

Numéro spécial
L'ÉLECTROCHIMIE

ISSN : 0151-9093

N° 1 Janvier-Février 1992

l'actualité chimique



Aluminium - Dunkerque
La nouvelle unité de Pechiney

éditée par
la Société Française de Chimie et la Société de Chimie Industrielle



BIENVENUE DANS LE MONDE DE LA CHIMIE DU XXI^{ème} SIECLE

 **RHÔNE-POULENC**

Le XXI^{ème} siècle sera chimiste ou ne sera pas. Telle est notre conviction profonde, car la chimie, à l'origine de l'univers comme de notre cadre de vie construira aussi le monde de demain.

Les industries innovatrices, spatiales, électroniques, biotechnologiques, agro-alimentaires, pharmaceutiques, seront encore plus efficaces grâce aux progrès de la chimie.

C'est aussi la chimie qui contribuera à préserver le patrimoine commun en développant des technologies propres, des nouveaux procédés d'élimination de déchets et de recyclage.

Hommes et Femmes de RHÔNE-POULENC engagent chaque jour leur responsabilité et leur compétence pour que cette chimie, maîtrisée, contribue à préserver une certaine planète bleue.

RHÔNE-POULENC CHIMIE

Secteur Spécialités Chimiques et Secteur Intermédiaires Organiques et minéraux
25, Quai Paul Doumer 92408 COURBEVOIE - Tél. : 47.68.12.34 - Fax : 47.68.14.55

L'électrochimie

- **Avant-propos en manière de plaider** 3
Christian Amatore
- **Mise au point sur l'activité et les réalisations électrochimiques en France et au plan international : électrochimie minérale préparative** 5
Didier Devilliers, Olivier Tillement, Michel Vogler
- **Les procédés d'électrosynthèse organique** 35
André Savall
- **Applications de l'électrochimie dans le traitement de surface des matériaux métalliques et le traitement des effluents industriels** 67
J.C. Catonné
- **Les générateurs électrochimiques** 87
Jean-François Fauvarque
- **Quelques applications récentes de la bioélectrochimie en France** 115
Maurice Comtat
- **Les procédés physiques antitartre : mythe ou réalité ?** 125
Robert Rosset

suite du sommaire p. 2

DIRECTEUR DE LA PUBLICATION

Jean-Baptiste Donnet

RÉDACTEUR, CHEF DES INFORMATIONS

Thérèse Chaudron

RELATIONS EXTÉRIEURES, PROMOTION ET PUBLICITÉ

Gérard Perreau

FABRICATION

Jacqueline Zundel

MEMBRES DU COMITÉ DE RÉDACTION

Jean-Baptiste Donnet
président de la SFC

Claude Jeanmart
secrétaire général de la SFC
Rhône-Poulenc

Gérard Perreau
secrétaire exécutif de la SFC

Jean-Claude Depezay
Paris V
(enseignement)

Jean-Paul Guetté
CNAM

André Picot
ICSN (Gif-sur-Yvette)
(sécurité)

Publication analysée par
Chemical Abstracts Service

ABONNEMENTS 1992

(6 numéros)

Membres de la SFC et de la SCI
Les membres des deux sociétés bénéficient d'un prix d'abonnement préférentiel de 420 F (TTC) à cette revue.

Non-membres

France 850 F (TTC)
Europe et autres pays 1 000 F
(envoi par avion + 280 F)
Chèques au nom de la SFC, CCP 7078-60 U
Paris

En vente uniquement au siège de la SFC

L'ACTUALITÉ CHIMIQUE

250, rue Saint-Jacques, 75005 Paris

Tél. : (1) 43.25.20.78.

Télécopie : (1) 43.25.87.63.



Livres	148
Informations générales	152
Petites annonces	2
Table des annonceurs	152

Photo couverture :

La nouvelle unité de production d'aluminium construite par Pechiney, près de Dunkerque, sur les communes de Gravelines-loon Plage, a produit ses premières plaques de métal début 1992.

PETITES ANNONCES

UNIVERSITÉ MCGILL CANADA

ÉTUDES SUPÉRIEURES EN CHIMIE

McGill est une université anglophone située au cœur de Montréal, ville dynamique et vibrante d'activité où il fait bon vivre. Les étudiants peuvent faire des études supérieures en chimie conduisant à l'obtention d'une M.Sc. ou d'un Ph.D. L'aide financière minimum garantie qu'il leur est possible d'obtenir se compare à celle offerte par les autres universités canadiennes. Le choix des domaines de recherche est vaste et comprend la chimie analytique, inorganique, organique, organométallique et physique, la chimie des polymères et des pâtes et papiers, la radiochimie, la chimie théorique, la biotechnologie et de nombreux autres domaines interdisciplinaires.

Les thèses peuvent être rédigées en anglais ou en français.

Les droits de scolarité que doivent payer les citoyens français sont identiques à ceux qui s'appliquent aux citoyens canadiens.

Pour tout complément d'information, veuillez vous adresser à :

Monsieur Bryan C. Sanctuary
Directeur des études supérieures
Département de chimie
Université McGill
801, rue Sherbrooke Ouest
Montréal (Québec) Canada
H3A 2K6
Télécopieur : 514-398-3797 :
Courrier électronique. BRYANSCOMC.LAN.
MCGILL.CA

CA7198

Avant-propos en manière de plaidoyer

Christian Amatore

Il est toujours assez surprenant, et cela serait même navrant si nous n'y étions pas habitués bon gré mal gré, de voir les notions associées au mot chimie dans l'imaginaire collectif. Aucune des nombreuses applications, retombées et utilisations de la chimie dans la vie quotidienne, ne semble pouvoir affecter l'image mésomère du chimiste, qui oscille selon les cas entre celle d'un doux rêveur environné de cornues colorées et fumantes et celle d'un pollueur inconscient. Que l'on compare l'image du chercheur chimiste dans une série télévisée - quand l'une d'entre elles ose inclure un chimiste dans son scénario - à celle qui est par exemple donnée d'un chercheur en médecine... Les raisons et les mécanismes conscients et inconscients qui ont pu façonner cette image de la chimie ont fait l'objet de nombreuses discussions et analyses. Il ne s'agit donc pas de proposer ici une nouvelle interprétation de ce phénomène, mais plutôt de se demander si une telle situation injuste ne se répète pas pour l'électrochimie, cette fois-ci à l'intérieur même de la chimie. De la même manière que seuls les chimistes semblent pouvoir comprendre la problématique de la chimie, il semble que seuls les électrochimistes comprennent celle de l'électrochimie. De la même manière que la très grande diversité de la chimie n'apparaît qu'aux seuls chimistes, celle de l'électrochimie ne semble visible qu'aux électrochimistes. De la même manière que la chimie ne constitue souvent pour les non-chimistes qu'une voie de passage nécessaire malheureusement incontournable, l'électrochimie est généralement perçue comme un mal nécessaire par le chimiste qui y a recours. Le parallèle entre les deux images, celle du chimiste dans l'inconscient collectif et celle de l'électrochimiste vis-à-vis du chimiste, ne s'arrête pas à ces quelques exemples volontairement caricaturaux.

Puisque les chimistes n'ont pas su, jusqu'à présent, modifier l'image de leur discipline, ce fascicule de *L'Actualité Chimique* n'a pas la prétention de vouloir les convaincre des nombreuses possibilités et applications de l'électrochimie. Et pourtant il correspond à une volonté de ses auteurs, nos collègues J.C. Catonné, M. Comtat, D. Devilliers, J.F. Fauvarque, R. Rosset, et A. Savall, aussi bien que de son initiateur, C. Bailleux,* ou de nous-même de démontrer, si besoin est, le dynamisme de notre discipline. Pour ce faire, nous avons choisi de nous limiter à la présentation d'un certain nombre d'applications industrielles développées à l'intérieur de l'Hexagone. Cette restriction n'est pas due au fait que nous considérons qu'il s'agisse là du critère absolu de valorisation pour une discipline, fut-elle chimique ; nous reviendrons d'ailleurs sur ce point dans la suite. Ce choix a

* Les différents chapitres constituant ce numéro n'ont pu être réalisés que grâce à la volonté et à l'aide financière de l'EDF, dans le cadre du soutien apporté à la chimie par sa Direction des Etudes et Recherche, sous l'impulsion de MM. A. Bastin et M. Orfeuil. La réalisation matérielle de ce travail n'a pu être menée à bien que grâce au concours actif de l'Institut d'Expertise de l'Ecole Normale Supérieure, en la personne de son Directeur M. W. Mercoureff et de ses membres MM. F. Dallemer, M. Kallala, R. Taieb et O. Tillement.

pour origine le fait que, à notre avis, ce type d'application constitue, pour une discipline, une démonstration non équivoque de sa réalité tant au plan du savoir faire que sur le plan économique.

Tous les aspects industriels de l'électrochimie, même en se restreignant à la France, ne peuvent pas être couverts par l'ensemble des articles qui suivent. En effet, nous avons voulu brosser un tableau assez large de la discipline, tout en veillant, autant que possible, à donner un état assez détaillé de chacun des domaines d'application retenus. Ces derniers incluent naturellement les domaines classiquement reconnus comme parties intégrantes de l'électrochimie industrielle : électrochimie minérale (D. Devilliers) et organique (A. Savall), traitements de surface, usinage électrochimique et traitements des effluents (J.C. Catonné), générateurs électrochimiques (J.F. Fauvarque). Nous avons voulu aussi y faire figurer deux autres domaines, qui pour n'en être pas moins typiquement électrochimiques, lui sont moins classiquement associés ; il s'agit d'une part des biocapteurs et des biotechnologies (M. Comtat), et d'autre part de la lutte contre l'entartrage (R. Rosset).

Compte tenu du thème choisi pour ce numéro, nous avons voulu principalement insister sur les aspects préparatifs et appliqués de l'électrochimie. Cela nous a conduit à laisser de côté ce qui est à notre avis l'un des secteurs très prometteurs de la discipline, tout au moins en ce qui concerne ses rapports avec le reste de la collectivité chimique. En effet nous sommes persuadés que les concepts et les techniques d'étude électrochimiques pourront contribuer de manière efficace à éclairer notre compréhension de la réactivité chimique, dès lors qu'ils auront pu diffuser à l'extérieur du champ propre de la discipline. Nous avons conscience que l'on puisse penser qu'il s'agisse là d'un propos, si ce n'est d'un vœu, purement "universitaire". Cependant, que l'on réfléchisse à ce que serait, par exemple, la synthèse organique d'aujourd'hui si elle ne disposait pas de la RMN. Il nous apparaît assez évident que la plupart des identifications de produits et d'intermédiaires de synthèse, et par là les synthèses elles-mêmes, seraient rendues extrêmement difficiles, voire impossibles, sans les informations structurales apportées par cette méthode. Cependant en prenant uniquement pour base un critère préparatif, cette méthode devrait avoir eu un faible impact en chimie de synthèse, aucune synthèse "RMNiste" n'ayant jamais vu le jour, tout au moins à notre connaissance... L'utilisation et le recours quotidien à cette méthode par les chercheurs de laboratoires de synthèse organique, c'est-à-dire a priori par des non-spécialistes de la RMN, constituent cependant des preuves irréfutables de l'utilité de cette technique pour résoudre une partie des problèmes rencontrés en synthèse. Peut-on alors faire un parallèle entre ce que la RMN, par exemple, a pu apporter au chimiste et ce que pourrait lui apporter l'électrochimie ? A notre avis il existe une très grande analogie entre les deux situations. Cette analogie n'est évidemment pas directe ; en effet si la RMN est un outil extrêmement puissant sur le plan structural, l'électrochimie est relativement peu performante dans ce domaine. En

revanche les techniques électrochimiques permettent d'accéder, souvent de manière relativement simple, à une information mécanistique très riche concernant la réactivité d'intermédiaires réactionnels, et ce dans des situations et des conditions analogues à celles rencontrées en chimie homogène "classique". Le développement récent des ultramicroélectrodes a en outre permis l'utilisation de ces techniques, originellement limitées aux milieux assez conducteurs (solvants polaires, force ionique élevée), dans les milieux très faiblement conducteurs (comme par exemple le toluène ou l'hexane) à force ionique très faible, fréquemment mis en jeu en chimie homogène. Deux réticences semblent malgré tout limiter la diffusion de ces techniques hors du cercle traditionnel des électrochimistes moléculaires. Elles ont toutes deux pour origine une mauvaise compréhension de la nature et du rôle de l'hétérogénéité introduite dans une solution par la présence d'une électrode. Cette hétérogénéité, qui se traduit par une structuration spatiale de la solution au voisinage de l'électrode (apparition d'un gradient de potentiel électrique et de gradients de concentrations), laisse généralement à penser que les données cinétiques "électrochimiques" ne valent que pour l'électrochimie. En fait il s'agit là d'un quiproquo évident. En effet, le champ électrique au voisinage d'une électrode n'existe que sur une distance de quelques dizaines d'angströms au delà de l'électrode. Il est donc analogue à celui pouvant exister au voisinage d'un ion en solution homogène, et ne peut affecter des processus chimiques qui ont lieu généralement à quelques microns, voire quelques dizaines de microns de la surface de l'électrode. Ces processus, aussi bien que les phénomènes de diffusion, entraînent par contre une structuration spatiale bien réelle des concentrations au voisinage de l'électrode. Mais cette dernière n'est en aucun cas spécifique à l'électrochimie, puisque de telles structurations spatiales existent bien évidemment à la surface de tout réactif hétérogène (poudre métallique, mélange biphasique...) utilisé en chimie. Bien plus, ces structurations existent aussi en chimie "homogène", dès lors que l'on considère des gammes de temps suffisamment faibles pour que se pose le problème du rôle de ces structurations de concentration sur la réactivité en électrochimie. En effet, bien que le mélange de deux solutions miscibles (par exemple un réactif liquide injecté dans une solution) semble quasiment instantané à notre échelle macroscopique, à l'échelle microscopique, qui est celle de la réaction chimique, la solution se comporte comme un ensemble de petits volumes microscopiques constitués par chacune des deux solutions ; les réactions chimiques se produisent alors nécessairement à l'interface entre ces micro-domaines, avec comme conséquence l'établissement de profils de concentration dans chacun des micro-domaines. En ce qui concerne le cas des intermédiaires à durée de vie plus longue (c'est à dire supérieure à la seconde), les réactions chimiques ne sont plus assez rapides pour avoir lieu dans les couches interfaciales et se déroulent donc dans le sein des solutions électrolysées en électrochimie, ou après homogénéisation microscopique des solutions en chimie "homogène". On comprendra donc aisément que, en contradiction avec une idée reçue assez fréquente, la nature interfaciale - malheureusement peut-être trop évidente ! - de l'électrochimie ne peut en aucun cas conférer une réactivité chimique particulière aux intermédiaires réactionnels étudiés.

Compte tenu de ce qui précède, on peut être amené à se demander pour quelle(s) raison(s) l'électrochimie n'est pas plus fréquemment utilisée en dehors des laboratoires d'électrochimie ? Nous pensons qu'il s'agit là d'une très bonne question. En effet si l'on revient sur la comparaison précédente avec la RMN, on conçoit aisément que la limite n'est pas liée à des problèmes instrumentaux, que ce soit sur le plan du coût des appareillages ou

sur celui de leur difficulté de mise en œuvre. Seuls des aspects théoriques seraient donc à prendre en considération. En effet, l'extraction d'informations cinétiques à partir de données électrochimiques semble nécessiter a priori plus d'expertise que le traitement de cinétiques homogènes. A notre avis, jusque vers les années quatre-vingts, cela constituait certainement une très importante limitation (même pour beaucoup d'électrochimistes !) dans la mesure où ces traitements nécessitaient à la fois des connaissances spécifiques et l'accès à des moyens de calculs importants pour l'époque. Depuis une dizaine d'années, cette difficulté est devenue un faux problème dans la mesure où le développement de l'informatique personnelle et l'apparition de logiciels conviviaux permettent à des utilisateurs "non-experts" d'extraire facilement la plupart des informations cinétiques contenues, par exemple, dans un voltammogramme. Cela place les utilisateurs non-spécialistes de l'électrochimie dans une situation tout à fait analogue à celle vécue par la plupart des utilisateurs de la RMN ou de la RPE. En effet, parmi tous les chimistes faisant appel chaque jour à l'une de ces deux techniques, combien seraient seulement capables d'énoncer clairement tous les principes qui régissent l'allure des spectres qu'ils utilisent - heureusement ! - malgré tout ?

Nous avons successivement envisagé trois raisons possibles - qu'il s'agisse de la spécificité apparente du système électrode-solution, des aspects instrumentaux ou enfin des difficultés d'interprétation - qui auraient pu expliquer a priori la faible diffusion des techniques électrochimiques à l'extérieur du champ propre de la discipline. Aucune d'entre elles n'est apparue pouvoir constituer un obstacle sérieux, voire même réel, à cette diffusion. Comme, sur la base de notre propre expérience, nous refusons de croire que la raison fondamentale - mais non avouée - de cet état de fait soit de nature plus scientifique, c'est à dire liée à un désintéret du reste de la collectivité pour les résultats apportés par la discipline, il faut bien rechercher une explication de toute autre nature. Une tentative d'explication, en forme de boutade, consisterait à admettre que les scientifiques pourraient avoir quelques fois un comportement très voisin de celui de leurs concitoyens non-scientifiques. Il faudrait alors considérer qu'ils puissent avoir quelques réticences à faire spontanément ce qu'ils n'ont pas appris à faire lors de leur apprentissage de scientifique, ou dont l'intérêt ne leur est pas démontré par leur entourage immédiat. On pourrait alors en déduire que puisque les méthodes et les concepts de l'électrochimie ne sont généralement enseignés qu'aux futurs électrochimistes - à l'exception des quelques bases dispensées aux futurs physico-chimistes -, il devrait être très difficile aux techniques électrochimiques d'espérer passer un jour la porte des laboratoires de synthèse ! Il en découlerait, par exemple, que le même chimiste organicien qui n'a pas hésité il y a quelques années à se plonger dans la chimie des composés organométalliques, pour améliorer ses synthèses, aurait très peu de chances de penser spontanément à inclure une étape électrochimique dans un schéma de synthèse. Il en résulterait que les seuls problèmes synthétiques que l'on viendrait confier à l'électrochimiste seraient ceux à propos desquels la "science reconnue" se serait révélée impuissante ; en quelque sorte on ferait appel à l'électrochimiste comme l'on peut faire appel à un rebouteux ou à la Vierge de Lourdes, selon ses convictions, lorsque la médecine officielle est impuissante. Naturellement, à l'exception d'un très faible nombre de cas - presque miraculeux - de rémission spontanée, on se verrait confirmé dans ses convictions que l'électrochimie est une curiosité, peut-être intéressante par certains de ses aspects folkloriques, mais certainement peu douée sur un plan synthétique. L'énormité de ces conclusions devrait nous conduire à douter de la vérité du postulat initial, quoique...

Mise au point sur l'activité et les réalisations électrochimiques en France et au plan international

Électrochimie minérale préparative

Didier Devilliers¹
avec la collaboration de
Olivier Tillement²
et **Michel Vogler**¹

I. INTRODUCTION GÉNÉRALE

Un processus électrolytique se caractérise par l'occurrence simultanée d'une réaction d'oxydation à l'anode et d'une réaction de réduction à la cathode.

L'extraction d'un métal à partir d'un minerai inclut toujours une étape de réduction, que l'on peut effectuer par voie électrochimique. Toutefois, pour des raisons économiques, on préfère le plus souvent avoir recours à un procédé chimique tel que la carbothemie, la métallothermie ou la silicothermie. Aussi, la préparation électrolytique se limite-t-elle à deux familles principales :

- les éléments très électropositifs : Al, Na, Li et Mg, dont l'obtention nécessite obligatoirement l'électrolyse d'un sel fondu ;
- d'autres métaux, obtenus par électrolyse en milieu aqueux, pour lesquels la méthode chimique pose des problèmes d'environnement ou ne permet pas d'obtenir le produit suffisamment pur (Cu, Zn).

La réaction anodique est mise à profit pour préparer les halogènes les plus électro-négatifs (chlore, fluor) et certains anions oxygénés (hypochlorite, chlorate, perchlorate,...).

La volonté de doter la réaction électrochimique d'une cinétique suffisamment rapide et de minimiser les chutes ohmiques, qui induisent des pertes d'énergie par effet Joule, justifie l'emploi de solutions électrolytiques très concentrées ou de sels fondus. La prévision des réactions nécessite la connaissance de données thermodynamiques et cinétiques. La sélectivité sera optimisée grâce au choix judicieux de l'électrolyte (caractérisé par son domaine d'électroactivité), du matériau d'électrode et du potentiel appliqué.

Une remarque intéressante concerne l'implantation des usines de production. La "grande électrochimie minérale préparative" du chlore-soude, du chlorate et de l'aluminium consomme beaucoup d'énergie électrique, ce qui implique que les usines en question doivent jouxter des centrales pouvant leur procurer l'électricité dont elles ont besoin : ceci justifie, par exemple, l'implantation d'usines de préparation de l'aluminium dans la vallée de la Maurienne (à proximité des centrales hydro-électriques) ou à Dunkerque (près de la centrale nucléaire de Gravelines).

Nous nous proposons, ci-après, de décrire un certain nombre de procédés utilisés en électrochimie minérale préparative. Certains d'entre eux, plus que centenaies, représentent des tonnages

considérables et consomment de grandes quantités d'énergie électrique. Nous détaillerons chacun de ces procédés, en illustrant nos propos par quelques données à caractère économique, par les tendances actuelles du marché et enfin par un récapitulatif des programmes de recherche en cours et des projets d'implantation de nouvelles unités de production.

D'autres procédés, qui ne concernent pour l'instant que de faibles tonnages ou qui ne sont encore qu'au stade pilote, seront également décrits. Nous avons focalisé l'étude sur les procédés utilisés en France, en précisant la part du marché qui revient à notre industrie nationale.

Nous avons classé les procédés industriels en deux parties, la première traitant de l'électrolyse en milieu aqueux et la seconde de l'électrolyse en milieu igné, c'est-à-dire en milieu de "sels fondus".

En marge des procédés préparatifs, l'électroraffinage a pour but de purifier les métaux. Le métal impur, constituant l'anode de l'électrolyseur, se dissout dans l'électrolyte et se redépose à la cathode tandis que les impuretés métalliques sont soit entraînées au fond de la cuve à l'état de "boues anodiques", soit dissoutes mais non redéposées. Un autre chapitre de cet ouvrage étant consacré à l'électroraffinage, nous n'aborderons ici que le cas du cuivre, qui fait partie intégrante du procédé de préparation de ce métal.

Afin de ne pas alourdir cet article, nous avons omis les détails de certains procédés ; le lecteur pourra consulter avec profit les ouvrages généraux cités à la fin de cette introduction, ou les références spécifiques énumérées à la fin des différents chapitres.

Cette mise au point bibliographique a pu être enrichie de données économiques récentes et d'illustrations grâce aux informations et aux documents fournis par de nombreuses sociétés françaises ou étrangères que nous tenons à remercier chaleureusement pour leur contribution :

- Atochem
- E.D.F.
- I.C.I. (U.K.)
- L'Air Liquide
- Rhône-Poulenc
- Sociétés du Groupe Pechiney : Aluminium Pechiney, Cezus, Compagnie Générale d'Electrolyse du Palais, Comurhex, Métaux Spéciaux
- Vieille-Montagne ; Métallurgie Hoboken-Overpelt

¹ Université Pierre et Marie Curie, Laboratoire d'Électrochimie, 4, Place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05.

² Institut d'Expertise de l'École Normale Supérieure, 45, rue d'Ulm, 75005 Paris.

Il nous a paru plus original d'inclure dans cet article des photographies de dispositifs industriels modernes plutôt que des schémas de fonctionnement de cellules qui figurent dans tous les ouvrages généraux traitant de génie électrochimique. D'autre part, nous avons regroupé dans un encadré hors-texte un paragraphe spécial consacré aux anodes de type DSA dont la mise au point, il y a une vingtaine d'années, a été à l'origine d'une véritable révolution en industrie électrochimique préparative. Quasi-toutes les cellules industrielles modernes d'électrolyse préparative en milieux aqueux en sont équipées.

Enfin, avant d'entrer dans le vif du sujet et de décrire les procédés un à un, il nous a paru pertinent de montrer au lecteur l'enjeu économique sous la forme d'un graphique (figure 1) qui indique, pour un certain nombre de procédés particuliers, l'énergie électrique consommée annuellement.

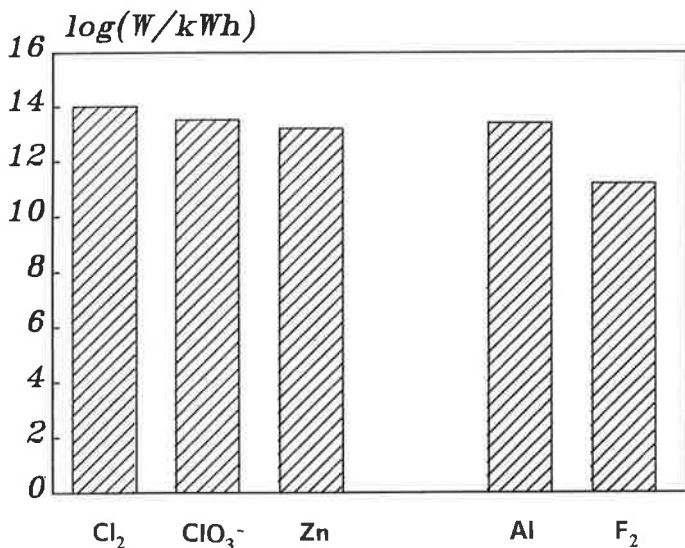


FIGURE 1. - Consommation d'énergie électrique pour cinq procédés industriels.

La figure 2 compare, pour ces mêmes procédés, la d.d.p. appliquée aux bornes des cellules industrielles, décomposée en ses différentes contributions :

- la tension thermodynamique,
- les surtensions anodique et cathodique (termes cinétiques),
- la chute ohmique, dans l'électrolyte, les amenées de courant et éventuellement le séparateur (membrane ou diaphragme).

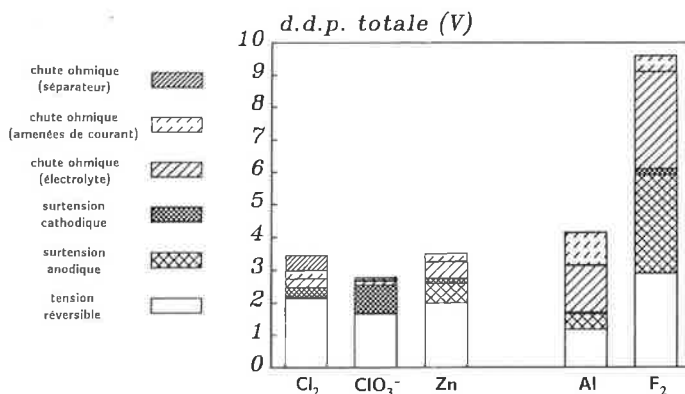


FIGURE 2. - Différence de potentiel totale aux bornes de différentes cellules industrielles (pour le chlore : procédé à diaphragme).

Enfin, la figure 3 illustre la part qui revient à l'énergie électrique dans le coût de production pour quatre procédés d'électrochimie industrielle préparative.

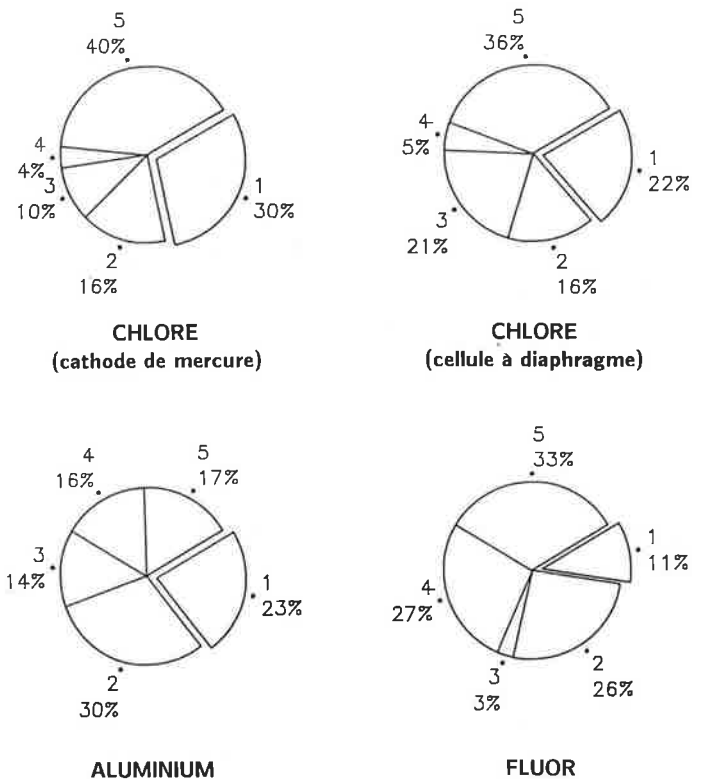


FIGURE 3. - Coûts de production du chlore, de l'aluminium et du fluor, réparti entre leurs diverses composantes :

- (1) Énergie électrique.
- (2) Matière première (Al₂O₃, HF ou NaCl).
- (3) Autres matériaux.
- (4) Main-d'œuvre ; maintenance.
- (5) Frais généraux ; amortissements.

Le lecteur se rendra compte, à l'examen de ces graphiques, de la grande disparité qui existe entre les procédés, tant en ce qui concerne l'énergie électrique consommée que la d.d.p. aux bornes des cellules. Les programmes de recherche en cours visent le plus souvent à réduire au maximum ces deux grandeurs.

Bibliographie générale

- Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5^e édition, VCH, Weinheim, 1985 → ... (en cours de parution).
- Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 3^e édition, Wiley, New York, 1978 → 1984.
- Techniques de l'Ingénieur, édition périodique, Paris.
- G. Milazzo, "Electrochimie", Tome 2 : "Applications industrielles", Dunod, Paris, 1969.
- F. Hine, "Electrode Processes and Electrochemical Engineering", Plenum Press, New York, 1985.
- E. Heitz et G. Kreysa, "Principles of Electrochemical Engineering", VCH, Weinheim, 1986.
- W. Büchner, R. Schliebs, G. Winter et K.H. Büchel, "Industrial Inorganic Chemistry", VCH, Weinheim, 1989.
- F. Hine, B.V. Tilak, J.M. Fenton et J.D. Lisius (eds.), "Performance of Electrodes for Industrial Electrochemical Processes", The Electrochemical Society, Pennington NJ, U.S.A., 1989.
- D. Pletcher et F.C. Walsh, "Industrial Electrochemistry" deuxième édition, Chapman and Hall, Londres, 1990.
- Association Amicale des Anciens de l'Electro-Chimie, "Mémoire de la Société d'Electro-Chimie", Editions Lyonnaises d'Art et d'Histoire, Lyon, 1991.

II. ÉLECTROCHIMIE PRÉPARATIVE EN MILIEU AQUEUX

II A Chlore-Soude

1. Introduction

La production de chlore et de soude par électrolyse de solutions aqueuses de chlorure de sodium est, avec celle de l'aluminium, une des plus importantes industries électrochimiques (consommation estimée à 10^{11} MWh par an). Son chiffre d'affaires place cette industrie électrochimique juste derrière l'industrie chimique de l'acide sulfurique ou de l'ammoniac.

Cette industrie centenaire est en pleine évolution depuis une vingtaine d'années. La volonté de changement résulte de considérations économiques (économies d'énergie) et de la pression exercée par l'opinion publique (lutte contre la pollution). Les progrès remarquables ont été rendus possibles grâce à l'innovation scientifique (nouveaux matériaux d'électrodes, membranes).

Actuellement, trois procédés sont couramment utilisés : les cellules à mercure (dont les plus modernes peuvent fonctionner sous 450 kA), à diaphragme ou à membrane. L'évolution qui se dessine actuellement est le remplacement des deux premiers procédés par le troisième.

L'organisation et le contrôle des cellules est hautement informatisé ; de plus, on favorise la production aux "heures creuses", pendant lesquelles l'énergie électrique est meilleur marché.

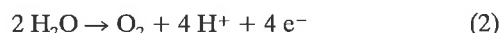
On ne développera pas, dans ce chapitre, la production de chlore par électrolyse de l'acide chlorhydrique. Nous dirons simplement que ce procédé ne concerne qu'une capacité d'environ 510 000 t par an et que les électrolyseurs Hoechst-Uhde sur le marché fonctionnent à 40 A/dm² sous une d.d.p. aux bornes de 1,90 V (potentiel réversible : 1,358 V) ; la consommation énergétique est de l'ordre de 1,4 à 1,5 kWh/kg de chlore produit. En France, Rhône-Poulenc est le seul groupe chimique qui exploite une unité d'électrolyse de HCl, dans l'usine de Lille (Nord), d'une capacité de 22 000 t de chlore par an. Le procédé électrochimique, qui remplace avantageusement les procédés chimiques utilisant la réaction de Deacon, permet à Rhône-Poulenc de valoriser le chlorure d'hydrogène qui constitue un sous-produit de la chaîne de fabrication du toluène di-isocyanate.

2. Données thermodynamiques et cinétiques

Quel que soit le matériau d'électrode, les ions chlorures sont oxydés à l'anode selon la réaction :

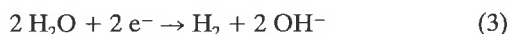


Elle entre en compétition avec la réaction de dégagement d'oxygène, thermodynamiquement plus favorable mais cinétiquement défavorisée :



Son potentiel d'équilibre dépend du pH ; il est égal à 0,99 V dans les conditions opératoires usuelles (pH de l'anolyte = 4). Les valeurs du potentiel d'équilibre données ci-dessus correspondent à des solutions de NaCl à 25 %, la pression de gaz étant une atmosphère et la température 298 K ; les coefficients d'activité sont pris égaux à l'unité.

Lorsque la cathode est en fer, la réaction correspond au dégagement d'hydrogène :



Son potentiel d'équilibre dépend également du pH ; il est égal à - 0,84 V dans les conditions opératoires usuelles (pH du catholyte = 14).

Il en résulte une tension thermodynamique pour une cellule à diaphragme ou une cellule à membrane équipée de cathodes en fer égale à 2,15 V.

Par contre, pour les cellules à cathode de mercure, la réaction cathodique correspond à la formation d'amalgame de sodium :



Il en résulte une tension thermodynamique plus élevée, égale à 3,16 V.

La cinétique électrochimique joue un rôle considérable dans le procédé chlore-soude. Le matériau anodique est un paramètre déterminant, choisi de telle façon que la surtension de dégagement de l'oxygène soit aussi élevée que possible, avec une surtension très faible correspondant au dégagement de chlore.

A titre d'illustration, nous donnons dans le *tableau I* les densités de courant d'échange j_0 et les pentes de Tafel pour ces deux réactions concurrentes effectuées sur plusieurs matériaux anodiques.

TABLEAU I. - Données cinétiques pour les réactions de dégagement d'oxygène ou de chlore.

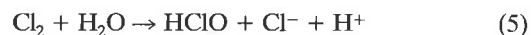
Réaction	Électrolyte	Électrode	j_0 (A/dm ²)	b (V)
$\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2$	H_2SO_4 1 M	Pt	10^{-7}	0,12
$2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2$	NaCl 5 M, pH= 1	Graphite	10^{-1}	0,14
$2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2$	HCl 1 M	Pt	10^{-1}	0,04
$2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2$	HCl 1 M	DSA	10^{-2}	0,03

Ces données numériques démontrent également l'intérêt de remplacer les anodes en graphite par des DSA, pour lesquelles les surtensions anodiques obtenues aux densités de courant très élevées restent faibles, compte tenu de la faible valeur de la pente de Tafel (0,03 V au lieu de 0,14 V pour le graphite).

Par ailleurs, dans les cellules à cathode de mercure, la formation d'amalgame de sodium n'est possible que parce que la cinétique de dégagement de l'hydrogène sur mercure ou amalgame de sodium est extrêmement lente ($j_0 = 10^{-9}$ A/dm² ; b = 0,12 V).

Les réactions électrochimiques correspondant à la formation d'un gaz diatomique possèdent généralement un mécanisme complexe, incluant des étapes multiples avec intermédiaires adsorbés. Pour ces réactions comportant des processus surfaciques, la surface réelle de l'électrode joue un rôle fondamental. Dans certains cas, les propriétés dites "catalytiques" de certaines électrodes ne sont dues en fait qu'à leur grande surface active.

Par ailleurs, dans le cas de l'électrolyse de solutions aqueuses de NaCl, des réactions secondaires compliquent le processus. En effet, le chlore réagit sur l'eau pour engendrer de l'acide hypochloreux selon :



Le chlore ne se dégage que si la couche d'électrolyte proche de l'anode est acide et saturée en chlore dissous.

Pour assurer la formation de chlore, il faut donc :

- soit empêcher les ions OH^- formés à la cathode d'atteindre le voisinage de l'anode, par une barrière physique qui interdit la diffusion (cellules à diaphragme) ou une membrane sélective qui bloque la migration (cellules à membrane) ;
- soit empêcher la formation d'ions OH^- à la cathode (cas des cellules à cathode de mercure).

3. Description du procédé

Ainsi qu'il a été dit plus haut, trois types de cellules sont actuellement utilisées par l'industrie du chlore-soude. Avant de passer en revue ces procédés, qui possèdent chacun leurs avantages et leurs inconvénients, nous évoquerons succinctement les modifications profondes intervenues quant au choix du matériau anodique au cours des vingt-cinq dernières années.

Les anodes de type "DSA"

Le sigle "DSA", qui signifie "Dimensionally Stable Anodes" est une marque déposée de la société Diamond Shamrock Technologies. Aujourd'hui, ce terme désigne une grande variété d'anodes recouvertes de revêtements résistants à la corrosion.

Les DSA utilisées pour l'électrolyse de solutions aqueuses sont basées sur l'invention de H.B. Beer en 1965 et ont été commercialisées avec un grand succès par de Nora et d'autres sociétés associées.

Une DSA est constituée par une structure de base en titane (ou un autre métal valve) recouverte d'un revêtement conducteur et chimiquement stable vis-à-vis de l'électrolyte et des produits de l'électrolyse. Elle est également stable du point de vue électrochimique, mécanique et thermique. En outre, le revêtement possède des propriétés électrocatalytiques induisant des surtensions très faibles.

Les revêtements comportent un catalyseur pour la réaction électrochimique à réaliser (métaux nobles ou leurs oxydes, céramiques), un stabilisateur pour assurer une bonne adhérence (oxydes de métaux valves : TiO_2 , ZrO_2 , Ta_2O_5 , Nb_2O_5), des agents dopants (notamment Co, Ni, Pb, Sn, Mn, à l'état de métaux, d'alliages ou d'oxydes). Ces derniers agissent comme promoteurs catalytiques pour la réaction électrochimique désirée, comme poison vis-à-vis des réactions non désirées et accroissent la conductivité électronique du revêtement. La préparation de ces revêtements comporte généralement l'application d'une solution contenant un ou plusieurs sels métalliques, suivie de la décomposition thermique de ces sels en présence d'oxygène afin de générer la couche d'oxyde recherchée.

Les DSA se sont imposées industriellement pour l'électrolyse des solutions de NaCl, en remplacement du graphite, dans les cellules de production de chlore, d'hypochlorite, de chlorate et de perchlorate. Depuis une vingtaine d'années, les DSA ont causé une véritable révolution permettant à une nouvelle génération de cellules monopolaires ou bipolaires de voir le jour. Par rapport aux cellules utilisées antérieurement, ces dernières possèdent un meilleur rendement énergétique, produisent des produits plus purs et à un meilleur coût. Par exemple, pour les cellules de production de chlore, la d.d.p. aux bornes des cellules a pu être diminuée de 30 % tout en augmentant la densité de courant de 50 %.

La protection cathodique est une nouvelle application potentiellement intéressante pour les DSA : réservoirs de stockage souterrains, plates-formes pétrolières en mer, pipelines, structures enterrées en acier ou en béton armé. Pour ces DSA particulières, ont été proposées, par exemple, des grilles en titane expansé recouvertes d'oxyde de ruthénium.

Les applications actuelles des anodes "DSA" sont les suivantes :

- électrolyse des solutions aqueuses de chlorure de sodium pour la préparation de chlore, soude, hypochlorite, chlorate et perchlorate ;
- électrometallurgie en milieu aqueux appliquée à la préparation de métaux tels que Ni, Co, Cu ;
- électroalvanisation ;
- électrodéposition (dépôts métalliques et cataphorèse) ;
- protection cathodique.

La société Sigr a développé des anodes de type "STA" (Sintered Titanium Anodes) constituées d'un substrat en titane, d'une couche intermédiaire conductrice en sous-oxyde de titane fritté TiO_{2-x} et d'un revêtement classique. La présence de cette couche intermédiaire confère aux électrodes une meilleure stabilité mécanique. Celles-ci trouvent des applications dans l'industrie préparative du chlore.

Des recherches ont été récemment entreprises sur les oxydes de titane Ti_4O_7/Ti_5O_9 (phases de Magnéli) dopés. Chimiquement stables vis-à-vis des fluorures en milieu acide, ces céramiques conductrices possèdent une résistivité comparable à celle du graphite ; on pense que de telles anodes apporteront des améliorations technologiques sensibles dans le futur.

L'industrie préparative du chlore a atteint un tel degré d'efficacité qu'il paraît improbable qu'un nouveau matériau d'électrode puisse encore améliorer le procédé de façon très significative ; par contre, on peut énumérer quelques applications potentielles :

- anodes pour la protection cathodique de pièces métalliques immergées ;
- préparations électrolytiques de métaux en milieu acide : Zn, Cu, Ni et les métaux précieux ;
- électrodialyse.

Bibliographie spécifique

- C. Cominellis et G.P. Vercesi, *J. Appl. Electrochem.*, **1991**, 21, 136.
 H.B. Beer, Brevets GB 1 147 442 (1965) et 1 195 871 (1967).
 H.B. Beer, *J. Electrochem. Soc.*, **1980**, 127, 303 C.
 S. Trasatti, Électrocatalyse - Électrodes modifiées, Journée d'Études, Gif-sur-Yvette, juin 1986, résumé p. 9.
 S. Trasatti (ed.) "Electrodes of Conductive Metallic Oxides", Elsevier, Amsterdam, **1980** (Part A) et **1981** (Part B).
 F. Brandmeir, H. Böder, G. Bewer et H. Herbst, *Chem. - Ing. - Techn.*, **1980**, 52, 443.

Autrefois, sur les anodes en carbone (graphite), la surtension correspondant au dégagement de chlore était voisine de 0,5 V. L'usure des électrodes (environ 2 à 3 kg de carbone par tonne de chlore produite) nécessitait leur remplacement périodique. Les anodes en titane recouvert de métal précieux (platine) proposées ultérieurement permettaient certes d'abaisser la surtension à 0,1 V mais le taux d'usure de ces électrodes coûteuses n'était pas négligeable : 0,2 à 0,4 g de platine par tonne de chlore. Actuellement, les anodes de type DSA supplantent leurs concurrentes (voir encadré). Très stables vis-à-vis de la corrosion, elles catalysent le dégagement de chlore (surtension < 0,05 V) et inhibent le dégagement d'oxygène. Ces électrodes possédant une longue durée de vie, le design des cellules a pu être complètement modifié puisque leur ouverture pour le remplacement d'anodes détériorées est un phénomène devenu rare.

La décomposition de la différence de potentiel aux bornes des cellules les plus modernes des différents types est présentée dans le tableau II.

TABLEAU II. - Décomposition de la différence de potentiel totale aux bornes de plusieurs types de cellules industrielles de production de chlore/soude (valeurs moyennes, en volts) :

- (1) Cellule à cathode de mercure et anodes DSA.
- (2) Cellule à diaphragme.
- (3) Cellule à membrane.
- (4) Cellule à membrane de type SPE (Solid Polymer Electrolyte).

	(1)	(2)	(3)	(4)
Tension thermodynamique	3,16	2,15	2,15	2,15
Surtension anodique	0,20	0,03	0,12	0,12
Surtension cathodique	0,05	0,30	0,05	0,05
Chute ohmique (électrolyte)	0,44	0,27	0,23	0,02
Chute ohmique (séparateur)	-	0,46	0,50	0,27
Chute ohmique (électrodes)	0,05	0,27	0,05	0,09
d.d.p. totale	3,90	3,48	3,05	2,65

3.1. Cellules à cathode de mercure

Cette technologie centenaire mise en œuvre pour produire industriellement du chlore et de la soude par électrolyse est actuellement progressivement abandonnée à cause des problèmes liés à la pollution par le mercure. Néanmoins, elle représente encore plus du tiers du parc des cellules en fonctionnement.

Typiquement, une cellule peut mesurer $15 \times 2 \times 0,3$ m. Une nappe de mercure occupe le fond de la cellule et joue le rôle de cathode. Parallèlement à cette dernière, on place, à environ 1 cm de distance, 250 anodes de type DSA de dimensions 30×30 cm, munies d'orifices facilitant le dégagement du chlore.

L'électrolyte est une solution de NaCl à 25-35 %, préalablement purifiée par précipitation des métaux du groupe II à l'état d'hydroxydes ou par passage sur une résine échangeuse d'ions. L'électrolyte est acidifié (pour éviter la formation d'hypochlorite) et chauffé à 60 °C avant son introduction dans la cellule. Son pH est toujours voisin de 4.

Le chlore se dégage aux anodes par le haut de la cellule ; la réaction cathodique correspond à la formation d'amalgame de sodium NaHg. Ce dernier est entraîné hors de la cellule par un dispositif de pompage, lavé pour ôter les traces de NaCl et intro-

duit dans un réacteur cylindrique rempli de sphères de graphite imprégnées par un métal de transition (Fe ou Ni) qui catalyse la décomposition de l'amalgame. Simultanément à l'amalgame (à environ 0,5 % en sodium), on introduit dans le réacteur la quantité d'eau pure nécessaire et suffisante pour obtenir de la soude à 50 %, selon la réaction qui s'écrit globalement :



On génère ainsi de l'hydrogène utilisable sur le site industriel ; le mercure est recyclé dans la cellule d'électrolyse.

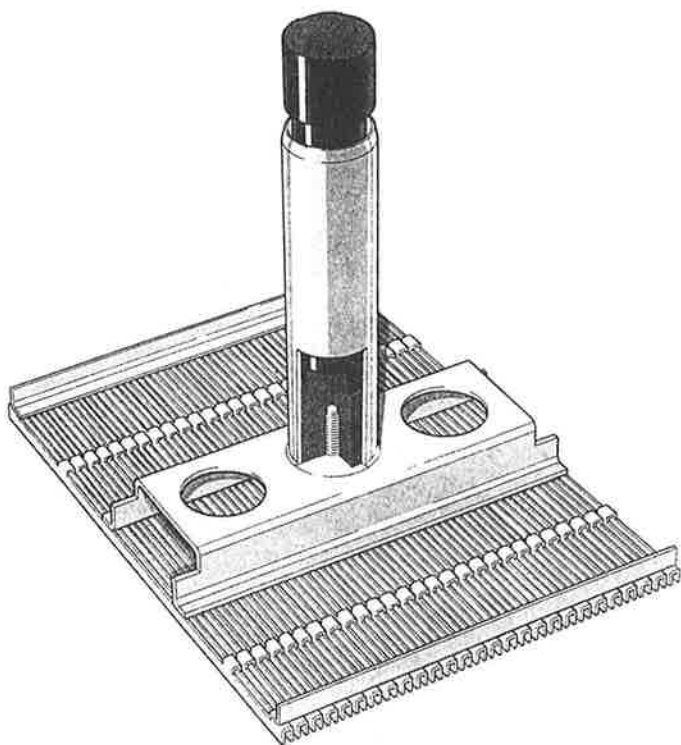
Les différentes cellules à cathode de mercure disponibles sur le marché (Uhde, de Nora, ...) possèdent des caractéristiques de fonctionnement voisines.

Dans une usine de production, on peut installer une centaine de cellules en série (environ 4,5 V aux bornes de chacune), de façon à utiliser les 480 V fournis par les redresseurs de courant. L'intensité varie entre 180 et 315 kA et la puissance électrique nécessaire est comprise entre 80 et 160 MW. Une telle usine produit environ 250 000 tonnes de chlore par an.

Les photos II A 1 et II A 2 représentent une salle d'électrolyse et le détail d'une anode dimensionnellement stable de la société I.C.I., utilisée dans les cellules à cathode de mercure I.C.I.



Photographie II A 1 : Salle d'électrolyse de Runcorn (U.K.) - Cellules à cathode de mercure pour la production de chlore/soude - Documentation I.C.I.



A METCOTE Channel Blade Anode.

Photographie II A 2 : Anode dimensionnellement stable Metcote I.C.I. de cellule à cathode de mercure pour la production de chlore/soude - Documentation I.C.I. (U.K.).

En 1974, la population japonaise fut sensibilisée au problème général de la pollution par le mercure (maladie de Minamata) et il fut décidé d'abandonner le procédé à cathode de mercure. La moitié des cellules fut convertie en cellules à diaphragme en 1976 ; le reste fut converti en cellules à membrane en 1986. Au cours de cette deuxième étape de la conversion, de nombreux électrolyseurs à diaphragme furent eux-mêmes remplacés par des électrolyseurs à membrane car ce procédé donne des produits plus purs et consomme moins d'énergie. Dans d'autres pays également, la prise en compte des problèmes d'environnement conduit au remplacement progressif des cellules à mercure.

3.2. Cellules à diaphragme

Ce procédé quasiment centenaire, simple et relativement économique, ne permet toutefois de produire que de la soude impure et peu concentrée.

Dans ce type de cellule, un diaphragme en amiante, parfois renforcé par des polymères, jouxte les cathodes en acier, éventuellement recouvertes d'un catalyseur (Ni) qui minimise la surtension de dégagement d'hydrogène. Ce dépôt catalytique n'a pas lieu d'être aussi performant que dans les cellules à membrane car, perpétuellement en contact avec des ions chlorures, il se détériore par corrosion. Afin d'améliorer le fonctionnement des électrolyseurs, Rhône-Poulenc a mis au point une cathode volumique originale.

La solution concentrée de NaCl est introduite dans le compartiment anodique. Le diaphragme constitue une barrière physique (matériau microporeux) qui autorise l'écoulement forcé de l'électrolyte du compartiment anodique vers le compartiment cathodique, gêne la diffusion des ions OH^- en sens inverse, mais ne peut empêcher leur migration sous l'action du champ électrique. Les ions Na^+ sont transportés de l'anolyte vers le catholyte par diffusion, convection et migration, mais des contre-ions Cl^- les accompagnent. Aussi, la soude soutirée du compartiment cathodique contient-elle une grande concentration de chlorure de sodium.

De plus, si la concentration des ions OH^- formés à la cathode dépasse 12 %, il existe un gradient de concentration en ions OH^- suffisant pour que la diffusion de ces ions du catholyte vers l'anolyte devienne significative. Il en résulte un accroissement du pH dans le compartiment anodique qui entraîne d'une part une perte de chlore par formation d'ions hypochlorites et, d'autre part, une diminution de la surtension du dégagement de l'oxygène qui se traduit par une plus forte contamination du chlore par ce gaz.

On ne produit donc par ce procédé que de la soude caustique diluée à 12 %, contenant de surcroît une forte quantité de chlorure de sodium. Certaines applications ne requièrent pas des spécifications sévères ; la soude diluée produite par ce procédé relativement économique peut alors être utilisée telle quelle. Par contre, pour de nombreuses applications, il est nécessaire de concentrer la solution de soude par évaporation de 80 % de l'eau qu'elle contient. Sa purification ultérieure est obtenue par refroidissement, qui entraîne la cristallisation partielle du NaCl dissous. Toutefois, ce procédé est gros consommateur d'énergie et les solutions commerciales "purifiées" (à 50 % de soude) contiennent encore environ 1,3 % de NaCl, seuil inacceptable pour de nombreuses applications compte tenu des problèmes de corrosion engendrés par les ions chlorures.

Par ailleurs, les diaphragmes induisent un terme de chute ohmique de l'ordre de 1 V qui augmente au cours du temps, à cause de la précipitation de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ et $\text{Mg}(\text{OH})_2$ dans les pores. La purification poussée de l'électrolyte avant son introduction dans la cellule vise à éviter au maximum ce phénomène. A cause des importantes chutes ohmiques, il n'est pas économiquement acceptable de travailler à une densité de courant supérieure à 20 A/dm². Enfin, les cellules doivent être conçues pour faciliter les démontages périodiques en vue du remplacement des diaphragmes dont la durée de vie n'excède pas quelques mois.

Dans la perspective de l'amélioration de ce procédé, trois voies sont actuellement explorées :

- préparation de diaphragmes à plus longue durée de vie (jusqu'à 2 ou 3 ans) en amiante, renforcés par l'addition de divers polymères ; ainsi, en France, Rhône-Poulenc ambitionne d'obtenir un nouveau type de diaphragme en PTFE mouillable, facile à mettre en œuvre ;
- mise au point de dépôts catalytiques performants sur les électrodes ;
- modification du design des cellules pour réduire la distance anode-cathode, et donc la chute ohmique.

Parmi les cellules à diaphragme actuellement sur le marché, on peut citer les cellules Diamond Shamrock, Hooker, PPG Industries, OxyTech. A titre d'exemple, la cellule MDC 55 de la société OxyTech Systems, de type monopolaire, présente une d.d.p. totale aux bornes de l'ordre de 3,4 V, pour une intensité débitée de 120 kA. Une telle cellule, dont les dimensions sont de 3 × 1,6 × 2 m, produit 3,5 tonnes de chlore par jour. La cathode est constituée d'une série de 17 grilles d'acier, recouvertes d'un diaphragme en amiante, disposées entre les 18 paires d'anodes DSA connectées en parallèle. La soude et l'hydrogène sont collectés par l'intérieur des éléments cathodiques.

Au contraire, la cellule V-1161 de la société PPG Industries, de type bipolaire, comporte onze unités élémentaires, ce qui porte la d.d.p. totale aux bornes à 34 V pour une intensité débitée de 72 kA. Possédant une capacité de production de 27 tonnes de chlore par jour, elle est en outre caractérisée par une plus grande accessibilité des pièces à changer (diaphragmes).

En conclusion, ce procédé d'électrolyse, relativement simple, ne convient pas lorsque les applications envisagées exigent des solutions de soude caustique de grande pureté.

3.3. Cellules à membrane

Ce procédé a vu le jour au début des années 70 grâce au développement par Du Pont de Nemours de la membrane Nafion (polymère perfluoré comportant des groupements sulfonates). Le nombre de cellules de ce type augmente sans cesse grâce à la

mise au point de membranes échangeuses de cations de plus en plus performantes. Celles-ci empêchent les flux d'électrolyte entre les compartiments et n'autorisent théoriquement que la migration des cations hydratés. En pratique, le nombre de transport associé aux ions Na^+ n'est pas rigoureusement égal à 1. La membrane doit posséder la plus grande sélectivité possible pour éviter le transport d'ions OH^- du catholyte vers l'anolyte (ce qui abaisserait le rendement faradique à cause de la formation d'hypochlorite et de la contamination du chlore par l'oxygène). La membrane doit également avoir une faible résistance électrique et présenter une grande stabilité chimique. Des polymères perfluorés comportant des motifs acides $-\text{SO}_3\text{H}$ ou $-\text{COOH}$ possèdent certaines des qualités requises. Les cations traversent ce type de membranes à travers des canaux contenant les sites acides.

Les membranes hydrophiles de type Nafion, comportant des motifs de type acide fort ($-\text{SO}_3\text{H}$), possèdent une conductivité élevée mais elles ne permettent pas de produire une soude à plus de 15 % ; en effet, si la soude est trop concentrée dans le compartiment cathodique, des ions OH^- arrivent à diffuser vers le compartiment anodique, ce qui abaisse le rendement faradique par formation d'oxygène et d'hypochlorite. Une légère acidification de l'anolyte atténue cet effet.

Par contre, les membranes comportant des motifs de type acide faible ($-\text{COOH}$), telles celles de la société Asahi Chemical, autorisent la production directe de soude concentrée à 30-40 % avec un rendement faradique correct ; elles présentent cependant le désavantage d'être plus résistives, surtout au contact d'un anolyte à faible pH car les groupements ($-\text{COO}^-$) se protonent. L'acidification de l'anolyte est donc déconseillée, ce qui engendre une certaine contamination du chlore produit par de l'oxygène.

La tendance actuelle consiste à fabriquer des membranes bicouches dont la face en contact avec l'anolyte est un polymère (d'environ 100 μm d'épaisseur) comportant des groupements acide fort et la face en contact avec le catholyte un polymère (de 10 μm d'épaisseur) comportant des groupements acide faible. On peut ainsi acidifier l'anolyte et produire à la fois du chlore pur et de la soude concentrée à 30-40 %. De plus, une certaine rugosité de la surface permet l'échappement plus facile des gaz produits, surtout dans l'optique des cellules à configuration "zero gap"

Toutefois, il convient de signaler que les membranes sophistiquées (donc coûteuses) nécessitent l'alimentation des cellules avec un électrolyte hautement purifié. D'une part, en effet, les sulfates et les ions métalliques du groupe II entraînent la forma-

tion de précipités au sein de la membrane ; d'autre part, les métaux lourds contribuent à accroître sa résistivité par complexation des groupes carboxylates.

Le compartiment anodique, alimenté en chlorure de sodium concentré (à 25 %), comporte le plus souvent une anode DSA sur laquelle les ions Cl^- s'oxydent en chlore. De façon concomitante, les ions Na^+ quittent ce compartiment par migration. On en soutire donc une solution de NaCl diluée.

Le compartiment cathodique, duquel on soutire une solution de soude, est alimenté en eau. L'absence d'ions Cl^- dans ce compartiment rend possible l'utilisation de cathodes performantes mais coûteuses à base de nickel (surtensions < 50 mV).

On opère couramment à des densités de courant de l'ordre de 25 à 40 A/dm², la d.d.p. aux bornes ne dépassant pas 3 V.

Une douzaine de sociétés (Hooker, Diamond, Asahi Chemical, Asahi Glass, I.C.I., Uhde, ...) proposent de telles cellules qui ne diffèrent que par quelques détails. On trouve à la fois des cellules monopolaires et des cellules bipolaires comportant de nombreuses unités juxtaposées.

A titre d'exemple, la cellule Asahi Chemical comporte des anodes de type DSA et des cathodes "activées" Asahi. Ces dernières sont produites par projection d'un catalyseur (oxyde de nickel) et d'un agent stabilisant sur un substrat conducteur poreux. La distance qui sépare les électrodes est voisine de 2 mm, pour minimiser la chute ohmique dans la solution. La membrane échangeuse de cations, d'épaisseur 0,1 à 0,2 mm, est maintenue en place en la plaquant contre l'une des électrodes (anode). Les anodes de type DSA sont choisies pour que la surtension de dégagement de l'oxygène soit élevée, et celle correspondant au dégagement de chlore faible. Leur surface perforée et rugueuse facilite le mouvement de l'électrolyte et l'évacuation des gaz au voisinage de la membrane. Une faible quantité de HCl doit être injectée dans l'anolyte pour maintenir son pH entre 2 et 2,5 et neutraliser les ions OH^- qui arrivent à traverser la membrane. Le chlore ainsi produit ne contient pas plus de 0,5 % d'oxygène. En 1989, le procédé Asahi concevait une capacité installée de 1,7 Mt NaOH/an dans le monde entier.

La photo II A 3 représente une salle d'électrolyse équipée de cellules à membrane I.C.I. type FM21, utilisées pour la production de potasse. Des cellules semblables servent à la production de soude.



Photographie II A 3 : Salle d'électrolyse de Runcorn (UK) - Cellules à membrane I.C.I. type FM21 pour la production de chlore/potasse - Documentation I.C.I.

La tendance actuelle est la mise au point de cellules à "gap zéro" où les deux électrodes jouxtent les deux côtés opposés de la membrane. La société Oronzio de Nora Technologies a mis au point des électrodes nouvelles en plaquant une couche conductrice, catalytique vis-à-vis de la réaction cathodique, sur une membrane de type polymère électrolyte solide. Ces électrodes, appelées SPÉ ou M&E (Solid Polymer Electrolyte ou Membrane Bonded Electrode) induiront vraisemblablement une avancée technologique significative dans les années 1990, en réduisant la d.d.p. aux bornes des cellules à 2,70 V.

Une autre voie intéressante de recherche consisterait à mettre au point des nouvelles cellules à membrane dans lesquelles les cathodes poreuses seraient le siège de la réaction de réduction de l'oxygène de l'air :



La tension thermodynamique de la cellule serait alors égale à 0,92 V. Des électrodes catalytiques sont en cours d'étude (platine dispersé sur carbone). Toutefois, on pense actuellement que les complications qui résulteraient de l'adoption de ce procédé modifié sont trop importantes pour justifier des investissements massifs.

4. Production - Coût - Utilisations

Le chlore trouve sa principale utilisation (80 à 90 % selon les pays) en synthèse organique : préparation du chlorure de vinyle, monomère du polychlorure de vinyle (PVC), de nombreux solvants chlorés (CH_2Cl_2 , CHCl_3 , CCl_4 , $\text{Cl}_2\text{C}=\text{CHCl}$, $\text{CH}_3\text{-CCl}_3$) et d'autres composés tels que : herbicides, insecticides, etc. L'industrie de la pâte à papier utilise de moins en moins le chlore comme agent de blanchiment. Le traitement des eaux ne représente que de faibles tonnages.

L'hydroxyde de sodium (soude caustique) trouve ses plus gros débouchés en synthèse organique (30 %) et inorganique (notamment préparation de l'alumine), dans l'industrie du papier (25 %) et dans l'industrie des savons et détergents.

Habituellement, les besoins en chlore et soude s'équilibrent mais, selon la conjoncture et le pays, la demande est plus importante pour l'un ou l'autre de ces deux produits chimiques. Il est prévu que, dans les prochaines années, la demande mondiale en chlore fléchisse notablement à cause des problèmes d'environnement liés à l'utilisation de ce gaz et de la proscription de produits tels que le DDT ou les CFC. Pour le blanchiment de la pâte à papier, le chlorate de sodium tend à remplacer le chlore.

De nos jours, on installe des unités de production de soude par voie chimique pour rééquilibrer le marché. Par exemple, Atochem North America et Texas-Gulf, filiales du groupe Elf-Aquitaine, vont construire dans le Wyoming (USA) une unité de 100 000 t/an de soude caustique, préparée à partir de carbonate.

L'hydrogène qui se dégage du compartiment cathodique constitue un sous-produit valorisable sur le site en tant que combustible ou que réactif chimique (hydrogénation de molécules organiques, synthèse de l'ammoniac, ...).

La capacité mondiale de production de chlore, difficile à évaluer précisément faute de données fiables concernant les pays à économie planifiée, avoisinait 32 millions de tonnes en 1988, dont 30 % aux USA, 30 % en Europe et 10 % au Japon. La production française était égale à 1 250 000 t en 1982. La taille des unités de production est très variable. On trouve de grosses unités (jusqu'à 500 000 tonnes de chlore par an) intégrées dans des sites industriels, des unités de taille moyenne peu éloignées des utilisateurs (pour éviter les problèmes liés au transport et au stockage de grandes quantités de chlore liquide) et, enfin, des unités de taille réduite disséminées en divers endroits, pour des applications très ponctuelles.

Une installation industrielle est d'autant plus économique que davantage de cellules fonctionnant à fort ampérage sont montées en série.

La plus grosse unité de production au monde, implantée aux USA (Point Comfort, Texas ; Société Formosa Plastics) devrait

être opérationnelle en 1992 et posséder une capacité de 622 000 tonnes par an. Les électrolyseurs à membrane ont été fournis par la société japonaise Chlorine Engineers. Par ailleurs, Hoechst-Uhde (R.F.A.) a acquis, au cours des dernières années, 50 % du marché de l'installation des usines de préparation de chlore par le procédé des cellules à membrane.

Actuellement, l'activité chlore-soude de la société française Atochem est concentrée sur quatre sites et représente les capacités suivantes (exprimées en kt de chlore par an) :

- Jarrie (Isère) : cellules à cathode de mercure, 150 kt,
- Saint Auban (Alpes-de-Haute-Provence) : cellules à cathode de mercure, 180 kt,
- Lavera (Bouches-du-Rhône) : cellules à diaphragme et à cathode de mercure, 320 kt,
- Fos (Bouches-du-Rhône) : cellules à diaphragme, 150 kt. Une nouvelle unité de production de 120 kt, par le procédé à membrane, devrait être opérationnelle courant 1992.

En France également, la société Rhône-Poulenc exploite une unité chlore/soude basée sur la technologie à diaphragme, à l'usine du Pont-de-Claix (Isère). Sa capacité est de 230 000 t de chlore par an. Trois types de cellules y sont en service : Hooker S3B (34 kA), Hooker H4 (150 kA) et enfin des cellules type 82 (120 kA) développées par Rhône-Poulenc. L'énergie électrique nécessaire est de 50 millions de kWh par mois. Les performances énergétiques de ces électrolyseurs se situent parmi les meilleures du monde et font que le procédé diaphragme Rhône-Poulenc est toujours très rentable, comparé au procédé à membrane.

Le coût du chlore et de la soude (2 à 3 F/kg) dépend de nombreux facteurs :

- acquisition et entretien des cellules, notamment remplacement d'électrodes, membranes, diaphragmes usagés ;
- purification préalable des solutions de NaCl avant électrolyse ;
- purification et concentration éventuelles des solutions de soude produites ;
- traitement des effluents ;
- coût de l'énergie électrique (jusqu'à 40 % du coût total) ; pour toutes les cellules, la chute ohmique représente une perte énergétique d'autant plus importante que la densité de courant est élevée. La consommation énergétique minimale correspond à l'emploi des cellules à membrane modernes ; avec les plus performantes du marché, la d.d.p. appliquée aux bornes atteint 2,7 V et la consommation énergétique 2,2 kWh par kg de chlore.

Le coût global tenant compte de tous les facteurs précités est du même ordre de grandeur pour les trois procédés, ce qui explique que ces derniers soient encore en concurrence à l'heure actuelle lorsqu'il s'agit d'implanter un nouveau site de production. Une forte augmentation du prix de l'énergie électrique dans un pays donné peut avoir des conséquences sur le choix d'un type particulier de cellule et sur les conditions de l'électrolyse. Comme habituellement le facteur économique ne joue pas le rôle prépondérant, le choix pourra découler de considérations politiques ; c'est ainsi, par exemple, qu'au Japon la crainte de la pollution par le mercure a suffi pour éliminer toutes les cellules à mercure.

Aux USA, la tendance est aussi de remplacer ces cuves ; en Europe, par contre, on a longtemps préféré contrôler sévèrement les effluents plutôt que de remplacer ces cellules qui sont toujours majoritaires, notamment en Grande-Bretagne. La conversion du parc, progressive, ne concerne que les cellules détériorées.

Le choix entre l'installation de tel ou tel type de cellule peut aussi dépendre de la demande du marché : une demande soutenue en soude diluée bon marché, pouvant éventuellement contenir des ions chlorures (par exemple pour la neutralisation d'effluents acides), favorise l'implantation de cellules à diaphragme.

On pense que, à moyen terme, les cellules à membranes seront majoritaires sur le parc mondial. On ne s'attend pas, dans l'immédiat, à une modification radicale du procédé chlore-soude. Des progrès technologiques permettront sans doute de réduire

encore de quelques dizaines de millivolts la d.d.p. aux bornes des cellules. La seule modification révolutionnaire pourrait concerner l'introduction, dans des cellules à membrane, de cathodes alimentées en air sur lesquelles s'opérerait la réduction de l'oxygène. Mais ceci ne concerne pas l'avenir immédiat.

5. Production de potasse

La production de potasse caustique peut être réalisée par l'un quelconque des procédés décrits ci-dessus pour produire la soude. Compte tenu du coût de la matière première (KCl raffiné), le coût élevé de la potasse la destine à des usages spécifiques (préparation de carbonate de potassium destiné à l'industrie du verre, fertilisants...). La production mondiale de potasse est environ quarante fois plus faible que celle de soude.

En France, Rhône-Poulenc exploite une unité chlore/potasse de technologie à mercure, dont la capacité est égale à 66 000 t Cl₂/an, à l'usine de Thann (Haut-Rhin). Des cellules à membrane I.C.I. du type FM21 sont représentées sur la *photo II A 3*.

Bibliographie spécifique

- M.O. Coulter (ed.), "Modern Chlor-Alkali Technology", Vol. 1, Ellis Horwood, Chichester, 1980.
 C. Jackson (ed.), idem, Vol. 2, 1983.
 K. Wall (ed.), idem, Vol. 3, 1986.
 J. Sarrazin et A. Tallec, *Bull. Union des Physiciens*, 1987, 698, 1101.

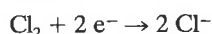
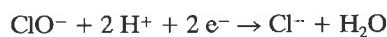
II B Hypochlorite - Chlorate - Perchlorate

1. Hypochlorite de sodium

1.1. Introduction

La purification de l'eau nécessite la préparation d'oxydants tels que le peroxyde d'hydrogène (eau oxygénée), l'ozone, le chlore et l'hypochlorite de sodium. Pour de nombreuses autres applications, on peut employer indifféremment du chlore ou des hypochlorites. Depuis une vingtaine d'années, les besoins en ces derniers augmentent car ils possèdent un pouvoir oxydant comparable à celui du chlore, tout en évitant les dangers liés à la manipulation de ce gaz.

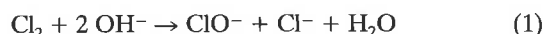
A l'acide hypochloreux HClO, trop instable, on préfère l'hypochlorite de calcium Ca(OCl)₂, solide préparé par action du chlore sur la chaux, et surtout l'hypochlorite de sodium en solution aqueuse. Une telle solution d'hypochlorite possède le même pouvoir oxydant qu'une solution de concentration identique en chlore car les deux réactions rédox suivantes mettent en jeu le même nombre d'électrons :



On exprime le pouvoir oxydant d'un litre de solution d'hypochlorite par la masse de chlore élémentaire équivalente (en g/l), ou par le volume de chlore équivalent mesuré dans les conditions normales de température et de pression (degré chlorométrique français ; par exemple, le titre d'une solution molaire en NaClO est 22,4^D). La concentration maximale peut atteindre 170 à 220 g/l.

On ne doit pas oublier que NaClO est un sous-produit de l'industrie du chlore-soude : les gaz résultant de la déchloration des solutions de NaCl à la sortie des cuves d'électrolyse contiennent

une faible concentration en chlore ; leur traitement par de la soude génère ainsi de l'hypochlorite selon la réaction de dismutation :



Nous traiterons ci-dessous du procédé de production directe d'hypochlorite de sodium par électrolyse de solutions de chlorure de sodium. De nombreuses unités de production électrochimique, souvent de petite taille, fonctionnent actuellement sur les sites d'utilisation, supprimant ainsi les problèmes liés au transport et au stockage.

1.2. Réactions aux électrodes

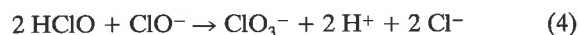
Ainsi qu'il a été précisé dans le paragraphe consacré au procédé chlore-soude, l'électrolyse du chlorure de sodium conduit généralement à un dégagement anodique de chlore. Toutefois, en jouant sur les conditions opératoires, d'autres produits peuvent être obtenus. Dans l'électrolyseur, le chlore se dismute en Cl⁻ et HClO, l'acide hypochloreux étant lui-même partiellement dissocié :



Lorsque le pH au voisinage de l'anode atteint 2 à 3, la formation d'hypochlorite cesse et le chlore se dégage ; cependant, dans une cellule sans séparateur, si on brasse vigoureusement l'électrolyte pour que les ions OH⁻ formés à la cathode viennent neutraliser la couche d'électrolyte proche de l'anode, le chlore ne se dégage pas et ClO⁻ constitue le produit majoritaire.

Le rendement faradique peut être abaissé, suite à l'intervention de plusieurs réactions parasites : réduction de ClO⁻ en Cl⁻ à la cathode et oxydation de ClO⁻ en ClO₃⁻ à l'anode. La cinétique de ces deux réactions étant contrôlée par le transfert de masse, le taux de décomposition des ions ClO⁻ augmente avec leur concentration, et avec la température et la vitesse d'écoulement de l'électrolyte. Par exemple, à 25 °C, le rendement faradique chute de 0,85 à 0,40 lorsque la teneur en chlore de la solution produite passe de 1 à 10 g/l. En conséquence, le procédé industriel se limite à la production de solutions d'hypochlorite diluées, de teneur en chlore inférieure à 10 g/l.

Le dégagement d'oxygène à l'anode, qui abaisse également le rendement faradique, ne devient notable que pour des solutions très diluées ou très froides de chlorure de sodium (eau de mer) ; la formation de chlorate, par amphotérisation selon la réaction (4), est évitée en maintenant la température inférieure à 40 °C et le pH supérieur à 7.



1.3. Description du procédé

De nombreuses sociétés proposent sur le marché des cellules pour la production d'hypochlorite de sodium : des cellules tubulaires de dimensions réduites ou des cellules parallélépipédiques destinées à une production plus importante. Certaines, adaptées à l'électrolyse de l'eau de mer (solution de NaCl contenant 15 à 30 g/l), ne produisent que des solutions diluées (1 à 3 g de "chlore"/l). Des solutions plus concentrées (8 à 10 g de "chlore"/l) s'obtiennent par électrolyse de saumures (30 g/l en NaCl) ; le rendement faradique est alors inférieur à 0,65.

La consommation énergétique diffère notablement pour ces deux types de cellules : 3,3 à 4,1 kWh/kg de "chlore" et 4,5 à 5 kWh/kg, respectivement.

Parmi les opérations courantes de maintenance, nous citerons le remplacement des anodes usagées et le décapage à l'acide chlorhydrique des dépôts d'hydroxyde de magnésium et de calcium qui se forment sur les cathodes des cellules alimentées en eau de mer.

Les cellules peuvent comporter des anodes en graphite, Pb/PbO₂, titane platiné ou des DSA, et des cathodes en acier, nickel ou titane.

1.4. Coût - Production - Utilisations

L'utilisation de solutions aqueuses d'hypochlorite de sodium (eau de Javel) présente moins de danger que celle du chlore gazeux ou liquide. Des solutions contenant de 0,01 à 1 % de ClO^- (en poids) suffisent pour les applications suivantes : stérilisation de l'eau pour l'industrie alimentaire ou pour les piscines, traitement des eaux usées, traitement de l'eau de mer destinée à certaines installations industrielles côtières dont les centrales nucléaires (afin d'éviter la prolifération des algues et des coquillages dans les canalisations), oxydation des ions cyanures dans certains effluents industriels.

L'industrie textile et l'industrie de la pâte à papier utilisent des solutions concentrées d'hypochlorite en tant qu'agent de blanchiment ; cet usage est toutefois en régression au profit de l'oxyde de chlore Cl_2O , préparé à partir du chlorate.

Les plus importantes unités de production d'hypochlorite par électrolyse de l'eau de mer (la moitié du marché) sont implantées au Moyen-Orient : Koweït (60 t/jour) et Arabie Saoudite (48 t/jour), et s'insèrent dans des usines de dessalement (contrôle de la prolifération des algues dans les canalisations, désodorisation de l'eau dessalée).

La production mondiale était estimée à 280 000 tonnes en 1984 ; le coût de production dépend considérablement de la capacité de l'installation. De surcroît, les facteurs sécurité et commodité d'utilisation entrent souvent en ligne de compte.

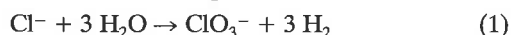
En France, six sociétés fabriquent de l'eau de Javel ; la consommation totale représente 350 millions de litres à 12^D. On peut aussi dire que, chaque jour ouvré, on utilise une quantité d'eau de Javel équivalente à un million de berlingots à 48^D.

2. Chlorate de sodium

La préparation de chlorate de sodium à partir du chlorure figure aujourd'hui parmi les plus importants procédés d'électrochimie industrielle préparative.

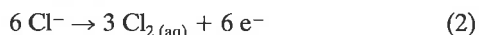
2.1. Réactions aux électrodes

La réaction globale dans la cellule, qui s'écrit :

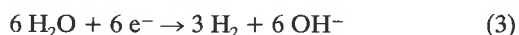


nécessite donc, en principe, 6 faradays par mole de chlorate. Le potentiel réversible associé est égal à 1,67 V. Le mécanisme complet, qui comporte de nombreuses étapes, a pendant de nombreuses années fait l'objet de controverses.

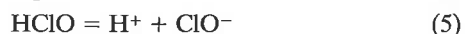
La première étape, électrochimique, consiste à oxyder les ions chlorures en chlore à l'anode :



De façon concomitante, l'eau se réduit à la cathode :

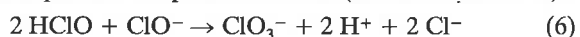


Dans la cellule sans séparateur, comme dans le procédé de préparation de l'hypochlorite (voir paragraphe précédent), le chlore formé ne se dégage pas :



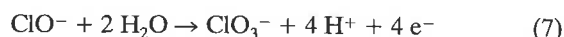
Les ions chlorates peuvent ensuite être engendrés selon deux chemins réactionnels distincts :

- la réaction de dismutation de l'hypochlorite en phase homogène (6), favorisée par une température élevée (de l'ordre de 80 °C) :



Le maintien rigoureux du pH à une valeur comprise entre 6,1 et 6,6 est nécessaire : en effet, la réaction de dismutation du chlore n'est quantitative que si le pH est égal ou supérieur à 6, alors que la dismutation de l'hypochlorite demande un pH inférieur à 7.

- la réaction électrochimique d'oxydation des ions ClO^- en ClO_3^- :



La même production de chlorate effectuée selon le deuxième processus (7) demande donc de l'énergie électrique supplémentaire. Industriellement, grâce à une circulation de l'électrolyte, les ions hypochlorites sont entraînés hors de l'espace entre les électrodes, éventuellement dans un réservoir annexe de grandes dimensions pour favoriser la réaction en phase homogène (6).

Par ailleurs, afin d'assurer un rendement faradique maximum, un certain nombre de réactions parasites, notamment les réactions de réduction des ions ClO^- et ClO_3^- à la cathode, doivent être évitées. Pour ce faire, on ajoute du bichromate de sodium dans l'électrolyte (1 à 5 g/l) ; il se forme alors, en effet, un film poreux d'hydroxyde de chrome qui empêche la diffusion des anions ClO^- et ClO_3^- vers la surface de la cathode. La légère augmentation de la d.d.p. qui en résulte, à cause du comportement ohmique du film, est largement compensée par le gain en rendement faradique.

2.2. Description du procédé

Les progrès technologiques les plus significatifs réalisés ces dernières années concernent : la mise au point de cellules dans lesquelles la conversion de l'hypochlorite en chlorate a lieu dans un réacteur chimique extérieur, la réinjection de l'hydrogène produit cathodiquement pour brasser l'électrolyte, et enfin l'utilisation d'anodes de type DSA.

Les cathodes sont le plus souvent en acier ; les anodes en graphite se corrodent (perte de 4 à 8 kg de carbone par tonne de chlorate produite) et ont été remplacées par le titane platiné, les DSA (ou les STA) dans toutes les cellules modernes. Généralement, la distance qui sépare les électrodes ne dépasse pas 3 à 5 mm.

A titre d'exemple, la cellule Atochem, de type monopolaire, possède des cathodes en acier spécial et des anodes de type DSA. La cellule électrochimique proprement dite et le réacteur chimique où s'opère la conversion de l'hypochlorite sont combinés dans une même unité. La d.d.p. aux bornes de cette cellule est comprise entre 2,92 et 3,10 V pour des densités de courant voisines de 15 à 25 A/dm² (I = 30 à 75 kA) ; le rendement faradique est voisin de 0,96 et la consommation énergétique est comprise entre 4,6 et 4,9 kWh/kg.

L'électrolyte, purifié avant son introduction, circule rapidement (1 m/s) dans la cellule jusqu'à ce que la concentration en chlorate atteigne au maximum 625 g/l. Sa température est de 70 à 80 °C. Le réajustement permanent du pH est réalisé par l'injection de petites quantités d'acide chlorhydrique. Le chlorate de sodium est ensuite récupéré par cristallisation hors de la cellule, après refroidissement ou évaporation.

Pour la cellule LCD Mk-II de la société Occidental Chemical Corp., l'électrolyte circule à l'intérieur de la cellule. La décomposition de la d.d.p. aux bornes, égale à 2,75 V, est présentée dans le tableau III.

TABLEAU III. - Décomposition de la différence de potentiel totale aux bornes d'une cellule industrielle de production de chlorate, type LCD Mk-II, I = 100 kA.

Tension thermodynamique	1,67
Surtension anodique	0,03
Surtension cathodique	0,84
Chute ohmique (électrolyte)	0,13
Chute ohmique (électrodes)	0,08
d.d.p. totale	2,75 V

2.3. Production - Utilisations

De plus en plus demandé dans l'industrie papetière et dans l'industrie textile pour la préparation du dioxyde de chlore, en remplacement du chlore ou de l'hypochlorite (agents de blanchiment), le chlorate de sodium est aussi un herbicide bon marché mais peu sélectif. Les unités de production, dont la capacité est souvent de 5 000 à 20 000 tonnes par an, sont généralement localisées à proximité des usines de traitement du bois pour la fabrication du papier et/ou à côté des centrales hydro-électriques. Elles sont particulièrement nombreuses en Scandinavie, au Japon et surtout au Canada et aux USA.

Le chlorate de sodium constitue la matière première nécessaire à la production des perchlorates (voir paragraphe suivant) et des autres chlorates, dont le plus important est le chlorate de potassium. Faiblement hygroscopique, ce dernier entre dans la préparation des allumettes, explosifs, feux d'artifice,...

La capacité mondiale de production du chlorate de sodium a atteint, en 1989, près de 7 millions de tonnes, dont 335 000 tonnes aux USA et 450 000 tonnes au Canada. Ce dernier pays a décidé de porter sa capacité de production à 960 000 tonnes, pour répondre à la demande croissante (+ 5 à 10 % par an).

En France, la société Atochem met en œuvre son propre procédé sur les sites de Jarrie (Isère) et de Prémont (Savoie). Atochem va conforter son rang de numéro un européen en doublant sa capacité de production sur le site de Jarrie. Actuellement égale à 45 kt/an, celle-ci sera portée à 75 kt au printemps 1992 et à 90 kt ultérieurement, afin de répondre à la demande croissante. On notera que Atochem est le premier producteur mondial de chlorite de sodium NaClO_2 , préparé par voie chimique à partir du chlorate, et utilisé pour le blanchiment des textiles et le traitement des eaux.

3. Perchlorate de sodium

Le procédé habituel de préparation consiste à oxyder électrochimiquement une solution de chlorate de sodium, et à convertir le sel de sodium obtenu en le faisant réagir sur KCl , NH_4Cl ou HCl pour produire KClO_4 , NH_4ClO_4 et HClO_4 .

Un procédé direct de préparation de solutions concentrées d'acide perchlorique par oxydation du chlore dissous dans de l'acide perchlorique dilué a été proposé ; cependant, la production des perchlorates par conversion de NaClO_4 est particulièrement commode, compte tenu de leur faible solubilité dans l'eau.

La réaction anodique d'oxydation du chlorate en perchlorate s'écrit :



Le potentiel standard associé à ce couple rédox ($E^\circ = 1,19 \text{ V}$) est très voisin de celui correspondant à l'oxydation de l'eau ($E^\circ = 1,23 \text{ V}$). L'optimisation du procédé industriel dépend considérablement du choix du matériau anodique.

La cellule, sans séparateur, comporte des cathodes en acier, nickel ou bronze, et des anodes en platine poli ou en Pb/PbO_2 . Le rendement faradique, compris entre 0,95 et 0,97 chute à 0,85 lorsque des anodes Pb/PbO_2 sont employées. L'ajout de bichromate de sodium dans l'électrolyte évite la réduction des ions ClO_3^- et ClO_4^- , grâce à la formation d'un film passivant qui empêche la diffusion des anions vers la cathode. Un circuit de refroidissement maintient la température de l'électrolyte à 35-45 °C.

La d.d.p. aux bornes d'une cellule fonctionnant sous 15-50 A/dm² est comprise entre 5 et 6,5 V et l'énergie électrique consommée entre 2,5 et 3 kWh/kg. La cellule Pechiney (Chedde) comporte des cathodes en bronze et des anodes en platine.

L'acide perchlorique et ses différents sels trouvent de nombreuses applications en raison de leur pouvoir oxydant élevé, couplé à une stabilité chimique suffisante.

Purs ou mélangés à des matériaux combustibles, les perchlorates peuvent se décomposer de façon explosive, d'où leurs applica-

tions à des fins militaires (autopropulsion des missiles, roquettes et torpilles). NH_4ClO_4 , dont la décomposition n'engendre aucun résidu solide, est également utilisé en tant que comburant spatial, notamment dans les programmes Ariane. Pour fixer les idées, on notera que les propergols solides sont composés d'environ 70 % de NH_4ClO_4 , de 15 % de polyuréthanes et de 15 % de poudre d'aluminium. Un seul tir de la future fusée Ariane V consommera 400 t de NH_4ClO_4 .

Les sels de lithium et de potassium trouvent leur principale application respectivement dans l'industrie des piles et en pyrotechnie. Enfin, les perchlorates sont utilisés pour la production d'oxygène dans les sous-marins et les vaisseaux spatiaux.

Du fait de leur importance stratégique, les données économiques concernant les perchlorates sont peu accessibles. Leur production aux USA en 1974 a été estimée à 25 000 tonnes, soit 12 % de la production de chlorate.

La production française de perchlorate de sodium est concentrée sur les sites de Chedde (Haute-Savoie) et de Jarrie (Isère). L'unité de production de Jarrie, d'une capacité de 8 000 tonnes par an, a été mise en service par la société Atochem en 1990. Elle met en œuvre un procédé continu breveté d'électrolyse du chlorate de sodium. L'essentiel de la production est transféré à Toulouse où la Société Eupera, filiale commune du Français S.N.P.E. et de l'Italien B.P.D., le transforme en perchlorate d'ammonium destiné à la propulsion des fusées, assurant ainsi l'approvisionnement européen en ce comburant d'intérêt stratégique dont le marché est en pleine évolution. Mis à part Atochem, il n'existe que deux autres producteurs occidentaux : Kerr McGee et Pepcon (USA).

II C Hydrométallurgie : Cuivre - Zinc

1. Introduction

De nos jours, la production ou le raffinage de métaux par électrolyse en milieu aqueux concerne - ou pourrait concerner - l'antimoine, l'argent, le bismuth, le cadmium, le cuivre, le manganèse, le nickel, l'or, le plomb et le zinc.

L'électroraffinage consiste à dissoudre anodiquement un métal contenant des impuretés et à effectuer la redéposition cathodique du métal purifié. Les conditions opératoires sont choisies de façon telle que les impuretés métalliques plus nobles que le métal à purifier ne se dissolvent pas et forment un dépôt au fond de la cellule : la boue anodique. Les impuretés moins nobles se dissolvent anodiquement mais ne peuvent être redéposées à la cathode. L'électroraffinage est aussi appelé procédé électrometallurgique à anode soluble.

On peut aussi déposer un métal à partir d'un de ses sels solubles obtenu par traitement du minerai par un procédé électrometallurgique à anode insoluble.

Dans ce chapitre, nous examinerons en détail l'électroraffinage du cuivre et la préparation électrochimique du cuivre et du zinc car ces procédés mettent en jeu des tonnages très importants. Enfin, nous aborderons l'électroalvanisation et l'électroétamage.

La galvanotechnique, qui concerne les dépôts métalliques par une technique électrochimique (galvanoplastie) mais aussi la production directe d'objets (électrofaçonnage), est traitée par ailleurs dans cet ouvrage. La préparation de métaux pulvérulents ne sera pas non plus abordée dans ce chapitre.

Le dépôt électrochimique d'un métal à la cathode est un processus complexe qui comporte de nombreuses étapes : diffusion de l'ion complexé (ou hydraté) vers l'électrode, décomplexation (déshydratation), décharge, incorporation de l'atome au réseau cristallin.

On distingue les métaux dits "normaux" (Pb, Cd) dotés d'une cinétique de dépôt très rapide : la constante intrinsèque de

vitesse. k^0 associée au transfert de charge est très élevée, de même que la mobilité de surface de leurs atomes. Au contraire, les métaux dits "inertes" possèdent une constante intrinsèque de vitesse k^0 très faible : le couple rédox M^{z+}/M est lent (irréversible) ; leur dépôt nécessite d'appliquer des surtensions cathodiques élevées. Ces métaux possèdent une forte tendance à former des complexes. Les propriétés d'autres métaux comme le zinc, l'argent et le cuivre, qualifiés de "métaux intermédiaires", ne permettent pas de les classer dans l'une des deux catégories ci-dessus.

Les paramètres de l'électrolyse dont on dispose sont : la densité de courant, la composition et la concentration de l'électrolyte, l'agitation et la température. Le potentiel appliqué n'apparaît pas comme un paramètre car, à cause du montage en série des cellules industrielles, lorsque l'on applique une d.d.p. globale constante aux bornes de la série de cuves, cela revient à fonctionner, pour chacune d'elles, à courant constant.

Ces paramètres influent sur la formation des germes et sur leur croissance. On recherche généralement des dépôts métalliques microcristallins, compacts et adhérents. Il faut pour cela favoriser la formation de nombreux germes cristallins, par exemple en augmentant la surtension cathodique ou la densité de courant ; il faut évidemment veiller à ne pas dépasser la valeur du courant limite de diffusion, ce qui engendrerait un rendement faradique faible et, de surcroît, un dépôt spongieux et peu adhérent.

La décharge des ions H^+ et des molécules d'eau à la cathode, quoique cinétiquement défavorisée dans les conditions de l'électrolyse, génère une faible quantité d'hydrogène qui peut rester dissous dans le métal et affecter la structure et les propriétés des dépôts. On peut ainsi être amené à travailler en milieu tamponné (pH constant) pour assurer un dépôt de qualité suivie.

Dans les procédés à anodes solubles, on peut réduire la tension à appliquer à la cellule en ajoutant à l'électrolyte des additifs tels que les ions chlorures qui facilitent la dissolution du métal et évitent la passivation. Le rôle des anions de l'électrolyte devient crucial s'il s'agit d'ions complexants. En effet, les dépôts résultant de la décharge à cinétique lente d'ions métalliques complexés (par des ions CN^- , tartrates...) sont toujours microcristallins. On pense que l'adsorption d'hydrogène sur les nouveaux germes formés (grâce à la décharge d'ions H^+ , favorisée par un potentiel suffisamment négatif) bloque la croissance des cristaux, imposant la formation continue de nouveaux germes. Ce blocage des sites est également obtenu en ajoutant des inhibiteurs (substances organiques, colloïdes) à l'électrolyte.

2. Hydrométallurgie du cuivre

Certaines applications du cuivre en électrotechnique nécessitent un métal très pur (> 99,5 %). Un tel degré de pureté, très difficile à obtenir par les techniques usuelles de la métallurgie thermique, s'obtient aisément par électrolyse (99,95 à 99,99 %, voire davantage).

2.1. Données thermodynamiques et cinétiques

Le cuivre existe aux degrés d'oxydation 0, I et II et met en jeu les demi-équations rédox suivantes :



On doit donc envisager l'équilibre :



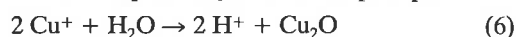
habituellement déplacé vers la gauche. Toutefois, lorsque la température s'élève, il se déplace de plus en plus vers la droite. Pratiquement, la température opérationnelle avoisine 55 °C.

A proximité de l'anode, la dissolution du cuivre provoque un accroissement de la concentration de Cu^{2+} , donc la formation de Cu^+ par déplacement de l'équilibre (4) vers la droite. Les ions

Cu^+ diffusent vers le sein de la solution où ils se dismutent et engendrent ainsi un dépôt de cuivre pulvérulent au fond de la cuve. En présence d'oxygène et d'acide sulfurique, ils se réoxydent en Cu^{2+} selon :



En l'absence d'acide sulfurique, l'oxyde cuivreux précipite :



A la cathode, une densité de courant élevée favorise la réaction (2) de décharge des ions Cu^{2+} . Toutefois, la densité de courant ne devra pas être trop élevée pour éviter la décharge des ions H^+ , ce qui diminuerait le rendement faradique et rendrait le dépôt de cuivre poreux ou spongieux. Pratiquement, on acidifie l'électrolyte afin de favoriser la réaction (5) mais aussi pour redissoudre le dépôt de cuivre pulvérulent, selon la réaction (7) qui consomme également de l'oxygène de l'air :



L'anode (pureté : 98 à 99,5 %) contient des impuretés métalliques plus nobles que le cuivre (Ag, Au, Pt) qui, non oxydables dans les conditions de l'électrolyse, se déposent dans les boues anodiques. Pour séparer l'antimoine, le bismuth et l'arsenic, dont les potentiels standard diffèrent peu de $E^{\circ}_2 = 0,337 \text{ V}$, il conviendra de choisir l'électrolyte pour que ces éléments passent dans les boues sous forme de composés peu solubles.

2.2. Description du procédé d'électroraffinage (à anode soluble)

L'électrolyte choisi est une solution d'acide sulfurique à 180-200 g/l et de sulfate cuivrique à 40-45 g/l. Dans ce milieu, la dissolution du cuivre est un processus à deux électrons. Les tentatives de solubiliser le cuivre sous forme d'un sel cuivreux afin de réduire la consommation énergétique d'un facteur 2 ont échoué.

Lorsque l'électrolyse se poursuit, l'électrolyte s'enrichit en impuretés et doit être renouvelé périodiquement. On incorpore de la gélatine à l'électrolyte pour assurer un dépôt de cuivre plus régulier, et de la thiourée qui favorise la réduction des ions cuivriques. Le rendement faradique peut être affecté par la présence d'une grande quantité d'impuretés en fer car on constitue des boucles d'oxydo-réduction : Fe^{3+} formé à l'anode se réduit en Fe^{2+} à la cathode, ce dernier diffusant à nouveau vers l'anode.

Une cellule de type monopolaire est un simple bac parallélépipédique comportant n anodes en cuivre impur et (n + 1) cathodes, ces dernières étant constituées par des feuilles de cuivre électrolytique très pur, d'épaisseur uniforme. La d.d.p. appliquée à la cellule est comprise entre 0,25 et 0,4 V, pour une densité de courant, relativement faible, égale à 2 - 3 A/dm² ; le rendement faradique est alors compris entre 0,90 et 0,98 et la consommation énergétique est égale à 0,25 - 0,30 kWh/kg de cuivre raffiné. Ce procédé relativement "rustique" est plutôt destiné au raffinage de cuivre de qualité variable, renfermant une assez grande quantité d'impuretés.

Le tableau IV présente la décomposition de la d.d.p. totale aux bornes d'une cellule en ses différentes contributions.

Il existe également des cellules bipolaires, qui comportent alors une cathode en cuivre pur et une anode insoluble en bout de cuve. Chaque électrode intermédiaire, non reliée à l'alimentation électrique, se comporte en anode sur une face et en cathode sur la face opposée. Avec ce type de montage, il peut être délicat d'apprécier à partir de quel moment la purification du cuivre brut est terminée. Pour cette raison, le rendement faradique ne dépasse pas 0,75 ; une autre raison que l'on peut invoquer est liée à la géométrie du montage, qui impose l'existence de lignes de courant qui relient directement les deux électrodes terminales. Dans les électrolyseurs de type bipolaire, la distance entre les électrodes peut être abaissée à 33 mm (50 à 110 mm pour les cellules monopolaires), ce qui entraîne une diminution de la chute ohmique dans l'électrolyte (d'où une réduction de la d.d.p. entre deux électrodes voisines d'environ 0,12 V). L'énergie consom-

mée par l'électroraffinage de 1 kg de cuivre est abaissée à 0,22 - 0,28 kWh. Toutefois, ce procédé plus complexe nécessite un contrôle plus rigoureux ; on le destine au traitement de cuivre possédant déjà un degré de pureté relativement important.

TABLEAU IV. - Décomposition de la différence de potentiel totale aux bornes de cellules industrielles de production ; procédés hydrométallurgiques (valeurs moyennes, en volts) :

- (1) *Électroraffinage du cuivre (procédé à anode soluble).*
 (2) *Production de cuivre (procédé à anode insoluble).*
 (3) *Production de zinc (procédé à anode insoluble).*

	(1)	(2)	(3)
Tension thermodynamique	-	0,90	2,00
Surtension anodique	0,03	0,60	0,60
Surtension cathodique	0,08	0,05	0,15
Chute ohmique (électrolyte)	0,10	0,40	0,50
Chute ohmique (électrodes)	0,07	0,50	0,25
d.d.p. totale	0,28	2,45	3,50

Quoi qu'il en soit, le coût de l'énergie électrique ne représente qu'environ 15 % du prix de revient du cuivre électroraffiné.

Pour 100 tonnes de cuivre traité, on récupère, à l'issue de l'électrolyse, 0,5 à 1 tonne de boues anodiques de composition variable : Cu (20 à 50 %), Ag (5 à 25%), Pb (5 à 10%), Au (< 4 %), As, Sb, Sn, etc. On estime que 80 % de l'argent et 15 % de l'or produits mondialement sont extraits des boues provenant de l'électroraffinage de divers métaux, principalement de celui du cuivre.

L'utilisation de courant périodiquement inversé a été proposée afin d'accroître la qualité des dépôts de cuivre. Par exemple, sur une période de 200 secondes, le cuivre se dépose pendant 190 secondes mais, pendant 10 secondes, on applique à cette électrode un potentiel positif de telle façon que 5 % du cuivre précédemment formé se redissolve, éliminant ainsi les excroissances dendritiques.

2.3. Production de cuivre par électrolyse avec anodes insolubles

Ce procédé consiste à traiter directement par électrolyse des minerais relativement riches en cuivre. Ceux-ci sont lixiviés à l'acide sulfurique à 100 g/l, éventuellement après un grillage préalable (cas des sulfures). Au cours de cette opération, on solubilise le cuivre sous forme de sulfate cuivrique. On électrolyse la solution d'acide sulfurique (2 M) et de sulfate de cuivre (0,5 à 1 M) à laquelle on ajoute des additifs tels que la gélatine pour améliorer la qualité du dépôt. La température de travail est comprise entre 40 et 60 °C. L'électrolyte est régénéré lorsque la concentration en cuivre atteint le seuil de 1,5 %.

Les anodes insolubles en alliage plomb-argent recouvert d'oxyde de plomb résistent à la corrosion en milieu sulfurique. Le titane recouvert de métaux précieux a été proposé plus récemment. Sur les anodes, a lieu un dégagement d'oxygène. Le cuivre se dépose sur les cathodes en aluminium ou en titane, qui sont périodiquement ôtées de la cellule et découpées pour récupérer le cuivre.

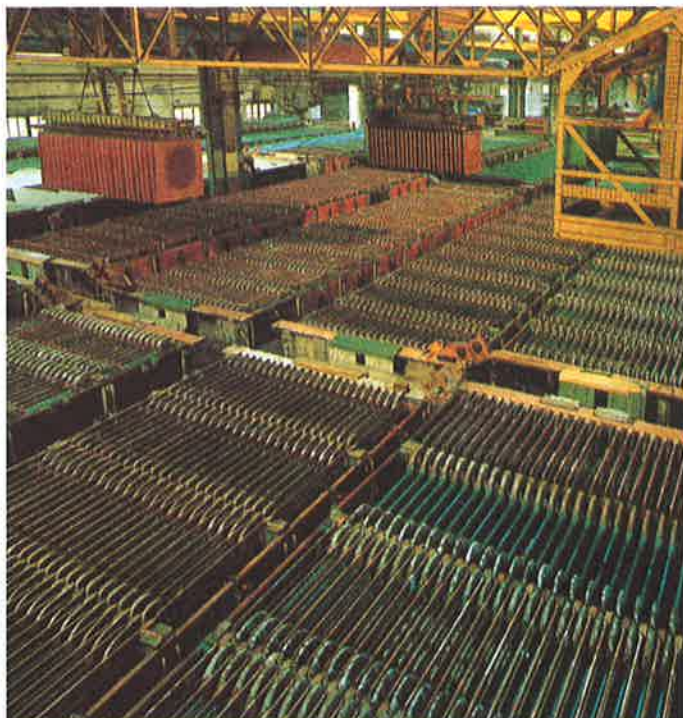
Typiquement, on opère sous 1,8 à 2,5 V, avec une densité de courant de 1,3 A/dm². La consommation énergétique est alors comprise entre 2 et 2,5 kWh/kg et le rendement faradique entre 0,80 et 0,96. Le *tableau IV* présente la décomposition de la d.d.p. totale aux bornes d'une telle cellule en ses différentes contributions.

2.4. Production et utilisations du cuivre

Grâce à son exceptionnelle conductivité électrique, plus de 50 % du cuivre produit mondialement est utilisé en industrie électrique et électronique. Sa résistance à la corrosion en fait un matériau approprié pour l'industrie chimique et l'industrie alimentaire. 30 % du cuivre sert à la préparation d'alliages tels que le laiton, le bronze, le Monel,...

La raffinerie électrolytique d'Olen (Belgique) de la société M.H.O. (Métallurgie Hoboken-Overpelt) possède la plus grande capacité d'Europe : 330 kt/an (4^e rang mondial). La seule raffinerie française, de la C.G.E.P. (Compagnie Générale d'Électrolyse du Palais - Groupe Pechiney) est implantée au Palais-sur-Vienne (Haute-Vienne), à proximité d'un barrage sur la Vienne, au Pas de la Mule, qui lui assure la moitié de ses besoins en énergie électrique, sur un total de 24 millions de kWh. Sa capacité de production, égale à 50 kt/an, ne couvre qu'un dixième de la consommation nationale.

Les *photos II C 1 et II C 2* représentent la salle d'électrolyse du Palais-sur-Vienne et la préparation des anodes par coulée avant électroraffinage.



Photographie II C 1 : Salle d'électrolyse du Palais-sur-Vienne (Haute-Vienne) - Cellules d'électroraffinage du cuivre - Documentation C.G.E.P. (Pechiney).



Photographie II C 2 : Coulée du cuivre impur (99,5 %) sous forme d'anode, au Palais-sur-Vienne (Haute-Vienne) - Documentation C.G.E.P. (Pechiney).

En 1983, la production et la consommation de cuivre raffiné étaient estimées à 44 000 et 390 000 t en France et à 9 700 000 et 9 100 000 t dans le monde.

La production mondiale de cuivre par le procédé électrochimique à anode insoluble ne représente que 10 % de la production totale, mais la majorité du cuivre par voie chimique produit doit être raffiné (par électrolyse). Un taux de croissance annuel de 2,8 % est prévu pour les dix prochaines années.

Le prix du cuivre est très fluctuant (marché spéculatif). Par exemple, de 15 F/kg en avril 1974, il a chuté à 6,50 F/kg en décembre 1976.

Bibliographie spécifique :

V.T. Isakov, "Electrolysis of Copper", 2^e édition, Metallurgiya, Moscou, 1970.

3. Hydrométallurgie du zinc

3.1. Préparation du zinc par électrolyse

Nous avons dit plus haut que la production du cuivre par hydrométallurgie ne concerne que 10 % de la production totale de ce métal. Par contre, on peut considérer qu'aujourd'hui 80 % du zinc est produit par électrolyse avec anodes insolubles, ce qui représente 5.10⁶ tonnes de zinc. Cette situation est due au fait que le procédé électrothermique est ici plus délicat à mettre en œuvre. Le zinc produit électrochimiquement possède une pureté qui peut atteindre 99,995 %.

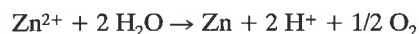
Le minerai de zinc le plus fréquemment utilisé est le sulfure (blende). Transformé en sulfate ou en oxyde par grillage, il est

ensuite dissous dans l'acide sulfurique. On doit purifier la solution obtenue afin d'éliminer toutes les impuretés plus nobles que le zinc qui, sinon, se déposeraient cathodiquement au cours de l'électrolyse. Pour cela, on précipite d'abord les hydroxydes insolubles, puis un traitement à la poudre de zinc précipite les éléments les plus nobles sous forme métallique.

L'électrolyse est effectuée dans une cellule comportant des anodes en Pb/PbO₂ et des cathodes, initialement en aluminium, qui se recouvrent de zinc. Périodiquement, ces dernières sont retirées de la cellule d'électrolyse ; le zinc déposé est décollé (opération de stripping) sous forme de feuilles qui seront fondues en lingots (voir photo II C 3).

L'électrolyte est constitué de la solution purifiée de sulfate de zinc à 125-170 g/l, acidifiée par H₂SO₄ à 150-190 g/l. Dans ce milieu, la tension de décharge des ions Zn²⁺ est voisine de - 0,75 V alors que celle correspondant à la décharge des ions H⁺ est voisine de 0 V. Thermodynamiquement, le dépôt de Zn sur cathode de zinc n'est donc pas possible (contrairement au dépôt de cuivre sur cuivre). En fait, ce dépôt est possible pour des raisons de cinétique : le courant d'échange associé au système rédox Zn²⁺/Zn, de l'ordre de j₀ = 100 A/dm², est considérablement plus grand que celui associé au système H⁺/H₂ sur le même matériau d'électrode (j₀' de l'ordre de 10⁻⁸ A/dm²).

Pour la réaction globale :



la tension thermodynamique est égale à 2,02 V, si on se réfère à l'électrolyte décrit ci-dessus. Pour une densité de courant égale à 4 A/dm², la surtension anodique correspondant au dégagement d'oxygène sur anode de plomb est égale à 760 mV, tandis que la surtension cathodique correspondant au dépôt de zinc vaut 120 mV ; la chute ohmique étant voisine de 240 mV, la d.d.p. totale aux bornes de la cellule avoisine donc 3,2 V. Bien entendu, cette valeur dépend de la température, de la composition de l'électrolyte et de la densité de courant imposée. Le tableau IV présente la décomposition de la d.d.p. totale aux bornes d'une cellule en ses différentes contributions.

Le procédé électrolytique a été breveté par le Français Létrange en 1881 et exploité aux USA dès 1916 par la société Anaconda.



Photographie II C 3 :
"Stripping" des cathodes - Production électrolytique du zinc - Documentation Vieille Montagne.

Ensuite, une usine de ce type s'est implantée sur le continent européen, à Viviez (Aveyron), en 1921. Dans le procédé d'électrolyse « Superjumbo » développé par la société Vieille-Montagne, l'intensité par cellule est égale à 115 000 A pour une densité de courant faible (4 à 7 A/dm²) ; la tension électrique appliquée aux cellules est comprise entre 3,2 et 3,7 V. Le rendement faradique est voisin de 0,90 et la consommation énergétique est comprise entre 2,95 et 3,5 kWh/kg. On travaille à 30-40 °C car une température trop élevée réduirait la surtension de dégagement d'hydrogène et favoriserait ainsi la décharge simultanée des ions H⁺ et Zn²⁺, et par conséquent un abaissement du rendement faradique. Ce dernier peut également être abaissé à cause de la redissolution du zinc déposé dans le milieu qui contient de l'acide sulfurique.

Le groupe Vieille-Montagne est le premier producteur de zinc du monde. Sa capacité annuelle de production est de 625 000 tonnes en 1990, dont 600 000 tonnes par voie électrolytique, pour une production du monde occidental de 5.10⁶ tonnes (dont 30 % dans des installations de conception Vieille-Montagne). En France, le procédé électrolytique est mis en œuvre sur le site d'Auby (Nord) ; il correspondait à la production de 200 000 tonnes de métal en 1988.

La *photo II C 4* représente la salle d'électrolyse de l'usine Vieille-Montagne de Balen (Belgique).

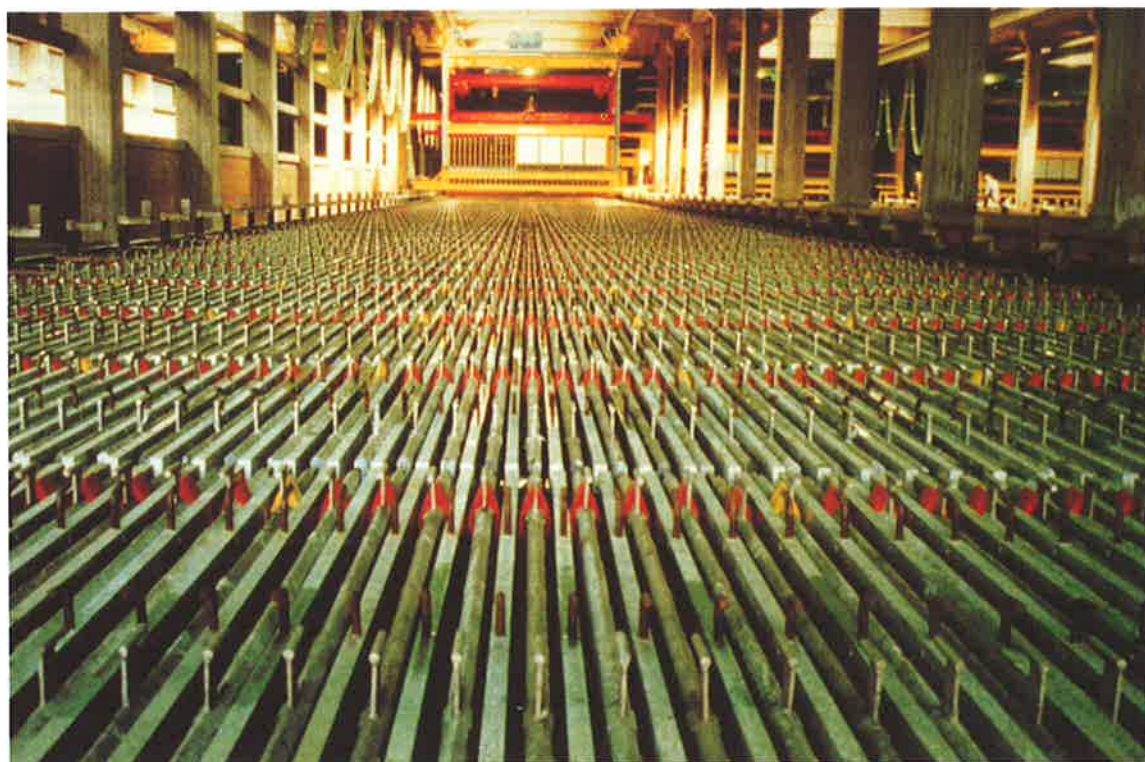
la corrosion : galvanisation par électrolyse (voir paragraphe suivant), par immersion dans le zinc fondu ou par métallisation (procédé consistant à projeter du métal en fusion au moyen d'un pistolet), protection cathodique (anodes sacrificielles). La protection de l'acier absorbe 45 % de la production.

La production de fils a pris un nouvel essor grâce au développement de la métallisation.

Grâce à son excellente résistance à la corrosion atmosphérique, le marché du métal laminé destiné à la couverture des bâtiments a connu un développement remarquable au XIX^e siècle. De nos jours, l'utilisation d'alliages (avec le cuivre et le titane) se développe car ces alliages possèdent des caractéristiques mécaniques et physiques améliorées permettant de conduire à de nouvelles utilisations.

Parmi les "alliages de fonderie", on distingue ceux dans lesquels le zinc est l'élément majoritaire (Zamak, Ilzro) et les alliages à base de cuivre dans lesquels le zinc ne représente que 5 à 40 % : laiton, bronze, maillechort. Certains alliages Cu-Zn à mémoire de forme, coûteux, possèdent de nombreuses applications potentielles.

L'industrie chimique consomme du zinc sous forme de poudres et de poussières. Dans l'industrie électrochimique, le zinc constitue à la fois le boîtier collecteur d'électrons et le matériau anodi-



Photographie II C 4 :
Salle d'électrolyse de
Balen (Belgique) - Pro-
duction électrolytique
du zinc - Documenta-
tion Vieille Montagne.

En 1988, l'autre producteur de zinc en France, la société Meta-leurop, avait une capacité de production de 110 000 tonnes basée sur le procédé thermique Imperial Smelting. En 1988, la production française totale de métal de première fusion s'est élevée à 274 000 tonnes.

Le coût du zinc, très fluctuant ces dernières années (inférieur à 5 F/kg en 1987, supérieur à 10 F/kg en 1989), semble actuellement se stabiliser. Disposant de très faibles stocks de métal, le marché réagit instantanément ou par anticipation à toutes les situations industrielles, politiques et sociales. Signalons également que le zinc est très concurrencé par l'aluminium et les matières plastiques.

Les propriétés électrochimiques remarquables du zinc justifient sa principale utilisation dans le domaine de la protection contre

que des piles salines de type Leclanché : Zn/ZnCl₂, NH₄Cl, gel/ MnO₂, C. Pour les piles alcalines Zn/KOH/MnO₂, C, le matériau anodique (poudre de zinc amalgamé) est placé au centre du boîtier, le collecteur étant un clou en laiton. On assiste actuellement au développement des piles zinc-air qui, grâce à leurs performances, pourraient concurrencer les piles au lithium dans certaines applications ponctuelles.

Enfin, l'oxyde de zinc, obtenu en oxydant de la vapeur métallique, entre dans la fabrication des pneumatiques et des peintures.

L'énergie électrique entre pour 1/3 dans le coût de production du zinc. De nouvelles anodes à diffusion d'hydrogène ont été proposées récemment pour diminuer la surtension anodique et ainsi réduire les dépenses énergétiques. L'hydrogène est injecté dans le corps poreux de l'anode, qui contient un catalyseur d'oxyda-

tion de l'hydrogène. D'autres améliorations de cellules ont également été proposées (se reporter au paragraphe "Cuivre").

3.2. Électro galvanisation (électrozingage)

Pendant de nombreuses années, la galvanisation du fer a été réalisée par immersion dans du zinc fondu. Dans les années 80, le dépôt électrolytique a été envisagé, notamment pour les carcasses de voiture. De nos jours, cette technique est de plus en plus utilisée aux USA : la capacité des usines d'électro galvanisation est d'environ 10 millions de tonnes d'acier en 1989.

Le recouvrement de 1 m² d'acier demande environ 40 g de zinc. Les 10 millions de tonnes d'acier nécessitent seulement environ 50 000 tonnes de zinc, ce qui est peu par rapport à la production par électrolyse d'une usine classique (100 000 à 200 000 t/an).

L'électrolyse d'une solution à base de chlorure de zinc est généralement réalisée selon le procédé à anodes solubles. Un électrolyte à base de sulfate est également utilisable, avec anodes solubles ou insolubles. Les usines de conception plus ancienne continuent d'utiliser des anodes insolubles à base de plomb (ou plomb-argent). Toutefois, les usines de conception moderne préfèrent adopter des anodes en titane recouvert d'oxydes métalliques (DSA).

Les conditions opératoires sont généralement les suivantes :

Zn²⁺ : 100 g/l ; H₂SO₄ : 5-10 g/l ; Al³⁺ : 1-2,5 g/l

Température : 60 °C maximum ; pH : 1,5

Densité de courant : 80-150 A/dm².

Bibliographie spécifique

"Économie et Géographie : Zinc et Cadmium", Chambre Syndicale du Zinc et du Cadmium, Levallois-Perret, 4^e trimestre 1989.
E. Van Den Neste, *The Canadian Mining and Metallurgical Bulletin*, août 1977, 1.

4. Conclusion

Pour la production du cuivre et du zinc par électrolyse avec anodes insolubles, le faible rendement énergétique a pour origine le large espacement entre les anodes et les cathodes d'une part, et la surtension anodique de dégagement d'oxygène sur les anodes Pb/PbO₂ d'autre part. On notera que les anodes à base de plomb, qui se corrodent peu en milieu acide sulfurique, contaminent légèrement (par le plomb) le métal déposé à la cathode.

De nombreuses tentatives d'amélioration du procédé ont été proposées, notamment :

- diminution des surtensions anodiques par l'addition d'un catalyseur dans l'électrolyte (exemple : ions Co^{II}), ou utilisation de DSA ; dans ce dernier cas, s'il existe beaucoup de rapports et de publications sur ce sujet, peu d'essais en vraie grandeur ont été réalisés industriellement ;

- réduction de la distance inter-électrodes, rendue possible par un positionnement plus rigoureux des électrodes ;

- circulation de l'électrolyte, injection d'air, pour améliorer le transfert de masse et permettre ainsi d'opérer à des densités de courant plus élevées. Cette dernière technique a permis de réaliser les meilleurs performances.

Une autre technologie complètement différente consisterait à utiliser des cathodes tridimensionnelles, c'est-à-dire des cellules à lit fluidisé en carbone ou en métal. Toutefois, dans ce type de configuration, la distribution du potentiel est très irrégulière et les particules ont tendance à coalescer, ce qui supprime l'intérêt du lit fluidisé. Ces cellules, habituellement destinées à la récupération de métal dans les effluents, peuvent néanmoins trouver des applications dans le futur, du fait que l'on sera amené à traiter des minerais de plus en plus pauvres en cuivre (0,5 à 1,5 % aux USA). Pour l'instant, on considère généralement que les progrès réalisables sur les cellules classiques, couplées à l'utilisa-

tion d'un procédé d'extraction liquide-liquide pour concentrer les solutions trop diluées en cuivre, permettront d'éviter d'avoir recours à cette nouvelle technologie.

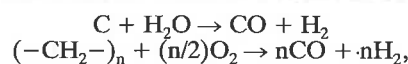
Bibliographie spécifique

M. Jaccaud, *L'Actualité Chimique*, février 1980, 25.

II D Électrolyse de l'eau

1. Généralités

Les procédés de préparation de l'hydrogène par voie chimique, notamment ceux basés sur les réactions suivantes :



sont économiques mais ne permettent pas l'obtention d'un gaz de grande pureté.

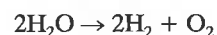
Au contraire, l'électrolyse de l'eau fournit de l'hydrogène de haute pureté (> 99,995 %) et de l'oxygène en tant que sous-produit. Cet hydrogène est nécessaire pour certaines applications particulières pour lesquelles la pureté (et non le coût) est le facteur déterminant. On peut citer l'hydrogénation des matières grasses alimentaires ou l'industrie des semi-conducteurs.

La décision de l'implantation d'une unité de production dépend du prix de l'énergie électrique mais surtout du coût de l'électrolyseur. La concurrence est en effet sévère entre les procédés chimiques et électrochimiques.

On pense que dans le futur l'hydrogène pourrait avoir un rôle à jouer pour le stockage et le transport de l'énergie. H₂ serait produit à coût réduit par les centrales nucléaires et utilisé ensuite dans les sites urbains dans des piles à combustible. Pour ce faire, il conviendra, auparavant, de mettre au point des électrodes électrocatalytiques performantes.

2. Aspects thermodynamiques et cinétiques

Quel que soit le pH, le potentiel réversible de décomposition de l'eau (E_d), selon la réaction globale :



est E_d^o(298) = 1,23 V, si l'on se place à 25 °C, que l'on néglige les coefficients d'activité, et que l'on considère que les gaz se dégagent sous 1 atm.

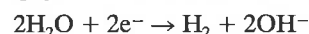
Toutefois, dans les conditions de l'électrolyse, cette valeur diffère légèrement. Par exemple, lorsque l'électrolyte est de la soude à 20 % en poids, à 80 °C, E_d(353) = 1,146 V.

En effet, on peut écrire :

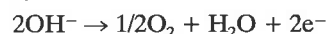
$$E_d = E_d^o + \frac{RT}{2F} \ln \frac{(p_{H_2}) (p_{O_2})^{1/2}}{a(H_2O)}$$

avec E_d^o(353) = 1,154 V et p_{H₂} = p_{O₂} = 1 - p_{H₂O} = 0,62 atm car les gaz produits sont saturés en vapeur d'eau et la pression totale vaut 1 atm. Enfin, l'activité de l'eau a(H₂O), qui est égale au rapport de la pression de vapeur d'eau en équilibre au-dessus de la solution de soude et de la pression de vapeur saturante de l'eau à la même température, vaut 0,814.

La cinétique de dégagement d'hydrogène, selon la réaction :



est généralement lente sur la cathode métallique. Ce couple rédox n'est rapide que sur platine platiné ou palladium palladié ; toutefois, il n'est pas économiquement envisageable d'utiliser ce type de matériau industriellement. A l'anode, la réaction de dégagement d'oxygène a lieu selon :



Le couple OH⁻/O₂ est également lent sur la plupart des métaux. Afin d'illustrer ces propos, nous rappelons dans le *tableau V* quelques données cinétiques, à savoir le courant d'échange j₀ (en A/dm²) et la constante de Tafel b (en V) correspondant aux deux réactions qui nous intéressent.

TABLEAU V. - Données cinétiques pour les réactions de dégagement d'oxygène ou d'hydrogène (courant d'échange exprimé en A/dm²).

Couple rédox	Électrolyte	Électrode	log(j ₀)	b (V)
H ₂ O/O ₂	H ₂ SO ₄ 1 M	Pt	- 6,8	0,122
OH ⁻ /O ₂	KOH 1 M	Ni	- 5,45	0,063
H ⁺ /H ₂	HCl 0,1 M	Pt platiné	- 1,16	0,030
H ₂ O/H ₂	NaOH 6 M	Ni	- 3	0,140
H ₂ O/H ₂	NaOH 0,1 M	Pt	- 1,2	0,114

En conséquence, les termes cinétiques (surtensions anodiques et cathodiques) sont relativement élevés dans ce processus d'électrolyse. Le choix des matériaux d'électrodes revêt donc ici une importance particulière.

3. Description du procédé

Pour répondre aux besoins du marché, il existe des cellules de faible capacité (puissance 5 kW) et des plus grosses unités pouvant dépasser 10 MW. Récemment, des cellules à "électrolyte solide" ont été mises sur le marché.

Pour limiter les problèmes de corrosion, on préfère utiliser un électrolyte basique (potasse à 20-40 % en poids) plutôt qu'acide. La température est souvent supérieure à 70 °C. L'alimentation de la cellule demande une eau très pure, en particulier sans ions Cl⁻.

Aux anodes en platine poli, efficaces mais très coûteuses, on préfère le nickel ou l'acier nickelé sur lesquels on réalise un dépôt électrocatalytique à base d'oxyde de nickel. Les cathodes en acier sont aujourd'hui remplacées par des électrodes plus performantes recouvertes d'alliages de nickel très divisés. Le séparateur est habituellement en amiante.

La cellule Stuart, de conception relativement ancienne (750 installations de par le monde au cours des 50 dernières années), est de type monopolaire. Elle possède une puissance nominale de 200 kW.

La cellule EI 250, de la société Electrolyser Inc., est de conception plus moderne. La d.p.p. aux bornes est de 1,85 V, pour une intensité de 10 kA, correspondant à une densité de courant égale à 25 A/dm². Elle produit 42 m³ d'hydrogène par heure (et 21 m³ d'oxygène) ; l'énergie électrique requise est égale à 4,4 kWh/m³.

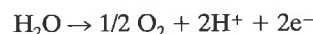
Considérons une cellule, comportant des électrodes en acier nickelé espacées de 23 mm et un diaphragme en amiante de 3 mm d'épaisseur, et fonctionnant sous 5 A/dm² avec un électrolyte constitué de soude à 20 %. Le *tableau VI* présente la décomposition de la d.p.p. totale aux bornes d'une telle cellule en ses différentes contributions, selon F. Hine.

Des cellules fonctionnent à plus haute température, sous pression (30 atm) pour minimiser le terme de chute ohmique en réduisant la taille des bulles de gaz produites. De telles cellules sous pression, très compactes, produisent l'oxygène nécessaire à bord de certains sous-marins nucléaires. Dans ce cas particulier, c'est alors l'hydrogène qui est un sous-produit valorisable.

TABLEAU VI. - Décomposition de la différence de potentiel totale aux bornes d'une cellule industrielle d'électrolyse de l'eau.

Tension thermodynamique	1,146
Surtension anodique	0,35
Surtension cathodique	0,47
Chute ohmique (électrolyte)	0,098
Chute ohmique (diaphragme)	0,017
Chute ohmique (effet de bulles)	0,1
Chute ohmique (électrodes)	0,03
d.d.p. totale	2,21 V

Les électrolyseurs "haute pression" sont petit à petit remplacés par des cellules de type SPE (Solid Polymer Electrolyte), très compactes et légères. Dans ce nouveau procédé, l'eau est oxydée à l'anode selon :



Les protons traversent la membrane et réagissent sur la cathode pour générer de l'hydrogène. L'électrolyte est une membrane de type Nafion, perméable aux cations (voir le paragraphe consacré au procédé chlore/soude). De faible épaisseur (0,25 mm ou moins), une de ses faces est plaquée sur l'anode et l'autre face sur la cathode. Les deux électrodes sont poreuses pour permettre l'évacuation des gaz formés. De telles cellules, fonctionnant sous 2 V à 1 000 A (j = 107 A/dm²), peuvent produire 0,42 m³ d'hydrogène par heure.

Enfin, de nouvelles électrodes Ta/Ta₂O₅-IrO₂, de type DSA, possédant une bonne activité catalytique vis-à-vis du dégagement d'oxygène, sont actuellement en cours d'étude.

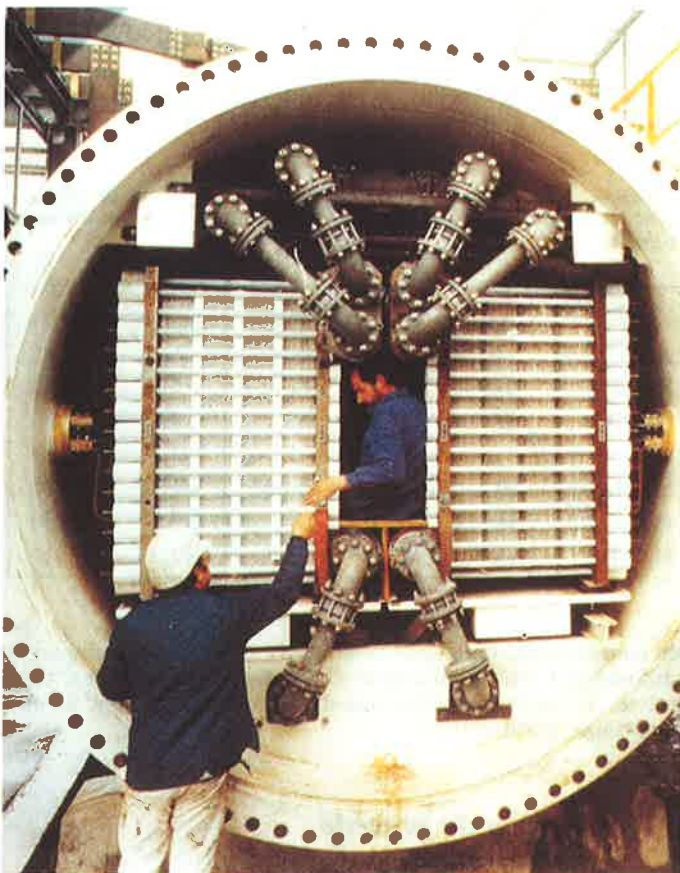
4. L'électrolyse de l'eau en France

Le procédé électrochimique a fait récemment l'objet d'études aux laboratoires de la CGE à Marcoussis, à l'EDF, et fait actuellement l'objet d'un développement par Alstom, notamment pour la fourniture d'hydrogène très pur destiné à la fusée Ariane. La production française est estimée à 40 000 t.

Grâce au développement des centrales nucléaires qui assurent aux "heures creuses" la fourniture d'énergie électrique à un coût compétitif, la France est un site privilégié pour la mise en place de ce type d'électrolyseurs, qui possèdent une grande souplesse d'utilisation.

En 1976, au démarrage du programme de recherche français, on pouvait soit choisir d'améliorer les performances des électrolyseurs classiques fonctionnant avec un électrolyte basique (potasse), soit s'orienter vers la voie nouvelle de l'électrolyse en présence d'un polymère électrolyte solide (SPE) ou enfin opter pour l'électrolyse à très haute température en phase vapeur, avec électrode de zircone. C'est la première de ces possibilités qui a été sélectionnée. L'action a été supportée par la DGRST, EDF et GDF. Les électrolyseurs alors sur le marché représentaient un coût d'investissement trop élevé pour concurrencer efficacement la filière chimique de préparation à partir du gaz naturel, d'où la nécessité de mettre au point de nouveaux électrolyseurs plus performants au moindre coût. Le projet de construction d'un pilote industriel sur le site du Pont-de-Claix (Isère) par la société Alstom-ACB a été retenu. Ce pilote fonctionne à 120 °C, sous une pression de 30 atm et avec une densité de courant de 100 A/dm². A l'électrolyte (potasse à 40 %), on ajoute du silicate de potassium pour améliorer la durée de vie des diaphragmes en amiante. Il comporte un empilement de diaphragmes et d'électrodes bipolaires en nickel imprégné d'un catalyseur. Cette unité pilote de 2,4 MW est représentée sur la *photo II D 1*.

Une autre unité prototype de 20 MW, fruit d'une collaboration EDF-GDF-L'Air Liquide, est représentée sur la *figure 4*. Elle a été mise en service à Waziers (Nord) en 1989. La *photo II D 2* présente quelques détails de l'électrolyseur.



Photographie II D 1 : Production électrolytique d'hydrogène - Unité 2,4 MW du Pont-de-Claix (Isère) - Documentation Rhône-Poulenc.

Photographie II D 2 : Production électrolytique d'hydrogène - Détails de l'électrolyseur de Waziers (Nord) - Documentation EDF.

UNITE INDUSTRIELLE D'ELECTROLYSE AVANCEE DE WAZIERS

Puissance : 20 MW

4 000 Nm³/h d'hydrogène
2 000 Nm³/h d'oxygène

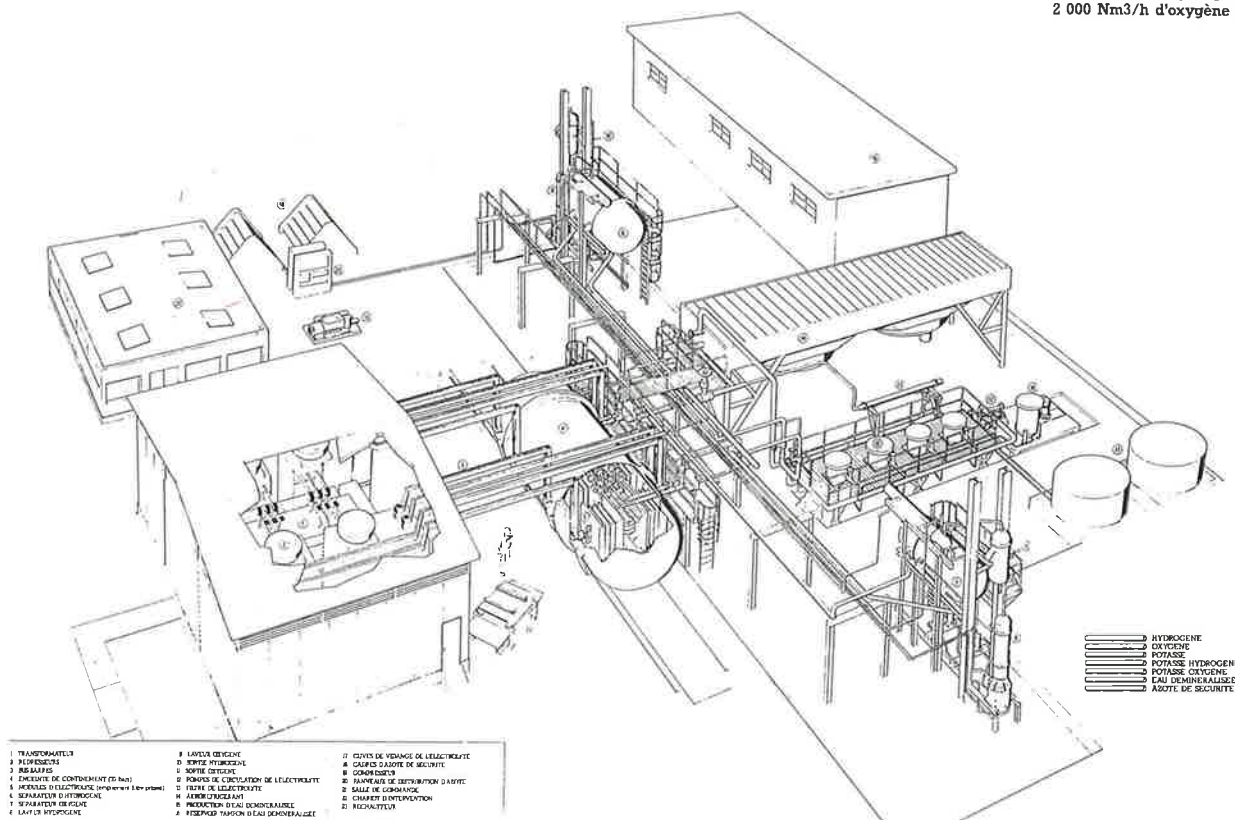


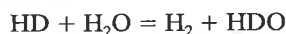
FIGURE 4. - Schéma de l'unité de production électrolytique d'hydrogène de Waziers (Nord) - Documentation EDF.

Signalons que les prochaines versions de la fusée Ariane seront équipées intégralement de moteurs cryogéniques, utilisant de l'hydrogène et de l'oxygène liquide. L'hydrogène produit à Waziers est ainsi destiné aux bancs d'essais au sol pour les moteurs d'Ariane.

Dans un avenir plus ou moins proche, EDF espère implanter des sites de production d'hydrogène électrolytique de plus grande capacité, de mise en service rapide s'adaptant à la charge du réseau, afin de gérer au mieux la production des centrales nucléaires, notamment pendant les périodes où la consommation en énergie électrique est faible.

5. Production électrolytique d'eau lourde

La cinétique de dégagement de l'hydrogène est plus rapide que celle correspondant au deutérium. Des électrolyseurs en cascade permettent ainsi de préparer "l'eau lourde", enrichie à 99,8 %, à partir d'eau naturelle ne contenant que 150 mg de deutérium par litre. L'eau lourde se concentre dans la cellule au cours de l'électrolyse. La solution concentrée est transférée dans une cellule plus petite qui le concentre encore plus, et ainsi de suite. HD (et D₂) qui se dégagent doivent être récupérés, sous forme de HDO, par la réaction d'échange en phase vapeur, effectuée en présence d'un catalyseur :



Le procédé, qui consomme énormément d'énergie électrique ne peut être implanté que dans des pays où celle-ci est très bon marché (Amérique du Nord, Norvège). Signalons toutefois que le coût réel de production de l'eau lourde n'est pas aussi élevé que l'on pourrait l'imaginer car de l'hydrogène très pur est produit simultanément. L'eau lourde, dont le prix actuel avoisine 300 à 500 \$/kg, est utilisée en tant que ralentisseur de neutrons dans les réacteurs nucléaires.

Bibliographie spécifique

- M. Chemla et J. Périé, "La séparation des isotopes", P.U.F., Paris, 1974.
 J. Pottier et R. Aureille, *L'Actualité Chimique*, mai 1983, 15.
 "DER 86 - Faits marquants", rapport EDF-DER, Paris, 1987, 15.
 F. Gruhier, *La Vie Électrique*, mai 1991, 30.
 C. Comminellis et G.P. Vercesi, *J. Applied Electrochem.*, 1991, 21, 136.

II E Autres procédés en milieu aqueux

1. Permanganate de potassium

Pour des raisons économiques, le procédé électrochimique de préparation a supplanté le procédé chimique.

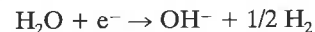
La première étape consiste à oxyder le minerai MnO₂ (pyrolusite) par l'oxygène de l'air en présence de potasse pour donner du manganate de potassium :



Dans le procédé chimique, le manganate est oxydé par le chlore pour produire le permanganate. Ce dernier peut aussi être obtenu par dismutation du manganate, en présence de CO₂ ; on forme alors du carbonate et du permanganate de potassium.

Le procédé électrochimique permet des économies importantes en potasse. L'électrolyte est une solution de manganate de potassium (200 g/l) et de potasse.

A l'anode, on oxyde les ions manganate tandis qu'à la cathode on réduit l'eau, engendrant ainsi un dégagement d'hydrogène et la formation d'ions OH⁻ :



Des anodes en fer ne subissent pas de corrosion dans l'électrolyte alcalin, mais l'acier recouvert de nickel est plus adapté. La tension anodique doit être réglée pour éviter la réaction concurrente de dégagement d'oxygène ; pour la même raison, on impose une température de fonctionnement inférieure à 60 °C et une densité de courant anodique exceptionnellement faible comprise entre 0,5 et 1,5 A/dm².

La protection de l'anode vis-à-vis de la corrosion dépend de son aptitude à se passer ; aussi, l'électrolyte ne doit-il pas comporter une trop grande concentration en ions Cl⁻ ou NO₃⁻.

Les cathodes en fer sont souvent gainées d'un revêtement poreux (PVC, par exemple) pour diminuer l'apport de permanganate à la cathode où il se réduirait. Pour une tension aux bornes de la cellule monopolaire comprise entre 2,5 et 3 V, le rendement faradique est compris entre 0,55 et 0,90 et la consommation énergétique entre 0,77 et 0,85 kWh/kg.

Lorsque la teneur en manganate a été abaissée au dixième de la valeur initiale, on interrompt l'électrolyse. Le permanganate est obtenu par cristallisation, après refroidissement de la solution.

Des cellules bipolaires de type filtre-pressé, utilisées aux U.S.A., permettent une production plus importante. L'électrolyte circule dans la cellule grâce à un dispositif de pompage puissant. La d.p.p. totale aux bornes de ces cellules est comprise entre 140 et 170 V (60 fois 2,3 à 2,8 V) pour un courant total de 1 200 à 1 400 A. Le rendement faradique est alors égal à 0,90 et la consommation électrique à 0,5 kWh/kg. Toutefois, il convient d'ajouter à cette valeur l'énergie nécessaire pour assurer le pompage.

Le permanganate de potassium est un agent oxydant utilisé notamment en chimie fine. La production mondiale annuelle est d'environ 40 000 tonnes.

2. Manganèse - Bioxyde de manganèse

Le manganèse est le métal le plus électropositif que l'on puisse préparer par électrolyse en solution aqueuse. L'oxydation des ions Mn²⁺ à l'anode doit être évitée, de même que le dégagement d'hydrogène à la cathode (par le maintien du pH à une valeur voisine de 7).

L'électrolyte purifié contient du sulfate de manganèse, du sulfate d'ammonium, du SO₂ dissous à 0,1 g/l (pour éviter la formation de MnO₂). Les anodes sont en Pb-Ag (1 %), les cathodes en Hastelloy, en acier inox ou en titane.

La d.d.p. est voisine de 5,1 V pour une densité de courant comprise entre 4 et 6 A/dm², un rendement faradique de 0,60 et une consommation d'énergie de 8 à 9 kWh par kg de métal.

Le bioxyde de manganèse existe à l'état naturel dans un minerai appelé pyrolusite, qui contient 60 % de MnO₂. Toutefois le bioxyde de manganèse qui constitue le matériau cathodique des piles Leclanché, des piles alcalines et de certaines piles au lithium doit posséder des propriétés particulières que ne possède pas l'oxyde naturel : degré d'hydratation, taille des cristaux et, surtout, imperfections dans le réseau cristallin qui lui confèrent des propriétés de conduction électrique remarquables.

Le procédé électrochimique est basé sur l'électrolyse d'une solution de sulfate de manganèse (environ 1 M) et d'acide sulfurique (environ 1 M) à 90-100 °C. Les cellules possèdent des anodes en graphite, Pb/PbO₂ ou titane, sur lesquelles le bioxyde de manganèse se dépose. La réaction anodique :



possède une cinétique complexe, limitée par des étapes chimiques : hydrolyse et dismutation d'une espèce adsorbée. Aussi, la densité de courant appliquée est-elle volontairement limitée à

0,5-1,5 A/dm² pour une d.d.p. aux bornes de la cellule comprise entre 2,2 et 3 V.

A la cathode, l'hydrogène se dégage.

Le rendement faradique est compris entre 0,75 et 0,95, notamment à cause de l'intervention de la réaction anodique concurrente de dégagement d'oxygène. On arrête l'électrolyse lorsque l'épaisseur de bioxyde sur les anodes atteint 2 à 3 cm ; les anodes sont alors retirées de la cellule et le dépôt ôté mécaniquement.

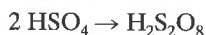
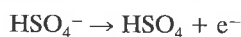
De nouvelles cellules filtre-presses plus performantes sont actuellement au stade pilote industriel.

Mises à part les applications en tant que matériau cathodique dans les piles mentionnées plus haut, MnO₂ trouve des applications en tant qu'agent oxydant en chimie fine et dans l'industrie pharmaceutique.

La production actuelle de l'ordre de 100 000 tonnes, concentrée au Japon, est en augmentation rapide.

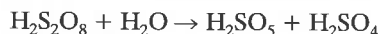
3. Acide persulfurique - Persulfates

L'électrolyse de l'acide sulfurique peut conduire, dans certaines conditions, à l'acide persulfurique H₂S₂O₈. Le mécanisme de la réaction anodique est assez mal connu. On a proposé, par exemple, un mécanisme E.C. :



La tension électrique standard n'est pas connue avec précision. On opère dans les cellules comportant des cathodes en plomb ou en graphite, sur lesquelles a lieu un dégagement d'hydrogène, et des anodes en métal platiné (tantale, niobium, titane) pour lesquelles la surtension de dégagement d'oxygène est élevée.

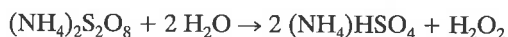
La concentration de l'acide sulfurique (environ 730 g/l) est choisie pour éviter la formation d'acide monopersulfurique H₂SO₅ (acide de Caro) selon la réaction de décomposition :



L'acide monopersulfurique se décomposant lui-même en H₂SO₄ et O₂, on fonctionne à basse température et on impose une densité de courant élevée (jusqu'à 150 A/dm²) pour que la vitesse de formation de H₂S₂O₈ soit très supérieure à sa vitesse de décomposition. L'électrolyte doit être épuré des impuretés catalytiques vis-à-vis de cette réaction de décomposition ; le compartiment anodique est séparé du compartiment cathodique au moyen d'un diaphragme.

L'électrolyse du mélange (NH₄)₂SO₄ (250 g/l) + H₂SO₄ (250 g/l) présente un rendement faradique plus élevé (0,70 à 0,80). La température de fonctionnement est de 30 °C ; la d.d.p. aux bornes des cellules de 4 500 A est comprise entre 5,5 et 6,5 V et la consommation énergétique est de l'ordre de 1,8 à 2,2 kWh par kg de (NH₄)₂S₂O₈.

Le persulfate d'ammonium, récupéré par cristallisation, est une matière première envisageable pour la préparation du peroxyde d'hydrogène (eau oxygénée), par la réaction d'hydrolyse à 110 °C :



Ce procédé est aujourd'hui quasiment abandonné au profit de la préparation de H₂O₂ par voie chimique (oxydation/hydrogénation de l'éthyl-anthraquinone). Actuellement, quelques usines préparent annuellement 2 000 à 10 000 tonnes de persulfate. En France, le persulfate d'ammonium est produit par la société L'Air Liquide, sur le site de Chalon-sur-Saône.

Le marché du persulfate d'ammonium est très diversifié : industrie des matières plastiques et du caoutchouc synthétique (catalyseurs de polymérisation), traitements de surface (gravure de circuits imprimés), industrie textile (oxydation des colorants) et diverses autres applications liées à son pouvoir oxydant.

L'acide monopersulfurique trouve son principal débouché dans la lutte contre la pollution : décyanuration des effluents liquides industriels.

4. Bichromate de potassium

Le procédé électrochimique de préparation de bichromate de potassium par oxydation de solutions acides d'ions chromiques concerne surtout la régénération du Cr(VI) à partir de solutions qui ont servi à l'oxydation de molécules organiques, de solutions de décapage ou de solutions utilisées pour le polissage.

Le milieu initial contient de l'acide sulfurique et des ions Cr³⁺ dont les concentrations respectives dépendent de l'origine de la solution. Par exemple, une solution résultant de l'oxydation de composés organiques est environ 1 M en Cr(III) et 3 M en H₂SO₄, mais on peut être amené à rencontrer des concentrations cent fois plus faibles.

On doit disposer d'anodes possédant une bonne conductivité électronique, capables d'accepter des densités de courant élevées (pour une conversion rapide du chrome III) et chimiquement stables en milieu oxydant très acide (environ 0,1 M en chrome VI ; 3 M en H₂SO₄). Les anodes en plomb recouvert de PbO₂, peu coûteuses, possèdent les propriétés requises. De plus, sur ce matériau, la surtension correspondant au dégagement d'oxygène est élevée, ce qui autorise un rendement faradique correct pour la conversion en défavorisant la réaction parasite de dégagement de O₂.

On notera que le rendement faradique passe de 0,95 pour les solutions molaires en Cr³⁺ à 0,30-0,50 pour les solutions cent fois plus diluées.

De nouvelles cellules bipolaires filtre-presses comportant des anodes en alliage de plomb, des cathodes en acier et une membrane en Nafion sont aujourd'hui disponibles, permettant d'opérer en continu.

5. Electro-étamage

L'utilisation principale de l'acier étamé concerne la fabrication de boîtes de conserves pour l'industrie alimentaire, mais d'autres applications ont été proposées : revêtement d'étain pour la visserie ou l'industrie électronique.

L'étamage électrolytique industriel a vu le jour en 1934 en Allemagne ; aujourd'hui, le procédé concerne environ 130 usines implantées dans 37 pays. Il existe quatre types d'électrolytes : sulfate stanneux, stannate alcalin, halogénure stanneux ou fluoroborate stanneux.

Par exemple, pour le procédé "Ferrostan", les conditions opératoires sont les suivantes :

Sn²⁺ : 30 g/l ; Sn⁴⁺ < 1 g/l ; H₂SO₄ : 20 g/l

Fe³⁺ : 4-8 g/l ; additifs : < 10 g/l

Température : 40-50 °C

Densité de courant : 30 à 35 A/dm²

III. ÉLECTROLYSE PRÉPARATIVE EN MILIEU IGNÉ

L'électrolyse en milieu igné, c'est-à-dire en présence d'un "sel fondu", permet l'obtention d'éléments très électropositifs (métaux alcalins, alcalino-terreux, aluminium) ou très électronégatifs (fluor) pour lesquels l'électrolyse en milieu aqueux est impossible (compte tenu des valeurs trop positives ou trop négatives des potentiels standard) et pour lesquels les procédés chimiques traditionnels tels que la métallothermie, la carbothermie, la sili-cothermie, présentent des inconvénients majeurs.

Dans ce chapitre, nous traiterons, par ordre d'importance décroissante, les principaux procédés d'électrolyse en milieu igné. Ces procédés présentent, par rapport aux procédés d'électrolyse en milieu aqueux, certaines particularités, que nous passerons rapidement en revue :

- Tout d'abord, les sels fondus possèdent un domaine d'électroactivité très différent qui autorise des réactions impossibles à effectuer en milieu aqueux.

- Le rendement faradique est quelquefois plus faible qu'en milieu aqueux à cause de la solubilité notable du métal produit cathodiquement dans le sel fondu (formation d'un "nuage métallique") ; le métal peut alors diffuser vers la surface de l'électrolyte, où il est oxydé par l'oxygène atmosphérique, ou diffuser vers l'anode et réagir avec les produits formés à cette électrode (souvent des halogènes) pour reformer le sel initial.

- Un phénomène particulier se produit parfois, appelé "effet d'anode", caractérisé par une augmentation considérable de la d.d.p. aux bornes de la cellule lorsque l'on applique un courant constant ; la mouillabilité de l'anode n'est alors plus assurée (le contact triphasique n'existe plus) et des arcs électriques sont observés à la surface de l'anode passivée. Ce phénomène, observé au cours de l'électrolyse de fluorures fondus avec des anodes de carbone, est dû à la formation à la surface de ces dernières d'une couche isolante de fluorure de graphite CF_x (voir les paragraphes "aluminium" et "fluor"). Il résulte de la surchauffe locale à l'interface une évaporation de l'électrolyte et une détérioration de l'électrode de carbone, avec émission de produits gazeux fluorés (HF , CF_4 , fluorocarbones divers).

- Enfin, des problèmes technologiques particuliers se posent, liés notamment à la haute température et à la corrosion, d'où un choix particulier de matériaux pour la construction des cellules et pour les électrodes.

"L'électrolyse en milieux de sels fondus, technologie moderne beaucoup plus développée que l'on ne le suppose habituellement (plus de 15 millions de tonnes de métal annuelles), reste encore bien souvent une solution "pointue", qui nécessite impérativement une approche de spécialiste, mais économiquement très compétitive, voire incontournable" (Y. Bertaud, Conférence présentée lors des Journées d'Etude des Sels Fondus 1990, Marseille).

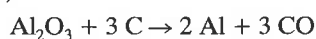
III A Aluminium

1. Introduction

L'aluminium est, après l'acier, le métal le plus utilisé. La production mondiale avoisine 2.10^7 tonnes par an, ce qui place cette industrie électrochimique en seconde position, juste après le chlore-soude. Ceci est dû aux nombreuses utilisations de ce métal et à l'abondance relative du minerai (la bauxite). On notera que l'aluminium est le métal le plus abondant de la croûte terrestre ; toutefois, les gisements actuellement exploités ne sont situés ni en Europe ni aux USA.

Le minerai contient, outre de l'oxyde d'aluminium, de la silice et des oxydes métalliques tels que l'oxyde de fer. Attaqué par la soude sous pression, l'aluminium passe en solution sous forme d'aluminate. L'alumine pure est obtenue par précipitation et traitement thermique.

L'étude thermodynamique montre que la réduction de l'alumine par le carbone ne peut être réalisée qu'à des températures très élevées ($2\ 000\ ^\circ C$) :



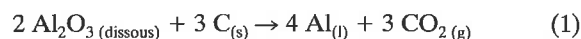
Cette réaction nécessite des fours spéciaux et conduit à un métal impur contenant jusqu'à 6 % de carbure d'aluminium. On préfère donc effectuer la réduction électrochimique de l'alumine. Compte tenu de l'électropositivité élevée du métal, l'électrolyse ne peut avoir lieu en milieu aqueux.

Le procédé actuel, basé sur l'électrolyse de l'alumine dissoute dans de la cryolithe (Na_3AlF_6) fondue, à des températures voisines de $1\ 000\ ^\circ C$, a fait l'objet, la même année (1886), d'un dépôt de brevet aux USA par Hall et en France par Héroult. De gros progrès technologiques ont été réalisés mais le principe de base est toujours le même.

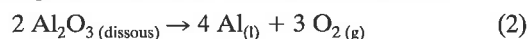
Le procédé Alcoa, basé sur l'électrolyse de solutions de chlorure d'aluminium en milieu igné, a été proposé plus récemment, mais n'a concerné qu'une petite unité de production aux USA, actuellement arrêtée.

2. Données thermodynamiques et cinétiques

Au cours de l'électrolyse de l'alumine, les ions complexés $Al(III)$ se réduisent à la cathode pour engendrer le métal. La réaction anodique pourrait être le dégagement d'oxygène mais aucun matériau d'électrode adéquat n'a été découvert pour l'instant. En présence d'anodes en carbone, il se dégage principalement du CO_2 . La réaction électrochimique globale correspondant à la préparation de quatre moles d'aluminium consomme donc douze faradays :



La variation d'enthalpie libre qui lui est associée est égale à $1\ 440\ kJ$, à $960\ ^\circ C$. Cette réaction est énergétiquement plus favorable que celle correspondant au dégagement d'oxygène, dont la variation d'enthalpie libre associée est égale à $2\ 560\ kJ$:



La consommation des anodes de carbone selon la réaction (1) induit donc une tension de décomposition de $1,19\ V$ alors que cette tension serait égale à $2,21\ V$ si on devait considérer la réaction (2).

La décharge des ions $Al(III)$ complexés a lieu sur la cathode d'aluminium, ce qui induit une surtension cathodique relativement faible ($< 0,2\ V$) qui dépend de l'acidité R_c de l'électrolyte, définie comme le quotient du nombre de moles de NaF par le nombre de moles de AlF_3 . Les ions Na^+ assurent le transport du courant et se déchargent avec une cinétique lente, entraînant la formation concomitante d'une faible quantité de sodium, gazeux à cette température.

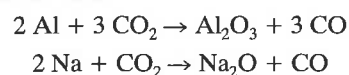
A l'anode, étant donné que les ions oxydes libres O^{2-} n'existent pas dans la solution, la réaction fait intervenir la décharge d'espèces complexes oxygénées. Thermodynamiquement, à des températures comprises entre 950 et $1\ 000\ ^\circ C$, l'intervention de l'équilibre de Boudouard (3) devrait impliquer la formation majoritaire de CO (99 %) :



En fait, des études cinétiques ont montré que CO_2 est le produit primaire, fruit d'une réaction à l'électrode complexe.

Ne connaissant pas la nature exacte de toutes les espèces oxygénées $[O^{-II}]$ présentes en solution, on pense qu'un complexe activé surfacique, formé sur l'anode, se transforme lentement en monoxyde de carbone adsorbé dont la désorption est lente, ou réagit de façon plus rapide que les ions $[O^{-II}]$ en solution pour aboutir au dioxyde de carbone qui se désorbe rapidement.

Les gaz anodiques contiennent néanmoins du monoxyde de carbone, par suite de l'intervention de l'équilibre de Boudouard (3) et des réactions chimiques parasites de réduction de CO_2 , principalement par l'aluminium :



En effet, l'aluminium possède une certaine solubilité dans le sel fondu et diffuse vers l'anode pour y réagir avec CO_2 , de même que les vapeurs de sodium formées en faible quantité à la cathode.

Lorsque la teneur en alumine dissoute est insuffisante ($< 1,5\ %$), une polarisation de l'anode apparaît, appelée parfois

“effet d’anode” ; elle est caractérisée par une augmentation considérable de la différence de potentiel aux bornes de la cellule (elle peut dépasser 30 V) si l’on travaille à courant constant, ce qui est le cas en industrie. Des arcs électriques se produisent entre l’anode et l’électrolyte. Des dégagements gazeux abondants de CO, CF₄ (3 à 25 %) et d’autres composés fluorocarbonés gazeux sont également observés ; ils résultent notamment de la décomposition thermique des fluorures de graphite (CF_x)_n, composés solides isolants formés à la surface de l’anode aux potentiels élevés.

La surtension anodique est invariablement supérieure à 0,4 V. Aux concentrations élevées en alumine, la cinétique réactionnelle apporte la contribution majoritaire. Lorsque la concentration en alumine diminue, s’ajoute un terme de surtension de concentration. Quoique les dégagements gazeux à l’anode facilitent le transfert de masse, le phénomène se complique aux basses concentrations en alumine car la modification de la tension interfaciale induit un accroissement du diamètre des bulles.

La faible valeur du rendement faradique, comprise entre 0,85 et 0,95, est attribuable à deux raisons : la recombinaison partielle des produits de l’électrolyse d’une part, et, d’autre part, la formation de boucles d’oxydo-réduction dues à la présence d’un couple rédox dont les deux espèces Ox et Red sont solubles dans l’électrolyte (exemples d’impuretés : phosphore, vanadium).

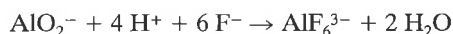
3. Description du procédé

Nous décrivons ci-dessous le procédé Hall-Héroult, qui est actuellement le seul utilisé ; le procédé Alcoa, de conception plus récente, sera traité en fin de chapitre.

3.1. Electrolyte

Le solvant dont les propriétés répondent le mieux aux spécifications requises (possédant une tension de décomposition supérieure à celle de Al₂O₃, bon conducteur et de faible tension de vapeur, ...) est la cryolithe Na₃AlF₆, dont la température de fusion est 1 010 °C. On électrolyse des solutions contenant 1 à 6 % d’alumine. Divers additifs permettent d’abaisser la température de travail ou d’accroître le rendement faradique : AlF₃ en excès (5 à 15 %), LiF (0 à 5 %), MgF₂ (0 à 5 %) et CaF₂ (1 à 2 %). La température de travail est comprise entre 940 et 980 °C.

La cryolithe naturelle du Groenland est aujourd’hui entièrement remplacée par de la cryolithe de synthèse, produite notamment par réaction de l’acide fluorhydrique sur une solution alcaline d’aluminat :



AlF₃ est un acide de Lewis et NaF une base de Lewis. L’acidité du bain, définie par le rapport $R_c = n(\text{NaF})/n(\text{AlF}_3)$, est égale à 3 pour la cryolithe pure. Cette valeur correspond à la “neutralité”. L’acidité doit être contrôlée pour assurer un fonctionnement correct des cellules. Le fluorure de lithium est une base de Lewis plus faible que NaF, tandis que MgF₂ et CaF₂ sont des acides de Lewis faibles.

La structure du bain fondu a donné lieu à de nombreux travaux. Il semble aujourd’hui établi que la cryolithe fondue est dissociée entièrement en ions Na⁺ et (AlF₆)³⁻, les ions hexafluoroaluminates eux-mêmes étant dissociés selon :



Lorsque l’on ajoute de l’alumine, de nouvelles espèces apparaissent, telles que (Al₂O₂F₄)²⁻ et (Al₂OF₆)²⁻

3.2. Electrodes

Les cellules comportent une anode consommable en carbone et une cathode liquide en aluminium, en contact avec une sole en carbone.

Pour les blocs de carbone cathodiques qui constituent les revêtements internes des cellules, en contact avec la cathode d’aluminium liquide, une grande pureté n’est pas exigée ; on peut utiliser de l’anthracite, du graphite ou du coke métallurgique. Les blocs sont jointoyés les uns aux autres à l’aide d’une pâte constituée d’un mélange de brai et de coke de granulométrie définie.

Les anodes précuites ont une résistivité électrique voisine de 5.10⁻³ Ω cm. Elles sont préparées à partir de coke de pétrole calciné ayant un très faible résidu en cendres (< 0,4 %), afin d’éviter une contamination de l’électrolyte en cours d’opération. On prépare une pâte en mélangeant le coke avec un liant à base de brai ; après mise en forme, la cuisson s’effectue à une température de l’ordre de 1 000 °C. Ces anodes supportent des densités de courant comprises entre 60 et 130 A/dm².

La photo III A 1 représente l’opération de changement d’anodes précuites en cours d’électrolyse.



Photographie III A 1 : Changement d’anodes dans une cuve de production d’aluminium - Documentation Aluminium Pechiney.

Un autre type d’anode a été utilisé : les anodes Söderberg sont des anodes “continues” constituées par une gaine métallique placée au-dessus de la cellule d’électrolyse et à l’intérieur de laquelle on introduit périodiquement la pâte carbonée. L’énergie dissipée par effet Joule, résultant du passage du courant électrique dans l’électrode elle-même et dans l’électrolyte, suffit à cuire la pâte carbonée, qui est progressivement rechargée pour compenser la consommation par la réaction électrochimique. Ces électrodes ont une résistivité électrique environ 30 % plus élevée que celle des anodes précuites. Plus économiques car elles ne nécessitent pas de mise en forme ni de cuisson, elles induisent néanmoins une consommation électrique plus importante et sont aujourd’hui quasiment abandonnées.

L'industrie de l'aluminium a de bonnes raisons de souhaiter trouver un nouveau matériau anodique : outre les problèmes liés à la protection de l'environnement et le coût du carbone consommé à raison de 0,5 tonne par tonne d'aluminium produit, le remplacement des anodes toutes les deux ou trois semaines est une opération délicate et coûteuse. D'autre part, la consommation continue de carbone au cours de l'électrolyse interdit d'envisager des cellules bipolaires.

Le matériau de substitution idéal devra posséder les caractéristiques suivantes :

- résistance chimique vis-à-vis de l'oxygène et de la cryolithe fondue à haute température (1 000 °C), de façon à avoir un niveau de contamination acceptable de l'aluminium produit,
- activité catalytique vis-à-vis du dégagement d'oxygène,
- faible résistivité électrique,
- bonne résistance aux chocs thermiques,
- coût raisonnable.

La société Moltech, du groupe de Nora, a été créée avec comme objectif spécifique le développement et l'amélioration de procédés industriels en milieu sel fondu et en particulier la mise au point d'électrodes non carbonées (anodes et cathodes) pour l'industrie de l'aluminium. Des progrès significatifs furent obtenus en 1984, suite à une observation de Duruz : l'addition de cérium dans la cryolithe fondue occasionne sur les anodes un dépôt conducteur d'oxyfluorure de cérium (appelé cerox) qui possède les propriétés requises.

Certes, un dégagement d'oxygène sur une anode de type NCA ("Non-Consommable Anode") induirait une tension thermodynamique supérieure de un volt à celle calculée pour le procédé à anode consommable en carbone. Toutefois, ce désavantage pourrait être compensé par d'autres améliorations, par exemple une chute ohmique plus faible en raison de la diminution de l'espace entre l'anode et la cathode.

Plusieurs substrats ont été testés : céramique conductrice, métal... La société Moltech, en coopération avec Alcan, essaie présentement de développer les recherches dans cette voie prometteuse qui pourrait induire, à terme, une révolution technologique dans l'industrie électrochimique de l'aluminium semblable à celle qui a suivi l'introduction des DSA dans l'industrie du chlore-soude.

3.3. Cellule d'électrolyse

La capacité des cuves ne cesse d'augmenter grâce aux perfectionnements techniques apportés ces dernières années. A l'usine Pechiney de Saint-Jean-de-Maurienne (Savoie), on est passé de 130 kA à 180 kA en 1976 et enfin à 280 kA en 1986. La *photo III A 2* présente une cuve de 295 kA, destinée au futur site de Dunkerque (Nord).

La *figure 5* représente le schéma d'une cellule de production d'aluminium par le procédé Hall-Héroult.

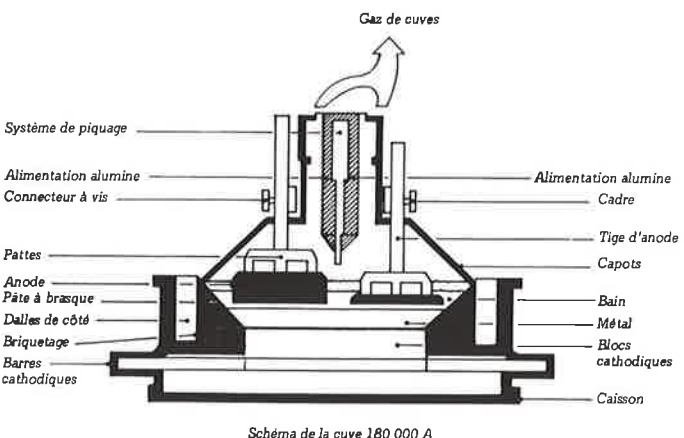


FIGURE 5. - Schéma d'un électrolyseur destiné à la production d'aluminium - Documentation Aluminium Pechiney.



Photographie III A 2 : Cuve 295 kA de production d'aluminium - Dunkerque (Nord) - Documentation Aluminium Pechiney.

Les dimensions des cellules sont le plus souvent comprises entre 9 et 12 m de long, 3 à 4 m de large et 1 à 1,5 m de haut. Les cathodes, disposées dans le fond de la cellule, sont constituées de carbone, matériau le plus résistant à l'agressivité de la cryolithe à 1 000 °C. En fait, elles ne sont jamais en contact direct avec le bain puisqu'elles sont en permanence recouvertes d'une nappe d'aluminium liquide. La décharge des ions Al(III) a donc lieu sur aluminium et non pas sur carbone, ce qui induit une faible sur-tension cathodique.

L'équilibre thermique de la cellule doit être soigneusement réalisé afin d'optimiser son fonctionnement. L'intensité du courant est réglée pour maintenir la masse de l'électrolyte en fusion grâce à l'effet Joule, à l'exception d'une mince couche d'électrolyte solidifié en surface et sur les parois latérales de la cellule. Cette couche d'électrolyte gelé permet d'éviter la corrosion des parois de la cellule.

L'intensité très élevée du courant continu dans la cellule engendre des champs électromagnétiques considérables qui génèrent des déformations de l'interface électrolyte fondu/nappe d'aluminium liquide ; afin d'éviter les courts-circuits entre la cathode liquide et les anodes fixes, celles-ci sont placées à une distance moyenne constante (5 cm) de la cathode. Elles sont réglables en hauteur, afin de compenser l'usure.

La d.d.p. aux bornes des cellules augmente de 4 à 4,5 V lorsque la concentration en alumine dissoute diminue de 6 à 2 % . Lorsque celle-ci devient inférieure à 1,5 %, l'effet d'anode commence. Il convient donc de réalimenter la cellule en alumine avant d'atteindre ce seuil, en brisant la croûte d'électrolyte solidifié présente au-dessus du bain.

Les cuves Pechiney sont équipées d'un système de régulation comportant un ordinateur central et un microprocesseur par cuve, afin d'ajuster la distance inter-électrodes et régler la teneur en Al_2O_3 et AlF_3 dans les bains.

La production d'une tonne d'aluminium génère 20 à 30 kg de rejets gazeux fluorés (principalement du HF), du SO_2 , du CO_2 et un peu de CO.

La protection de l'environnement exige le traitement des gaz issus des cellules d'électrolyse, et de gros efforts ont été entrepris. Le procédé le plus efficace est le traitement à sec qui consiste à injecter de l'alumine dans le courant gazeux, afin d'absorber le HF. 98,5 % des effluents fluorés sont ainsi traités ; le fluorure d'aluminium produit est recyclé dans les cellules. Certaines unités de production plus anciennes épurent les effluents gazeux au travers de laveurs à eau. Les rejets liquides sont

ensuite traités par la chaux, générant la formation de résidus solides de fluorine (CaF₂). Lorsque les eaux usées sont traitées par un mélange de soude et d'aluminium, la cryolithe ainsi formée est recyclable partiellement dans les cellules.

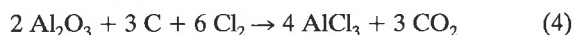
A ces problèmes d'environnement s'ajoutent ceux liés à la fabrication des anodes de carbone, qui s'opère généralement sur un site industriel différent.

3.4. Procédé Alcoa

Des efforts de recherche ont été menés depuis de nombreuses années pour développer un procédé en milieu de chlorures fondus. La très faible conductivité de AlCl₃ impose l'utilisation d'une solution de chlorure d'aluminium dans NaCl fondu ou d'un mélange de chlorures alcalins fondus.

Dans le procédé Alcoa, qui est actuellement abandonné, il s'agit d'un bain NaCl-LiCl (60 %-40 %) dans lequel on dissout 2 à 15 % de AlCl₃. La température est de 700 °C, c'est-à-dire 300 °C au-dessous de celle exigée pour le procédé Hall-Héroult.

La préparation du chlorure d'aluminium à partir de l'alumine s'effectue en milieu parfaitement anhydre selon la réaction :



Ce procédé consomme donc du carbone au cours de cette étape chimique préalable à l'électrolyse.

Le chlore nécessaire à la réaction (4) provient de l'électrolyse de AlCl₃ selon :



Le bilan global résultant de la combinaison des réactions (4) et (5) est donc strictement identique à celui du procédé Hall-Héroult, qui a l'avantage de s'effectuer en une seule étape selon la réaction (1). Cependant, dans les cellules Alcoa, pour une densité de courant voisine de 100 A/dm², le rendement énergétique serait de 10 % supérieur à celui du procédé Hall-Héroult.

4. Électroraffinage et recyclage de l'aluminium

Le procédé Hall-Héroult permet de produire de l'aluminium dont la pureté peut atteindre 99,95 % si l'électrolyte et les anodes de carbone contiennent peu d'impuretés.

On peut obtenir de l'aluminium de très haute pureté (> 99,99 %) par électroraffinage (procédé "Gadeau 3 couches" utilisé par Pechiney), généralement en milieu de fluorures fondus, dans des cellules spéciales où l'anode et la cathode sont disposées horizontalement (anode au fond de la cuve).

La composition de l'électrolyte utilisé dans le procédé Pechiney initial (en 1932) était la suivante : NaF : 17 %, AlF₃ : 23 %, BaCl₂ : 60 %, pour une température de travail de 750 °C. Un électrolyte ne comportant que des fluorures fondus à la température de 750 °C a ensuite été proposé par la société Aluminium Industrie A.G. : NaF : 18 %, AlF₃ : 48 %, CaF₂ : 16 %, BaF₂ : 18 %.

Au cours de l'électroraffinage, le métal le moins noble (l'aluminium) passe en solution et se redépose à la cathode, exempt d'impuretés. L'alliage liquide à purifier, plus dense que l'électrolyte, constitue l'anode soluble ; l'aluminium raffiné, moins dense, se dépose à la cathode et surnage.

Dans certains cas, il est nécessaire d'éliminer de l'alliage à raffiner un (ou plusieurs) constituant(s) particulier(s) avant de procéder au raffinage électrolytique. Ainsi, si l'alliage initial contient du magnésium, métal moins noble que l'aluminium, on l'élimine sous forme de MgF₂ en le faisant réagir, dans un four, sur AlF₃.

Dans ce procédé d'électroraffinage, la d.d.p. aux bornes des cellules de 18 000 A est voisine de 5,5 V, la densité de courant de 150 A/dm² et la consommation énergétique de 23 kWh/kg. L'usine de Mercus (Ariège) appartenant à Aluminium Pechiney possède une capacité de 4 800 t/an.

Un procédé à plus basse température a été proposé plus récemment, utilisant un électrolyte à base de chloroaluminate et des anodes solubles solides et non pas liquides. La pureté de l'aluminium ainsi produit est inférieure à 99,9 % ; ce procédé ne semble pas utilisé à grande échelle industriellement. On notera également que de l'aluminium ultrapur (> 99,99 %) peut être préparé par cristallisation fractionnée.

Par ailleurs, le recyclage de l'aluminium permet d'économiser 90 % des dépenses d'énergie nécessaires à l'élaboration du métal de première fusion (par le procédé Hall-Héroult), ce qui rentabilise les opérations de collecte. En France, en 1989, la production d'aluminium "de deuxième fusion" (recyclé) s'élevait à 233 000 tonnes, soit 2/5 de la production totale.

5. Coût - Production - Utilisations

La consommation énergétique théorique pour la préparation d'aluminium selon le procédé Hall-Héroult est égale à 6,5 kWh/kg de métal ; en pratique, la valeur moyenne avoisine 14,5 kWh/kg. L'augmentation de la taille des cuves a néanmoins permis de passer en dessous du seuil de 13 kWh/kg (pour les cellules Pechiney à 280 kA).

L'énergie électrique nécessaire à la production d'un kilogramme d'aluminium est donc environ cinq fois plus élevée que celle nécessaire à la production d'un kilogramme de chlore. Ceci est dû à trois raisons : tout d'abord, la décharge des ions Al(III) implique 3 faradays, ensuite Al a une très faible masse atomique et, enfin, le rendement énergétique des cellules est relativement faible. En effet, ainsi que le montre le *tableau VII*, la tension thermodynamique ne représente que 27 % de la d.d.p. totale appliquée aux bornes d'une cellule. Cette dernière comporte deux autres composantes principales : la surtension anodique (12 %) et, essentiellement (60 %), la chute ohmique dans les électrodes - autant dans l'anode que dans la cathode -, dans les amenées de courant et dans l'électrolyte. Ce dernier terme, très important, est dû à l'espacement (environ 5 cm) entre l'anode et la cathode. Celui-ci permet d'éviter les courts-circuits entre l'anode et la nappe d'aluminium liquide en mouvement sous l'effet du champ magnétique ; il permet, en outre, de maintenir l'électrolyte à la température adéquate.

TABLEAU VII. - Décomposition de la différence de potentiel totale aux bornes d'une cellule industrielle de production d'aluminium, $j = 70 \text{ A/dm}^2$.

Tension thermodynamique	1,19
Surtension anodique	0,48
Surtension cathodique	0,05
Chute ohmique (électrolyte)	1,42
Chute ohmique (électrodes)	<u>1,17</u>
d.d.p. totale	4,31 V

Une unité de production classique peut contenir quelque 240 cellules de 180 kA montées en série. Une telle unité peut produire environ 120 kt d'aluminium par an.

Une série de 120 cuves de 280 kA a été mise en service par Pechiney à Saint-Jean-de-Maurienne (Savoie) en 1986 ; elle possède une capacité de production de 90 000 tonnes/an. Prochainement, Pechiney va construire une nouvelle unité de production d'aluminium ultramoderne, d'une capacité de 215 000 t/an, sur le site de Dunkerque (Nord), à proximité de la centrale nucléaire de Gravelines (Nord). La première cuve (295 kA) devait démarrer en décembre 1991.

Le coût de l'électricité constitue le facteur déterminant de la viabilité économique d'une usine d'aluminium dans un pays donné. L'augmentation substantielle des tonnages d'aluminium de première fusion produit depuis une quinzaine d'années ne concerne

que des pays qui disposent d'électricité à faible coût (Canada, Australie).

A titre d'exemple, peu après la crise pétrolière de 1973, les parts des USA et du Japon représentaient respectivement 28 % et 8 % de la production mondiale. En 1983, la production de ces deux pays a diminué en valeur absolue (d'un facteur 3 pour le Japon) et en valeur relative (leurs parts respectives devenant 23 % et 3 %). Aujourd'hui, la production japonaise (35 000 tonnes en 1989) ne représente plus que 0,19 % de la production mondiale, évaluée à plus de 18 millions de tonnes. Pendant cette même période, la production française a peu varié ; elle est aujourd'hui d'environ 335 000 tonnes. Ces données économiques sont résumées dans le *tableau VIII*.

TABLEAU VIII. - *Évolution de la production d'aluminium de première fusion (kt).* (Source : European Aluminium Association, Düsseldorf, 1990).

	1975	1983	1989
Monde "occidental"	9 902	11 098	14 473
dont :			
France	383	361	335
RFA	678	743	742
Norvège	595	715	859
USA	3 518	3 353	4 030
Canada	880	1 091	1 557
Australie	214	478	1 241
Japon	1 013	256	35
Pays à économie dirigée	2 765	3 247	3 666
dont :			
Chine	180	400	720
URSS	2 100	2 400	2 450
Monde entier	12 667	14 345	18 139

Il convient toutefois de signaler que Pechiney est le troisième producteur mondial d'aluminium de première fusion (869 kt en 1989, soit 4,8 %), derrière Alcoa (2 046 kt) et Alcan (1 643 kt), mais que les 3/5 de sa production sont réalisés hors des frontières de l'Hexagone. La société Aluminium Pechiney possède un savoir-faire qui la place à la pointe de la technologie du procédé Hall-Héroult (mise au point des cellules 280 kA, notamment). Depuis 1980, une cuve sur deux construite dans le monde porte la signature Aluminium Pechiney ; en 1986, plus de 2 100 exemplaires de la cuve 180 kA avaient été vendus à travers le monde.

La hausse constante du prix des matières premières et le coût de l'énergie ont poussé les pays industrialisés à pratiquer le recyclage des déchets métalliques. Par exemple, l'aluminium recyclé représentait 54,6 % de la production de métal primaire aux USA en 1988.

Le prix actuel d'un kilogramme d'aluminium peut être évalué à 14 F.

En France, compte tenu de la production totale réalisée dans l'Hexagone, des importations, des exportations, de la variation des stocks et de la récupération à partir de déchets, la consommation apparente totale d'aluminium s'élevait à 1 000,5 kt en 1989, ainsi que le montre le *tableau IX*.

Les nombreuses applications de l'aluminium découlent de ses remarquables propriétés physiques (faible densité, conductivités thermique et électrique élevées) et chimiques (résistance à la corrosion). Il forme des alliages légers, solides et facilement usinables. Il est considéré comme un matériau stratégique en raison de ses applications dans le domaine militaire.

TABLEAU IX. - *Consommation d'aluminium en France en 1989 (kt).* (Source : European Aluminium Association, Düsseldorf, 1990).

Production		568
dont :		
- aluminium de 1 ^{re} fusion	335	
- aluminium de 2 ^e fusion	233	
Importations		484
dont :		
- aluminium de 1 ^{re} fusion	430,5	
- aluminium de 2 ^e fusion	53,5	
Prélèvements sur stocks		3,5
Aluminium de récupération		65,5
		1 121
Exportations		- 120,5
Consommation totale apparente		1 000,5

Ses utilisations, classées par ordre d'importance décroissante, concernent les parts de marché suivantes (Europe, 1987 ; source : European Aluminium Association) :

- le transport terrestre, aérien et maritime (28 %) : pièces moulées pour automobiles, citernes, wagons, avions (Airbus, Rafale, ...), hélicoptères, fusées (Ariane), bateaux ;
- la construction (20 %) : profilés d'aluminium anodisé pour l'architecture, portes et fenêtres, tôles, toitures ;
- l'emballage (11 %) : les emballages rigides (boîtes, capsules), semi-rigides (tubes) ou souples (feuilles) en aluminium sont en concurrence avec le fer blanc et les plastiques ;
- l'industrie électrique (10 %) : l'aluminium ou ses alliages concurrencent le cuivre dans le domaine du transport et de la distribution de l'énergie électrique ;
- autres utilisations (31 %) : ustensiles de cuisine, de bureau, ...

Conclusion

Ainsi qu'il ressort des propos précédents, la production d'aluminium est coûteuse en énergie. La mise en service de cellules d'électrolyse de grande capacité permet, certes, de faire des économies d'énergie mais il semble que des progrès décisifs ne seront obtenus que grâce à une modification importante du procédé électrolytique. L'électrolyse du chlorure d'aluminium selon le procédé Alcoa n'ayant pu, jusqu'à présent, supplanter le procédé Héroult, on peut penser que l'électrolyse de l'alumine en milieu cryolithe fondue a encore de beaux jours devant elle. La mise au point d'anodes de type "NCA" constituerait vraisemblablement une révolution technologique qui permettrait de réaliser des économies et d'ouvrir ainsi de nouveaux débouchés à l'aluminium. Pour le moment, les applications sont concentrées sur des marchés ciblés, ceux précisément où les propriétés spécifiques de ce métal apportent des avantages inégalables. Les articles en aluminium peuvent être recyclés facilement, à moindre coût. Le développement du recyclage sera un élément déterminant de l'avenir de ce métal.

Bibliographie spécifique

- K. Grjotheim et B.J. Welch, "Aluminium Smelter Technology", 2^e édition, Aluminium Verlag, Düsseldorf, 1988.
Matériaux et Techniques, numéro spécial "Aluminium", 1986, n° 5-6.

La Technique Moderne, numéro spécial "1886-1986 ; cent ans d'aluminium", 1986, n° 5-6.

Rapport statistique annuel de l'European Aluminium Association, Düsseldorf, 1990.

V. De Nora, in "Performance of Electrodes for Industrial Electrochemical Processes", F. Hine, B.V. Tilak, J.M. Fenton, et J.D. Lisius eds., The Electrochemical Society, Pennington NJ, USA, 1989, p. 1.

III B Fluor

1. Introduction

Le fluor occupe une place privilégiée dans le tableau périodique des éléments : premier de la série des halogènes, c'est l'élément le plus électronégatif ; sa réaction sur l'eau est très exothermique. La quasi-impossibilité de préparer le fluor élémentaire par l'action d'un oxydant sur les ions fluorures F^- entraîne la nécessité d'utiliser un procédé électrolytique, en milieu non aqueux. Ainsi, Moissan prépara pour la première fois le fluor par électrolyse d'une solution peu concentrée de KF en solvant HF anhydre. Resté longtemps une curiosité de laboratoire en raison des difficultés technologiques liées à sa préparation et à sa maintenance, et de son coût élevé, le fluor est devenu un élément stratégique depuis la deuxième guerre mondiale : il est, en effet, nécessaire à la préparation de l'hexafluorure d'uranium, composé gazeux qui permet la séparation par diffusion gazeuse des isotopes de ce métal, faisant ainsi entrer le fluor dans le cycle du combustible nucléaire.

De nos jours, le fluor est préparé industriellement par électrolyse du sel fondu KF-2HF à une température avoisinant 100 °C ; la différence de potentiel appliquée aux bornes des cellules (de l'ordre de 10 V) est considérable pour un procédé industriel d'électrochimie préparative. Les très faibles rendements énergétiques qui en résultent induisent un coût élevé qui n'est acceptable que parce que le fluor est irremplaçable pour certaines de ses applications, détaillées ci-après.

Néanmoins, depuis quelques années, on assiste à une recrudescence de la recherche fondamentale et appliquée visant à une meilleure compréhension de la cinétique réactionnelle afin d'en déduire des améliorations du procédé de préparation actuel, ce qui pourrait ouvrir de nouveaux débouchés.

2. Données thermodynamiques et cinétiques

Quel que soit l'électrolyte utilisé (KF-nHF, avec $n = 1$ ou 2), les réactions aux électrodes sont :

- à la cathode : dégagement d'hydrogène ;
- à l'anode : dégagement de fluor.

Malgré les nombreuses divergences observées dans la littérature quant à la valeur de la tension thermodynamique de décomposition, il est aujourd'hui établi que celle-ci est toujours voisine de 2,9 V. Son calcul fait intervenir l'activité de HF en solution, ou, ce qui revient au même, la pression de vapeur de HF en équilibre avec la phase liquide.

Le potentiel d'équilibre du couple F_2/F^- n'est pas mesurable car tous les matériaux anodiques sont oxydés dans ce milieu à l'état de fluorures avant le dégagement de fluor. D'un point de vue pratique, le seul matériau anodique industriellement utilisable est le carbone. La tension de décomposition de HF correspondant à la formation de H_2 à la cathode et de fluorure de graphite solide $(CF_x)_n$ à l'anode est égale à 1,45 V.

La cinétique de la réaction de dégagement de fluor à l'anode est intéressante à considérer du point de vue fondamental car elle est caractérisée par une pente de Tafel b particulièrement élevée. Les courbes courant-tension, qui dépendent considérablement du matériau d'électrode (degré de graphitisation du carbone,

porosité, ...), présentent souvent deux parties linéaires distinctes dont les pentes sont respectivement 0,3 à 0,4 V (densités de courant $< 0,1$ A/dm²) et 0,7 à 0,9 V en régime de production de fluor à haut potentiel. Il en résulte un coefficient de transfert anodique très faible ($\beta < 0,1$). La constante de vitesse standard pour la réaction est évaluée à $k^0 = 2 \cdot 10^{-8}$ cm/s.

Les surtensions très élevées ont été attribuées à plusieurs raisons : effet de bulles, surtension ohmique mais surtout inhibition du transfert électronique à l'interface liée à la présence d'une couche passivante de fluorure de graphite solide très peu conductrice.

L'interface carbone/ CF_x /KF-nHF est un exemple particulier de structure MIE (Métal/Isolant/Électrolyte) décrite par le modèle de Gurney-Gerischer et pour laquelle le courant s'écoule par effet tunnel. La probabilité de franchissement de la barrière énergétique par les électrons (et donc l'intensité du courant) dépend du matériau d'électrode, de la composition de l'électrolyte et du potentiel appliqué. Dans les conditions habituelles d'électrolyse industrielle, la surtension anodique avoisine 3 V, ce qui est considérable.

3. Description du procédé

3.1. L'électrolyte

Préparé à partir du sel de Frémy KF-HF par addition de HF, il a pour composition KF-2HF et fond à environ 75 °C. La température d'utilisation est voisine de 100 °C. Le réajustement de l'acidité à cette composition en cours d'électrolyse est indispensable car un bain trop peu acide entraîne la "polarisation" des anodes (élévation de la d.d.p. aux bornes de la cellule, pour un courant constant imposé) tandis qu'un milieu trop acide engendre la corrosion des pièces métalliques des cellules, la polarisation des anodes et de fortes tensions de vapeur de HF dans les gaz produits.

La préélectrolyse du sel fondu a pour but d'éliminer diverses impuretés, notamment les traces d'eau. Elle est effectuée dans une cellule annexe, comportant des anodes en nickel qui se corrodent au cours de cette opération. Le sel purifié est ensuite transvasé dans la cellule de production de fluor, après ajout de fluorure de lithium (1 à 2 %). Des études récentes ont en effet montré qu'en présence de fluorure de lithium le composé surfacique formé sur les anodes au cours de l'électrolyse avait pour composition CF_xLi_y . La formation de ce composé d'intercalation plus conducteur que CF_x abaisse la surtension anodique et améliore la mouillabilité des anodes par le sel fondu.

3.2. Les électrodes

L'acier, porté à un potentiel négatif, n'est pas corrodé dans l'électrolyte KF-2HF et constitue un matériau cathodique économique. Les anodes sont en carbone non graphité, tous les autres matériaux étant soit corrodés, soit passivés ou même complètement détruits (délimitement du graphite, par exemple). Il a été dit plus haut que les surtensions sont essentiellement de nature anodique. En plus de la cinétique très lente de dégagement du fluor sur le carbone, d'autres problèmes sont rencontrés industriellement, en particulier la fragilité des connexions avec le dispositif d'alimentation électrique, la fissuration de certaines électrodes ou leur polarisation. L'"effet d'anode", abondamment décrit dans la littérature antérieure à 1980, semble avoir quasiment disparu grâce à un effort de recherche portant sur l'optimisation des techniques de fabrication des électrodes en carbone.

Le polissage des électrodes a été proposé pour améliorer leurs performances ; une étude récente a montré que, lors du polissage, des particules d'agent polissant (Al_2O_3 , MgO, ...) s'inséraient mécaniquement à la surface des échantillons et que, au cours de l'électrolyse, la fluoration des oxydes métalliques engendrait des composés CF_xM_y ($M = Al, Mg, \dots$) plus conducteurs que CF_x , améliorant ainsi la cinétique de dégagement du fluor.

Dans les cellules classiques, la "polarisation" des anodes de carbone ou leur détérioration nécessitent leur remplacement, opération de maintenance délicate et coûteuse qui entraîne l'arrêt de la cellule et, le plus souvent, le démontage du couvercle supérieur.

3.3. La cellule

La cellule française Comurhex comporte un corps de cellule en acier recouvert intérieurement d'un revêtement en Monel. Le bilan énergétique montre que la grande quantité de chaleur libérée par effet Joule ne peut pas être évacuée uniquement par rayonnement et convection avec l'atmosphère ambiante ; il est nécessaire d'adjoindre des serpentins de refroidissement dans lesquels on injecte de l'eau froide. Notons qu'une injection de vapeur dans ces mêmes serpentins permet de maintenir la cellule en température en dehors des périodes d'électrolyse. En effet, la cristallisation du sel pourrait entraîner une fissuration des électrodes de carbone. Dans certaines cellules, on préfère faire circuler l'électrolyte pour le maintenir à la température requise.

Les cellules comportent des jupes métalliques (ou des diaphragmes) qui séparent les compartiments anodique et cathodique ; en effet, l'introduction accidentelle d'hydrogène dans le compartiment anodique ou de fluor dans le compartiment cathodique entraînerait une recombinaison immédiate, quelquefois explosive, qui induirait une chute du rendement faradique. Afin d'éviter ce phénomène, la distance qui sépare les anodes des cathodes est plus importante que dans la plupart des autres procédés électrolytiques.

La présence d'un séparateur et l'espacement important des électrodes engendrent des chutes ohmiques très importantes, estimées à 3 V pour une intensité de 6 000 A et une densité de courant de 12 A/dm².

Enfin, les cellules sont pourvues d'un dispositif d'alimentation en HF gazeux afin de compenser les pertes en HF par électrolyse et par évaporation, et maintenir ainsi un "titre HF" aussi voisin que possible de 40 % en poids (c'est-à-dire pour que la composition de l'électrolyte soit KF-2HF).

Il existe d'autres types de cellules utilisées à l'étranger (Union Carbide, ICI, Montecatini) qui diffèrent assez peu du type Comurhex, et qui sont décrits dans la littérature. Leurs capacités de production, très voisines, sont de 3 à 4 kg de fluor par heure. Au Japon, où la préparation d'UF₆ n'est pas un débouché, des tonnages faibles suffisent pour les besoins de l'industrie. Des cellules plus petites, rarement décrites dans la littérature, sont alors utilisées. Enfin, des cellules d'un type nouveau ont été conçues aux USA. Pourvues d'anodes cylindriques avec évacuation du fluor par l'intérieur de l'électrode, elles devraient permettre des économies d'énergie grâce à la réduction du terme de chute ohmique dans le bilan énergétique ; le coût élevé de ces cellules (en particulier celui des anodes) est un frein à leur développement.

4. Coût - Production - Utilisations

Si on décompose la d.d.p. aux bornes d'une cellule industrielle fonctionnant sous une densité de courant de 12 A/dm² (voir tableau X), on constate qu'environ le tiers est dû à la tension thermodynamique de décomposition de HF (2,9 V) ; le deuxième tiers est attribué à la surtension anodique (cinétique lente) et le troisième tiers à la chute ohmique.

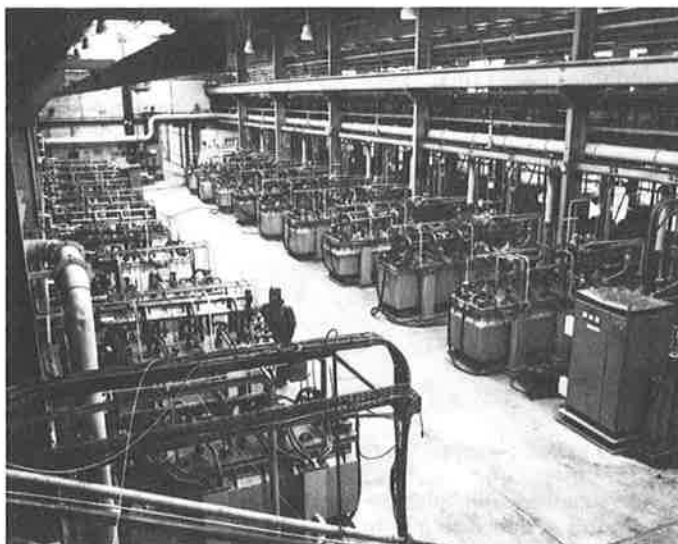
Il en résulte un rendement énergétique très faible, voisin de 30 %. La consommation énergétique est de l'ordre de 15 kWh par kg de fluor. L'énergie considérable dissipée par effet Joule nécessite la présence de serpentins de refroidissement pour éviter l'échauffement de l'électrolyte à des températures supérieures à 100 °C, qui induirait des tensions de vapeur de HF élevées et par conséquent la nécessité d'une purification plus importante du fluor produit.

TABLEAU X. - Décomposition de la différence de potentiel totale aux bornes d'une cellule industrielle de production de fluor Comurhex, $I = 6 \text{ kA}$.

Tension thermodynamique	2,9
Surtension anodique	3,0
Surtension cathodique	0,2
Chute ohmique (électrolyte)	3,0
Chute ohmique (électrodes)	0,5
d.d.p. totale	9,6 V

Le coût du fluor, difficile à connaître pour cet élément stratégique, est évalué à 5-8 \$/kg. Le coût des matières premières (principalement HF) intervient pour environ 30 % et l'électricité seulement pour 11 %. Ce dernier chiffre permet de comprendre le peu d'empressement de l'industrie à financer des études coûteuses pour tenter de réduire la consommation énergétique liée à la production de fluor ! Notons toutefois que l'amélioration du procédé diminuerait aussi les coûts de maintenance.

Les principaux pays producteurs d'UF₆ et donc de fluor sont les USA, la France (Société Comurhex, du groupe Pechiney), la Grande-Bretagne et le Canada. En France, le fluor est produit sur le site de Pierrelatte (Drôme) - Voir photo III B 1. D'autres pays, qui ne possèdent pas de centrales nucléaires, produisent des tonnages plus faibles, destinés à des applications particulières.



Photographie III B 1 : Salle d'électrolyse de Pierrelatte (Drôme) - Cellules de production de fluor - Documentation Comurhex.

En 1984, la production globale des USA, de l'Europe et du Japon était estimée à 12 000 tonnes (capacité installée : 16 000 tonnes), dont 55 % pour la préparation d'UF₆, destiné à la séparation des isotopes de l'uranium, et 41 % pour la préparation de SF₆, gaz inerte possédant des propriétés diélectriques remarquables. La production d'UF₆ dépend beaucoup de la conjoncture internationale, en particulier du prix du pétrole ; celle de SF₆ est stable.

La tendance actuelle est une augmentation des autres utilisations du fluor, notamment pour la synthèse de fluorures de graphite (matériau cathodique de piles au lithium à haute densité d'énergie) et la préparation de "vecteurs de fluor", composés solides (CoF₃, sels de perfluoroammonium), liquides (IF₅) ou gazeux (NF₃). Ces composés, dont la manipulation et le stockage sont moins dangereux que ceux du fluor, se décomposent thermiquement pour engendrer ce gaz.

5. Conclusion. Perspectives

Le coût élevé du fluor et surtout les problèmes liés à sa manipulation, son transport et son stockage, destinent cet halogène à des applications très particulières pour lesquelles il n'existe pas de produit de substitution. Une alternative intéressante consiste à préparer, à l'aide de fluor élémentaire, des "vecteurs de fluor" solides, liquides ou gazeux, facilement transportables, stockables et manipulables. Leur utilisation, en toute sécurité, serait notamment envisageable dans des petites unités industrielles de fluoration de molécules organiques à haute valeur ajoutée.

Il est certain que les retombées des études fondamentales menées depuis quelques années dans tous les pays producteurs permettront d'abaisser les coûts de production. En particulier, la préparation d'anodes en carbone "dopé" semble une voie prometteuse, le but à atteindre étant la formation à l'interface électrode/sel fondu d'un composé ternaire conducteur stable du type CF_xM_y , dans lequel M est un métal.

Des électrolytes de composition NH_4F-nHF , dont la température de fusion est voisine de la température ambiante, ont été proposés pour remplacer $KF-2HF$; toutefois, les énormes problèmes de corrosion rencontrés dans ces bains et la difficulté de trouver un matériau anodique performant n'ont pas permis de les utiliser industriellement pour produire du fluor. Notons qu'un procédé nouveau à haute température, basé sur l'électrolyse de la fluorine (CaF_2) en solution dans un bain à base de tétrafluoroborates et de fluorures alcalins, a été décrit dans la littérature.

Bibliographie spécifique

- T. Nakajima, T. Ogawa et N. Watanabe, *J. Electrochem. Soc.*, **1987**, *134*, 8.
P.T. Hough et D.M. Novak-Antoniou, Brevet US 4 602 985 (El-dorado Resources Ltd.), **1986**.
D. Devilliers, B. Teisseyre, M. Vogler et M. Chemla, *J. Appl. Electrochem.*, **1990**, *20*, 91.
D. Devilliers, H. Groult et M. Vogler, *L'Actualité Chimique*, mars-avril **1990**, 81.
G. Mamantov, T.M. Laher, *J. Electrochem. Soc.*, **1989**, *136* (3), 673.

III C Sodium - Magnésium - Lithium

Ces trois métaux sont produits par électrolyse d'un mélange de chlorures métalliques fondus. La production mondiale des deux premiers avoisine quelques centaines de milliers de tonnes ; elle est cent fois moindre pour le lithium.

1. Sodium

1.1. Procédé

Le procédé basé sur l'électrolyse de l'hydroxyde de sodium fondu est aujourd'hui quasiment abandonné au profit de l'électrolyse du chlorure de sodium raffiné.

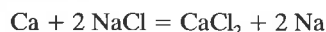
Pour ce faire, le procédé Downs utilise l'électrolyte $NaCl$ (40 % en poids) - $CaCl_2$ (60 %) à 600 °C. Il est également possible d'utiliser le mélange ternaire $NaCl$ (28 %) - $CaCl_2$ (26 %) - $BaCl_2$ (46 %). Le chlorure de baryum n'est pas électrolysé en même temps que $NaCl$, contrairement à $CaCl_2$ dont la consommation est d'environ 25 kg par tonne de sodium produite.

A l'anode de graphite se dégage du chlore, tandis que les ions Na^+ se déchargent à la cathode en fer ou en cuivre. Le sodium formé, moins dense que l'électrolyte, surnage et est collecté. La présence d'un diaphragme évite le contact entre les produits formés.

La tension thermodynamique de décomposition de $NaCl$ à cette température est égale à 3,45 V ; la d.d.p. aux bornes de la cellule s'élève à 7 V pour une densité de courant voisine de 100 A/dm². La chute ohmique considérable est responsable de cette valeur élevée de la d.d.p. ; en effet, les surtensions sont très faibles dans les conditions opératoires précitées.

Le rendement faradique est relativement faible (0,80 à 0,90), indiquant l'existence de réactions parasites de recombinaison. On notera ainsi que la présence de traces d'eau ou d'ions oxyde dans l'électrolyte induit une oxydation de l'anode en graphite, avec dégagement de CO_2 et CO .

Au potentiel de la cathode, une petite quantité d'ions Ca^{2+} se décharge simultanément aux ions Na^+ ; le calcium formé, plus dense que l'électrolyte, s'écoule dans le fond de la cellule, et donne lieu à l'équilibre :



Grâce à cet équilibre, la quantité de calcium dans la cellule reste faible (0,5 à 1 %) ; le sodium produit doit être purifié, notamment pour certaines applications spéciales qui nécessitent une teneur en calcium inférieure à 10 ppm (refroidissement des réacteurs nucléaires).

Une salle d'électrolyse comporte environ 50 cellules ; la durée de vie d'une cellule est de l'ordre de 2 000 jours. Les paramètres moyens de fonctionnement sont : $I = 50$ kA pour une tension aux bornes de 7 V.

La consommation énergétique pour ce procédé est d'environ 10 kWh par kg de sodium.

1.2. Production - Coût - Utilisations

La production mondiale de sodium est évaluée à 110 000 t/an, pour une capacité installée de 140 000 t (en 1989). La tendance actuelle n'est pas au développement du marché. Le sodium est produit essentiellement aux USA (Du Pont de Nemours et R.M.I. totalisent plus de 50 % de la production mondiale), au Japon (Nippon Soda) et en Europe (40 000 tonnes, dont : Royaume-Uni : Associated Octel ; R.F.A. : Degussa ; France : Métaux Spéciaux S.A. du Groupe Pechiney). La capacité annuelle de l'usine française de Pomblière-Saint-Marcel (Savoie) s'élève à 13 000 tonnes.

La demande en sodium métallique a diminué notablement au cours des dix dernières années. Selon la pureté du métal, son prix peut varier de 12 à 100 F/kg.

Les principales utilisations du sodium sont les suivantes :

- Préparation d'additifs anti-détonants pour les essences tels que le plomb tétraéthyle ou le plomb tétraméthyle selon la réaction :



avec $R = C_2H_5$ ou CH_3 .

On notera toutefois que la tendance actuelle est de diminuer la teneur en plomb des essences, voire même de l'éliminer complètement car l'essence "plombée" est incompatible avec l'emploi de pots d'échappement catalytiques.

- Fluide de refroidissement des réacteurs nucléaires à neutrons rapides (type Phénix, Superphénix en France ; Monju au Japon).

- Métallurgie : réduction des halogénures de titane, tantale.

- Chimie fine : c'est un réactif utilisé en synthèse organique, à l'état métallique ou sous forme d'alcooates, d'amidure, d'hydru-re, de borohydrure, etc., les intermédiaires étant tous préparés à partir de sodium métallique.

- Matériau anodique des batteries sodium-soufre à haute densité d'énergie destinées aux véhicules à traction électrique.

2. Magnésium

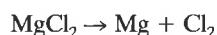
Ce métal est obtenu par électrolyse du chlorure de magnésium anhydre. Deux types de cellules existent sur le marché : la cellule

développée par Dow Chemical Company et la cellule I.G. Farben-industrie.

L'électrolyte est un mélange de $MgCl_2$ (20-30 %), $NaCl$ (50-60 %) et $CaCl_2$ (environ 15 %), à une température comprise entre 720 et 780 °C. Les cathodes sont en fer et les anodes en graphite ; ces dernières sont le siège d'un dégagement de chlore, les ions Mg^{2+} se déchargeant à la cathode.

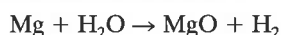
Le magnésium fondu surnage ; il est collecté, comme le chlore, par le haut de la cellule.

On utilise également, de nos jours, l'électrolyte $NaCl-KCl-CaCl_2-MgCl_2$. Les cellules possèdent des anodes verticales en graphite et des cathodes en acier. La réaction est :



La tendance actuelle est d'accroître la capacité des cellules (passer de 40 à 400 kA), et d'abaisser le coût énergétique (le ramener de 17 à 10 kWh par kg de magnésium). Des cellules bipolaires ont été proposées récemment.

Le chlorure de magnésium "anhydre" nécessaire à l'alimentation de la cellule contient rarement moins de 1 % d'eau ; cette eau est partiellement éliminée de la cellule par évaporation lors du chargement, ou par électrolyse. Elle peut aussi réagir avec le magnésium déjà formé selon la réaction :



Cette réaction est particulièrement gênante car l'oxyde de magnésium formé ne peut plus être électrolysé.

Dans le meilleur des cas, le rendement faradique est voisin de 0,90 et le métal obtenu, très pur, renferme jusqu'à 99,9 % de magnésium. Dans la pratique courante, le rendement faradique, très dépendant de la teneur en eau de l'électrolyte, est compris entre 0,75 et 0,85.

La tension de décomposition de $MgCl_2$ est voisine de 2,5 V ; la tension appliquée à la cellule (Dow) est comprise entre 6 et 7 V. La densité de courant anodique (500 à 1 000 A/dm²) est très supérieure à la densité de courant cathodique (100 A/dm²). La consommation énergétique est de l'ordre de 17 à 20 kWh/kg.

Le magnésium est principalement utilisé pour la préparation d'alliages, notamment avec l'aluminium, et pour la désulfuration dans l'industrie du fer.

La production mondiale totale, par les procédés chimique et électrochimique, était estimée à plus de 330 000 tonnes en 1988, dont 140 000 tonnes pour les USA (Dow Chemical), 41 000 tonnes pour la Norvège (Norsk Hydro) et 13 600 tonnes pour la France (Pechiney). En ce qui concerne notre pays, la voie électrolytique a été abandonnée il y a environ 20 ans, au profit de la silicothermie. La production est localisée sur le site de Marignac (Haute-Garonne), dont la capacité s'élève à 17 000 t (production en 1990 : 14 600 t).

3. Lithium

Ce métal se prépare par électrolyse du chlorure de lithium ; les cellules sont semblables à celles utilisées pour préparer le sodium, avec des anodes en carbone et des cathodes en acier, séparées par un diaphragme en acier pour éviter la recombinaison des produits.

On préfère souvent l'eutectique $LiCl-KCl$ à $LiCl$ fondu car ce dernier sel est très corrosif ; de plus, cela permet d'abaisser la température de travail.

Le lithium fondu et le chlore sont évacués par le haut de la cellule. Leur pureté est supérieure à 99 %, mais il faut que les produits de départ soient très purs ($LiCl > 99,6$ %, $KCl > 98,9$ %).

La d.d.p. est de 6,8 V, l'intensité de 1,42 kA et la température de 450 °C. Le rendement faradique est de 0,80 et la consommation énergétique avoisine 36 kWh par kg de lithium.

Le lithium métallique trouve ses principales applications dans la préparation d'alliages très performants destinés à l'industrie élec-

tronique, électrotechnique, nucléaire et aéronautique. Les piles à haute densité d'énergie (Li/MnO_2 ; Li/CF_x) ne représentaient que 1 % du lithium consommé en 1985 mais ce marché est en rapide progression.

Le lithium est fabriqué en France par la société Métaux Spéciaux, du groupe Pechiney, sur le site de Pomblière-Saint-Marcel actuellement au stade pilote semi-industriel. Un "joint venture" entre Pechiney et la société britannique Alcan est sur le point d'être créé pour la fourniture de lithium à l'industrie aéronautique. Airbus Industrie envisage en effet d'alléger les avions d'environ une tonne par l'utilisation d'alliages Al-Li.

La production mondiale avoisinait 8 000 tonnes en 1985 et devrait atteindre 12 000 tonnes en l'an 2000.

Des métaux alcalins ou alcalino-terreux tels que le potassium, le calcium et le baryum étaient produits auparavant par électrolyse mais cette méthode est aujourd'hui abandonnée.

III D Autres procédés en milieu igné

Dans ce court paragraphe, nous nous bornerons à détailler la préparation électrochimique du hafnium, qui fait l'objet d'un développement industriel en France. Enfin, nous traiterons des perspectives envisagées à court ou moyen terme pour d'autres métaux : titane, niobium, tantale, difficiles à préparer par voie chimique.

1. Hafnium

Ce métal peut être élaboré à partir du tétrachlorure par différents procédés, selon le degré de pureté requis par les utilisateurs. Par exemple, l'éponge de hafnium peut être produite suivant un procédé Kroll, identique à celui mis en œuvre pour le zirconium. La société Cezus, du groupe Pechiney, a développé un procédé original conduisant à un produit de plus grande pureté (99,97 %), basé sur l'électrolyse du chlorure de hafnium, dans un bain de chlorures fondus à 800 °C. Ce procédé constitue désormais la méthode de production de base de ce métal sur le site de Jarrie (Isère), avec une capacité installée de 25 tonnes par an.

Pour certaines applications qui nécessitent une qualité ultrapure (élaboration de superalliages), une purification ultérieure par le procédé van Arkel est mise en œuvre. Il consiste à transformer le hafnium à purifier en iodure de hafnium gazeux et à décomposer thermiquement ce dernier.

2. Titane

Ce métal constitue un matériau de choix pour l'industrie aéronautique et spatiale (50 % du marché) et l'industrie chimique (électrodes, réacteurs, canalisations). Sa production, voisine de 60 000 tonnes en 1985, est actuellement en progression constante.

Pour sa préparation, le procédé chimique Kroll est le plus répandu. Il consiste en une carbochloruration de l'oxyde TiO_2 vers 1 000 °C pour obtenir le tétrachlorure gazeux, que l'on réduit ensuite par le magnésium vers 1 000 °C. Le procédé Hunter, variante du précédent, utilise du sodium à la place du magnésium.

Depuis les années 1950, plusieurs procédés de réduction électrochimique de $TiCl_4$ en milieu sels fondus ont été proposés et développés au stade pilote car on estime que cette méthode de préparation devrait consommer deux fois moins d'énergie que le procédé chimique (compte tenu de l'énergie requise pour la préparation du magnésium ou du sodium). Les électrolytes le plus souvent envisagés sont le $NaCl$ fondu ou l'eutectique $LiCl-KCl-NaCl$.

Une cellule d'un type nouveau a été mise au point par Howmet, filiale américaine du groupe Pechiney, qui dispose ainsi d'une unité pilote de fabrication de titane électrolytique. D'autre part, la société américaine R.M.I. envisage de construire une usine de production de titane par électrolyse en Amérique du Nord, selon le procédé développé par la société italienne Elettrochimica Marco Ginatta.

3. Perspectives

L'électrochimie en milieu sels fondus a été envisagée pour la pré-

paration d'autres métaux tels que le niobium et le tantale. En effet, aux températures élevées correspondent des cinétiques réactionnelles plus favorables qu'à température ordinaire.

Une Action de Recherche Concertée (C.N.R.S.) sur le thème "Procédés de métallurgie extractive utilisant les sels fondus" a ainsi été menée depuis quelques années. Les études à caractère fondamental, réalisées dans des électrolytes à base de chlorures ou fluorures alcalins ou alcalino-terreux, présentent des perspectives d'application au développement d'un procédé.

XVth International Carbohydrate Symposium

Palais des Congrès de Paris

5-10 juillet 1992

Le XVI^e Congrès International sur les Hydrates de Carbone, sous les auspices de l'IUPAC, aura lieu du 5 au 10 juillet 1992 au Palais des Congrès de Paris.

Ce Symposium comportera des conférences plénières, des conférences sur thèmes et des communications orales et par affiches.

Le programme du Symposium couvrira tous les aspects de la Chimie et de la Biochimie des Hydrates de Carbone.

Les différentes contributions au Symposium seront regroupées selon les rubriques : Structure, Synthèse, Biochimie, aspects Appliqués et Industriels.

Les personnalités scientifiques suivantes ont accepté de présenter des conférences plénières : J.P. Carver (Canada), H.E. Conrad (USA), A. Eschenmoser (Suisse), B.O. Fraser-Reid (USA), Y. Kishi (USA), T. Ogawa (Japon), J.C. Paulson (USA), W. Saenger (Allemagne), A. Vasella (Suisse), C.H. Wong (USA).

Président du Congrès : Pierre Sinay, École Normale Supérieure, Laboratoire de Chimie, UA 1110, 24 rue Lhomond, 75231 Paris Cedex 05, France. Fax : 33/1/47.07.68.56.

Pour plus d'information et pour recevoir la deuxième circulaire contacter : Jean-Claude Depezay, Secrétaire général XVI^e ICS, Laboratoire de Chimie, URA 400, Université René Descartes, 45 rue des Saint-Pères, 75270 Paris Cedex 06, France. Fax : 33/1/42.86.04.02.

Deux Pré-Symposiums sont organisés :

- **International Workshop on Conformational Studies of Oligosaccharides, Polysaccharides and Glycoconjugates** (Président S. Perez, INRA, BP 527, F-44026 Nantes, France. Fax : 33/40.67.50.05). Le Croisic, France, 29 juin-2 juillet 1992.
- **Carbohydrates as Organic Raw Materials (International Workshop II)** (Président G. Descotes, Université Lyon I, 43 bd du 11-novembre-1918, F-69622 Villeurbanne, France. Fax : 33/78.89.89.14). Lyon, France, 2-3 juillet 1992.

Les procédés d'électrosynthèse organique

André Savall

Introduction

L'électrochimie est une discipline très ancienne et irremplaçable pour la préparation de produits minéraux. Par contre, en synthèse organique force est de constater qu'elle ne connaît que des développements modestes comparés aux procédés catalytiques ou faisant intervenir des réducteurs ou des oxydants chimiques.

L'application de cette discipline en synthèse organique a connu sa véritable naissance industrielle avec la mise au point en 1965 par la Monsanto, aux USA, d'un procédé commercial d'électrosynthèse de l'adiponitrile par hydrodimérisation cathodique de l'acrylonitrile en milieu hydro-organique. Cette réalisation a beaucoup impressionné les milieux scientifiques et industriels concernés par la chimie organique. La naissance, à la même époque, du procédé Nalco de fabrication de tétraalkylplombs en milieu anhydre a de même fortement contribué à l'intérêt porté à l'électrosynthèse organique. L'avènement de ces deux procédés mettait subitement à l'ordre du jour un domaine d'application de l'électrochimie jusqu'alors quasi ignoré ; cette technique apparaissait en effet, aux yeux de nombreux scientifiques, comme une discipline exclusivement réservée à l'analyse et à l'élaboration de produits non organiques.

Ces deux procédés d'électrosynthèse organique jaillissant dans une période de plein développement économique, industriel et scientifique ont déclenché chez certains électrochimistes et chimistes organiciens un optimisme candide quant à l'avenir de cette discipline. Vingt-cinq ans après ces deux innovations industrielles, qu'en est-il des procédés d'électrosynthèse organique ? La réponse est évidente dans le domaine d'installations lourdes d'une capacité de production de 10^4 à 10^5 tonnes par an, rien de nouveau n'a vu le jour dans le monde depuis un quart de siècle bien que le procédé de l'adiponitrile ait été constamment amélioré depuis. Faut-il pour autant en déduire que ce domaine est en cours de stagnation ou bien de liquidation pour raison de déception ? Ce n'est pas le cas, bien au contraire le développement des appareillages électrochimiques a permis l'extension de méthodes électroanalytiques très sophistiquées qui ont conduit à l'étude détaillée des mécanismes des réactions de réduction ou d'oxydation d'innombrables composés organiques. Des progrès considérables ont été réalisés dans le domaine des études expérimentales et théoriques de mécanismes depuis une trentaine d'années avec l'emploi généralisé des milieux organiques anhydres. Des cellules de laboratoire polyvalentes sont maintenant disponibles ; elles peuvent être mises en œuvre facilement pour effectuer en quelques heures d'électrolyse la transformation de quelques grammes de réactif en vue de déterminer les bilans de réaction. Comme en attestent un grand nombre d'ouvrages publiés ces dernières années, l'électrochimie organique est en fait aujourd'hui un secteur de la chimie disposant d'un corps de doctrine parfaitement défini et qui a été élaboré à partir d'un nombre impressionnant d'études [1-7]. Tout comme en chimie organique il est possible, dans une certaine mesure, d'émettre des hypothèses pour des réactions non encore testées.

Cependant, face aux progrès spectaculaires des fondements de cette discipline, ses applications au domaine de la synthèse à l'échelle industrielle n'ont pas connu un tel mouvement en avant. Il est opportun, à ce propos, de relever qu'en ce qui concerne les procédés chlore-soude, dont certains sont allégrement centenaires, les progrès les plus spectaculaires ont en fait été réalisés ces vingt dernières années ; citons pour exemples l'utilisation des anodes stables en dimensions (DSA) qui ont remplacées les traditionnelles anodes de graphite dans les années 70, ainsi que l'emploi des membranes échangeuses de cations. Cette dernière technique, qui a été développée au Japon sous la pression des pouvoirs publics dans les années 60 en raison de contraintes écologiques, se généralisera progressivement en Europe pour des raisons économiques. Ces deux innovations ont profondément transformé et amélioré la fabrication du chlore et de la soude dont on croyait les technologies comme définitivement figées il y a encore trente ans. Ce parallèle illustre la place actuelle de l'électrosynthèse organique : c'est une technique en plein essor au laboratoire, mais les études en vue de promouvoir son développement à l'échelle industrielle sont en nombre relativement limité. L'une des raisons de cette situation est que les technologies appliquées aux procédés d'électrosynthèse organique sont trop souvent calquées sur celle de l'électrochimie minérale (utilisation des mêmes séparateurs, des mêmes anodes...). Toute recherche d'élaboration de matériaux nouveaux ou spécifiques pour l'électrosynthèse organique étant très onéreuse il en résulte que spontanément le chercheur ou l'ingénieur teste en priorité les produits déjà commercialisés et qui sont utilisés en électrochimie minérale.

Cependant, en dépit d'un bilan qui, au niveau des applications en synthèse organique industrielle, demeure très modeste, l'utilisation d'un réactif non polluant et aussi peu onéreux que l'électron, comparé aux réactifs classiques oxydants ou réducteurs, exerce un puissant attrait pour les chimistes organiciens, aussi bien que pour les milieux industriels. Aujourd'hui, c'est dans le secteur de la chimie fine que certaines études sont parvenues au stade pilote, voire même commercial, pour des fabrications variées d'intermédiaires de synthèse à haute valeur ajoutée ou de produits finis intéressants la pharmacie, la parfumerie, etc.

En France, les efforts consentis en électrochimie organique dans les centres de recherche industriels et universitaires ne sont pas négligeables. L'activité passée des laboratoires français dans ce domaine peut être quantifiée par le décompte d'environ 200 brevets dans la bibliographie de Swann [7] qui couvre la période s'étendant de 1803 à 1975. Toutefois, bien que cette activité ait toujours intéressé l'industrie chimique, il n'en demeure pas moins qu'en 1982, Cauquis constatait que si des recherches parfois poussées jusqu'au stade du pilote industriel semblaient avoir été effectuées à cette époque, aucun procédé important n'avait encore vu le jour en France [8].

D'une façon générale, dans les procédés d'électrosynthèse organique, les problèmes scientifiques et les paris technologiques

accompagnant le double changement d'échelle, d'une part, en quantité (du gramme à la tonne), et d'autre part, dans le temps (de l'heure à l'année) sont hardus, et la somme d'expériences acquises à ce jour, bien que non négligeable, n'a pas encore atteint la taille critique permettant une sûreté dans l'extrapolation, équivalente à celle que l'on connaît dans les procédés chimiques classiques. Aujourd'hui deux facteurs agissent favorablement pour ce développement. D'une part, le choix des matériaux disponibles pour constituer des séparateurs et des électrodes s'élargit de plus en plus. Mieux, des procédés s'affranchissant de l'utilisation du séparateur ont effectué récemment une percée importante dans le secteur de l'électrosynthèse de produits à très haute valeur ajoutée. D'autre part, l'apport des techniques du génie électrochimique [9, 10], une discipline en plein développement, peut être fructueux dans ce domaine. A la condition qu'il ensemence la recherche en amont, c'est-à-dire dès l'étude de l'identification des caractères physique et chimique du procédé, le génie électrochimique sera très utile à la phase de développement du procédé. Ces techniques ont pour objectifs, à partir des données du laboratoire, de reproduire et améliorer, à grande échelle, le rendement chimique en produit isolé, l'efficacité en courant, la conversion et la sélectivité du procédé. Cette phase de développement peut faire appel aux méthodes de la modélisation, mais le recours à l'expérimentation (parfois de longue durée) sur pilote reste la voie la plus sûre pour tester la technique et les matériaux avant tout projet d'industrialisation.

L'objectif de cet article est d'apporter un éclairage sur les développements récents des procédés d'électrosynthèse organique portés à la connaissance du domaine public en France.

1. Les transferts d'électrons aux électrodes. Critères de classification des procédés d'électrosynthèse organique étudiés en France

Par la méthode électrochimique, il est possible de contrôler à l'interface d'un conducteur la cinétique des transferts d'électrons soit vers la solution, soit depuis la solution. Le caractère réducteur ou oxydant de ce conducteur vis-à-vis d'un substrat organique Y dissous dans un solvant rendu conducteur grâce à un électrolyte peut être réglé à volonté par le contrôle de son potentiel (par rapport au potentiel constant d'une électrode de référence). La marge de réglage est cependant limitée par la nature du solvant, de l'électrolyte support, du matériau d'électrode et de la sélectivité de la réaction d'électrode.

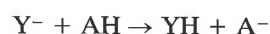
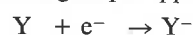
C'est le niveau d'énergie électronique non occupé, le plus bas de la molécule du substrat Y, qui accepte en premier les électrons de l'électrode lorsque celle-ci est polarisée négativement par rapport à son potentiel au repos (réduction de Y). Inversement, l'application d'un potentiel positif à l'électrode permet au substrat de lui transférer un électron occupant un niveau énergétique élevé (oxydation de Y).

Les formes réduites ou oxydées obtenues après le transfert d'électrons sur le substrat sont souvent particulièrement réactives et la transformation qui suit l'étape de transfert de charge dépend de la nature du milieu. La figure 1 résume les possibilités de réactions subséquentes au pur transfert de charge.

1.1. A la cathode

1.1.1. En milieu aqueux ou milieu protique, les anions formés se manifestent en général par leur caractère basique. La force basique augmente avec le nombre de charges négatives de l'intermédiaire formé. Ces bases sont très rapidement neutralisées en milieu aqueux et l'électrochimie conduit simplement à l'hydrogé-

nation. C'est le cas de figure qui a été pendant longtemps envisagé en électrochimie organique appliquée.



Les réactions de protonation sur les intermédiaires sont aisées en milieu aqueux ou en présence de donneur de protons ; un nombre plus important d'électrons peut alors être échangé, ce qui rend délicate l'orientation de la réaction vers un intermédiaire désiré.

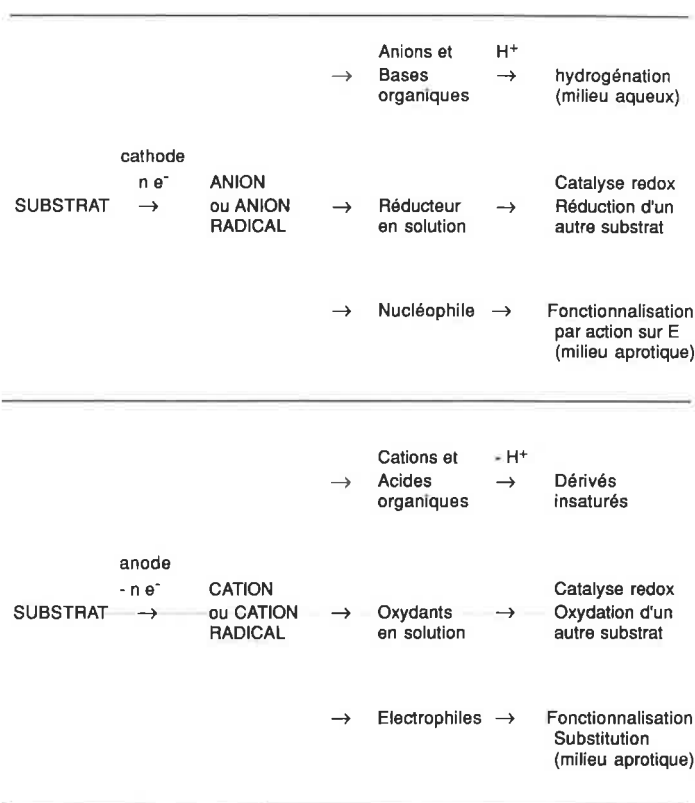
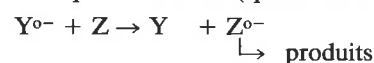


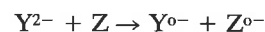
FIGURE 1. - Réactions d'un substrat organique.

1.1.2. Les anions Y⁰⁻ ou Y²⁻ obtenus après transfert d'électrons avec le substrat peuvent être des réducteurs vis-à-vis d'un composé Z électrochimiquement inerte au potentiel de leur formation. Deux mécanismes de réduction de Z par les espèces résultant de la réduction électrochimique de Y peuvent être considérées [11].

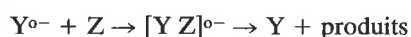
- Transfert monoélectronique en solution (sphère externe)



ou encore



- Processus rédox excluant le transfert d'électron (réactivité dite de sphère interne). Il y a dans ce cas réactivité de Z vis-à-vis de Y⁰⁻, puis transformation ultérieure de l'espèce intermédiaire pour régénérer Y. Il y a encore catalyse, mais il s'agit d'une catalyse chimique.



Dans les procédés d'électro-réduction indirecte, l'étape électrochimique de réduction ramène, par exemple, un cation métallique d'un degré d'oxydation élevé à un degré d'oxydation inférieur. L'ion métallique en solution aqueuse réduit ensuite le substrat organique (figure 2).

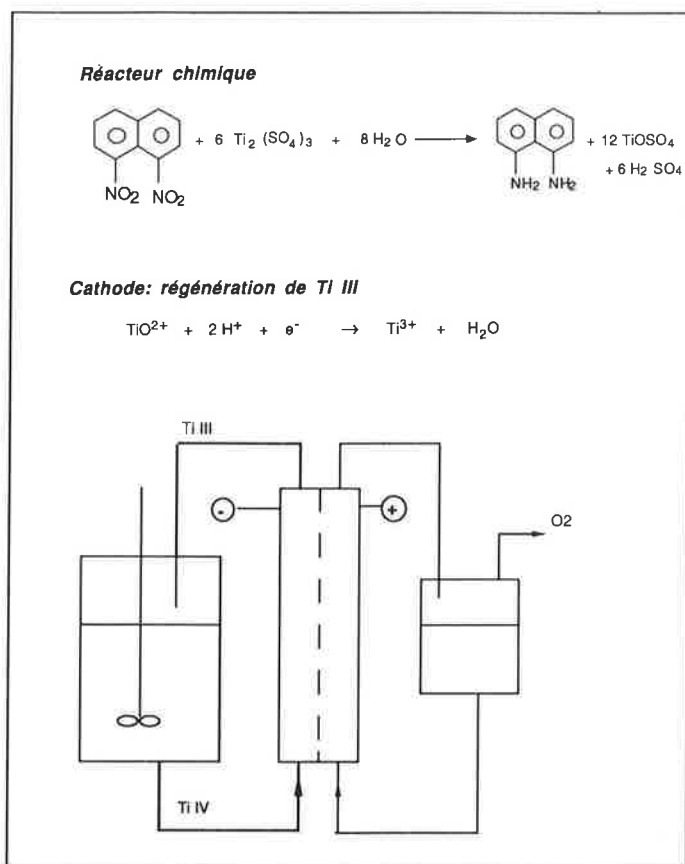


FIGURE 2. - Procédé d'électrosynthèse indirecte. Principe de l'hydrogénation électrochimique indirecte d'un dérivé nitré, le dinitro-naphtalène [12].

En présence d'un groupe partant, la réduction d'un substrat peut conduire à la formation d'un radical pouvant se coupler à un acétylénique par exemple ; ce type de réaction dont l'étude fondamentale se développe actuellement au laboratoire permet de former de nombreux produits perfluorés aux applications variées (figure 3).

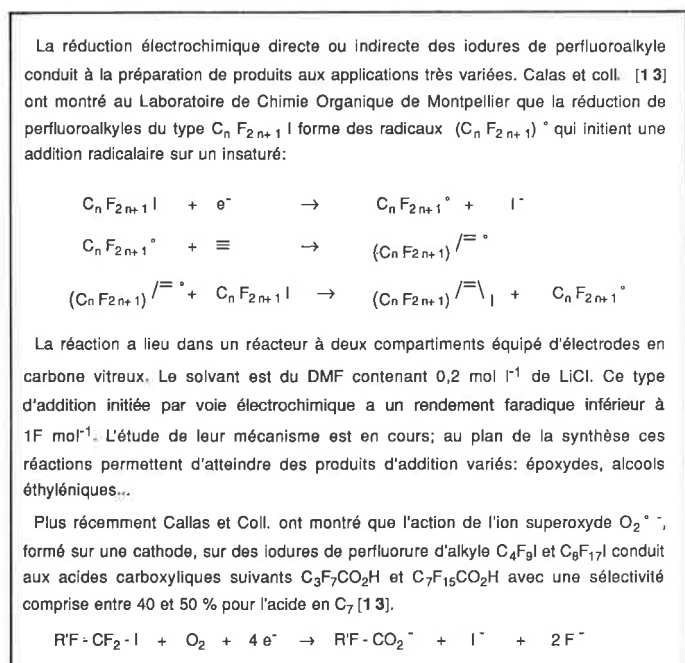


FIGURE 3. - Initiation électrochimique de réactions radicalaires sur des composés perfluorés [13].

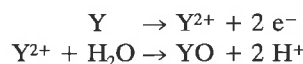
1.1.3. Si les anions $\text{Y}^{\circ-}$ ou Y^{2-} sont formés en milieu aprotique, ils peuvent réagir sur un électrophile E (ou E^+) convenablement choisi en donnant des produits de couplage.



Le milieu aprotique est indispensable pour utiliser le caractère nucléophile de l'intermédiaire anionique. L'importance en synthèse de ces réactions est considérable, car elles permettent de modifier le squelette carboné des molécules. Toutefois, il y a peu de temps encore elles étaient considérées comme ayant peu d'avenir en raison de la protonation très facile du carbanion intermédiaire formé (voir chap. V de [5]). Aujourd'hui, elles connaissent en revanche d'importants développements, en Italie, au Japon mais surtout en France. Leur intérêt potentiel a conduit à la mise au point du procédé à anode soluble.

1.2. A l'anode

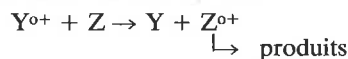
1.2.1. Au contact d'une électrode non soluble polarisée positivement, un substrat va donc voir un (ou plusieurs) électron(s) être transféré(s) vers l'électrode. En milieu aqueux, on observe le plus souvent la formation de composés résultant du transfert d'oxygène :



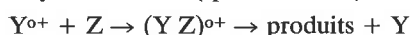
1.2.2. Les espèces $\text{Y}^{\circ+}$ et Y^{2+} formées initialement à l'anode peuvent jouer le rôle d'acide, mais aussi d'électrophiles et d'oxydants. Les propriétés oxydantes des espèces formées à l'anode sont exploitées dans les procédés d'électrosynthèse indirecte dont on trouvera de nombreux exemples dans [6]. Ces médiateurs sont très variés : ions métalliques [14], oxydes métalliques, halogènes [15], composés organiques ou organométalliques.

Deux formes de réaction peuvent être encore envisagées :

- Transfert électronique en solution (sphère externe)



- Processus d'oxydo-réduction (sphère interne)



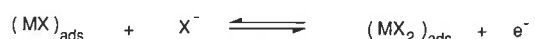
Il y a catalyse chimique : régénération de Y.

1.2.3. Dans certains cas le radical cation peut subir un clivage pour donner un radical et un cation, ce dernier pouvant ensuite se coupler avec un nucléophile. Les études sur ces réactions de couplage initiées par oxydation sont moins développées que celles sur leurs homologues initiées par réduction, cependant de récents travaux ont mis en évidence, par exemple, que la glycosylation électrochimique de S-glycosides est une méthode prometteuse pour réaliser le couplage des sucres (figure 4).

1.2.4. L'application d'un potentiel anodique à l'électrode peut provoquer son électrodissolution si elle est constituée d'un métal non noble (Mg, Al, Zn, Cu...) en milieu acide ou en milieu non aqueux. Cette propriété est utilisée dans les procédés à anode soluble. Les recherches effectuées en milieu organique ont mis en évidence la participation directe des anions dans ces réactions anodiques [17a]. Dans les mécanismes proposés pour rendre compte du comportement d'une anode soluble, l'anion X^- est considéré comme un donneur d'électron, et dans tous les cas, la première étape est constituée par l'électrosorption de l'anion à la surface du métal selon :



suivie par exemple des deux étapes :



Cette réaction ne peut prendre naissance qu'après la rupture de l'état passif du métal par les anions (activation anodique anionique) [17b].

La découverte récente de l'utilisation de S-glycosides comme donneurs de groupements glycosides a inspiré une utilisation de ces substrats pour initier des réactions de glycosylation par voie électrochimique. Les méthodes chimiques de glycosylation sont connues pour être difficiles et onéreuses.

De récents travaux entrepris au Laboratoire de Chimie de l'École Normale Supérieure par Amatore et Sinaÿ ont ouvert une voie originale pour initier des réactions de glycosylation par oxydation de S-glycosides en milieu aprotique [16].

Les S-glycosides peuvent être transformés en O-glycosides sous des conditions très douces dans une cellule à deux compartiments:



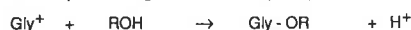
Partant du constat qu'un sulfure du type PhSR peut être facilement oxydé sur une anode pour former le radical cation $(\text{PhSR})^{\bullet+}$ qui en se dissociant donne le cation R^+ et le radical PhS^\bullet , Amatore et al. [16] ont recherché les conditions pour oxyder des S-glycosides:



afin d'obtenir le cation Gly^+ :



La stabilité du cation est bonne en raison du voisinage de l'atome d'oxygène; il peut en conséquence réagir sur un nucléophile pour donner un O-glycoside:



La réaction, d'abord testée sur le méthanol avec des rendements en Gly-OR de 50 à 84 %, a été ensuite étendue aux nucléophiles 1,2 : 3,4-di-O-isopropylidène- α -D-galactose avec des rendements de l'ordre de 50 à 60 %.

La réaction est réalisée au laboratoire sur anode de carbone ($E \geq 1,8 \text{ V} / \text{ECS}$) en cellule divisée avec une solution 0,04 mol l^{-1} de phényl-S-glycoside dans l'acétonitrile contenant 0,1 mol l^{-1} de $n\text{-Bu}_4\text{BF}_4$.

Cette réaction semble intéressante à extrapoler car elle requiert une matière première beaucoup plus facile d'accès que les aryl-O-glycosides, et la première étape de formation du radical cation a lieu à potentiel anodique relativement bas. Les applications des produits formés étant potentiellement nombreuses en glycobiologie, la réaction d'électro-glycosylation, en attendant un développement à plus grande échelle, devrait dans l'immédiat connaître une étape de généralisation au laboratoire.

FIGURE 4. - Une nouvelle voie pour réaliser le difficile enchaînement de deux molécules de sucre : l'électroglycosylation.

1.3. Mécanisme des réactions d'oxydation et de réduction et procédés d'électrosynthèse organique

On trouvera dans l'ouvrage de Tallec [5] un grand nombre d'exemples de réactions illustrant de façon très didactique les diverses rubriques de la classification des réactions d'électrosynthèse organique proposée par Ebersson et Schafer. Dans l'objectif de présenter les procédés récents ou en cours d'étude en France, nous proposons une classification simple, n'entrant pas dans les considérations subtiles relatives aux détails des mécanismes réactionnels. Cette classification est limitée à deux grandes rubriques en raison du nombre réduit d'exemples d'applications. On considère en premier lieu les procédés mettant en jeu la transformation d'un groupement fonctionnel: il s'agit de l'application de réactions électrochimiques très classiques, mais dont certaines ont connu un rajeunissement à la suite de l'introduction récente de la technique de la modification in situ d'électrodes. Dans le second groupe de procédés, les réactions de couplages mises en œuvre en milieu aprotique conduisent à la transformation du squelette carboné d'un réactif. Il s'agit des récentes techniques d'électrosynthèse à anode soluble en solvant organique ou dans l'ammoniac liquide. En outre, certains procédés de conception

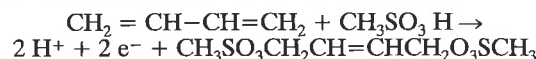
récente visant à l'élaboration de matériaux aux propriétés spécifiques seront présentés ainsi que de nouveaux réacteurs d'électrosynthèse.

2. Procédés mettant en jeu la transformation d'un groupement fonctionnel

On considère ici les procédés (direct ou indirect) d'électrosynthèse faisant intervenir la transformation d'un groupement fonctionnel en un autre groupement fonctionnel par oxydation anodique (déshydrogénation, fixation d'oxygène...) ou par réduction cathodique (déshydrogénation, élimination d'oxygène sous forme d'eau...). Nous présentons dans ce qui suit des procédés ayant donné lieu à des développements industriels ou bien ayant conduit à des études sur pilote.

2.1. Oxydations

Dans le domaine de l'oxydation mentionnons des actions ponctuelles de Rhône-Poulenc en vue de la préparation électrochimique de quinone à partir d'hydroquinone [18a], ou encore de la préparation de sulfoxides, destinés au traitement de l'hypertension, par électro-oxydation indirecte de thioformamide [15]. Cette société a breveté en 1978 un procédé de fabrication de diesters d'acide sulfonique du butenediol par électrolyse d'un mélange de butadiène et d'acide sulfonique [18b].



Les travaux en oxydation sont relativement peu nombreux à avoir donné lieu à des études à finalité industrielle; cependant, les méthodes d'oxydation indirecte [6, 19] sont potentiellement très intéressantes en chimie fine. Elles permettent en effet, la régénération de cations métalliques à leur degré d'oxydation supérieur pour l'oxydation d'un substrat organique. Cette technique contourne ainsi le problème de la faible solubilité du substrat organique dans le milieu aqueux très conducteur. D'autre part, la mise en œuvre d'une petite quantité de médiateur dans une boucle fermée réduit très fortement les risques de rejet des éléments métalliques utilisés en oxydation et qui sont très toxiques (Cr, Mn, Co, Ce...). Toutefois les performances de la régénération du médiateur sont très sensibles à la désactivation des anodes.

Une action est en cours au Laboratoire de Génie Chimique et Electrochimie de Toulouse, aidée par Isochem et EDF, pour la préparation d'aldéhydes aromatiques par oxydation électrochimique de toluènes [14]. Ce sujet a été particulièrement développé ces dernières années en Allemagne et en Suisse. BASF maîtrise à l'échelle industrielle la technique d'oxydation directe de certains toluènes en acétals [20].

Une technique d'électro-oxydation indirecte très prometteuse a été élaborée à l'École Polytechnique Fédérale de Lausanne (EPFL). Le Laboratoire de Génie Chimique de Lausanne a mis au point un réacteur permettant la régénération du manganèse III sur une anode dont la stabilité semble satisfaisante pour une exploitation industrielle. L'oxydation du Mn II en milieu aqueux sulfurique s'effectue en présence de catalyseurs dans un réacteur sans séparateur avec un bon rendement faradique; Mn III échappe, en effet, à la réduction sur la cathode en raison de la précipitation de $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$ peu soluble [21]. Le réacteur mis au point sur ce principe à l'EPFL semble promis à un bel avenir en raison de l'action sélective du manganèse III sur certains toluènes pour la préparation d'aldéhydes aromatiques.

- Fluoration électrochimique

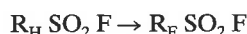
La fluoration électrochimique occupe une place à part aussi bien parmi les méthodes de fluoration que parmi les méthodes de

substitution anodique. Elle présente l'avantage d'introduire de façon ménagée du fluor dans une molécule sans détruire les groupements fonctionnels.

Depuis le procédé de perfluoruration anodique développé par Simons puis par Fox et coll. [1,3] plusieurs auteurs ont indiqué qu'une électrofluoruration sélective pouvait être réalisée en utilisant des milieux conducteurs et fluorants moins agressifs que HF liquide ou KF, 2HF [22].

- Électrofluoruration dans le fluorure d'hydrogène liquide

Elle conduit généralement à une perfluoruration de la molécule. L'originalité du procédé tient en ce que le fluorure d'hydrogène constitue simultanément le solvant et la source de fluor. Cette méthode de fluoruration possède de nombreux avantages ; elle est liée cependant à la maîtrise des techniques de manipulation de l'acide fluorhydrique et du fluor. La société Atochem, spécialiste des produits fluorés, s'est intéressée à la filière électrochimique d'obtention des intermédiaires fluorés. Certains aspects de ces recherches sur la fluoruration électrochimique de composés sulfoniques en vue de l'obtention d'acides perfluorosulfoniques ont été présentés en 1987 [23]. Cette voie de synthèse permettrait la fabrication des acides perfluorosulfoniques à partir des alkylmercaptans comme indiqué sur la figure 5. L'électrolyseur de laboratoire sommairement évoqué dans [23], et qui peut effectuer la transformation :



comporte un faisceau d'anodes et de cathodes distantes de quelques millimètres sans séparateur. Les anodes sont en nickel, les cathodes sont en nickel ou en acier ordinaire. L'électrolyse a lieu sous une densité de courant comprise entre 200 et 500 A.m⁻² et la ddp aux bornes est de 5 à 7 V suivant la température et la concentration du réactif. Ce dernier est mis en solution ou en émulsion à raison de 5 à 15 % en masse dans le fluorure d'hydrogène anhydre. Les produits perfluorés obtenus sont facilement séparés du milieu car ils sont soit insolubles soit volatils. Des électrolyses préparatives de longues durées (1 000 h et plus) ont été réalisées chez Atochem sur un pilote de laboratoire comprenant un électrolyseur d'une capacité de 5 litres et fonctionnant sous une intensité de 30 à 40 A. Une étude a porté sur la série homologue des dérivés sulfoniques (R_H = CH₃, C₂H₅, C₄H₉, C₆H₁₃, C₈H₁₇ et C₁₀H₂₁). Les conditions opératoires mises au point au cours de ces essais ont permis d'obtenir des performances meilleures que celles publiées jusqu'alors [23]. Les rendements faradiques sont compris entre 40 et 65 % en fonction de la longueur de la chaîne carbonée.

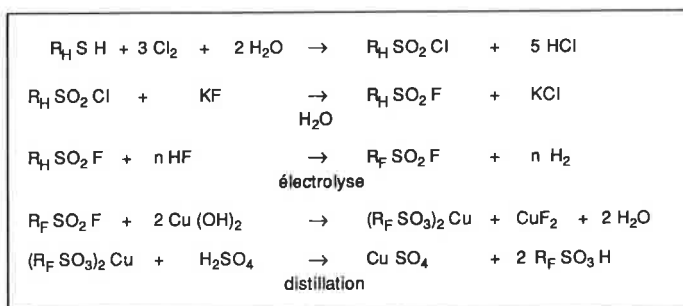


FIGURE 5. - Électrofluoruration et synthèse des acides sulfoniques.

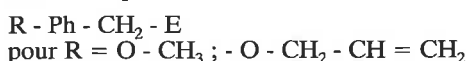
Cependant, le développement du procédé semble être gêné par la passivation progressive des anodes et leur perte d'activité ainsi que par la formation de goudrons. La dégradation de la molécule hydrocarbonée peut représenter de 2 à 30 % de la masse de R_HSO₂F effectivement consommée. L'expérimentation a montré que des interruptions périodiques de quelques minutes de l'électrolyse permettent de ralentir le phénomène d'inhibition. Cependant, il apparaît qu'une étude plus poussée du mécanisme de la

substitution complète de l'hydrogène par le fluor est nécessaire pour améliorer les performances de la méthode.

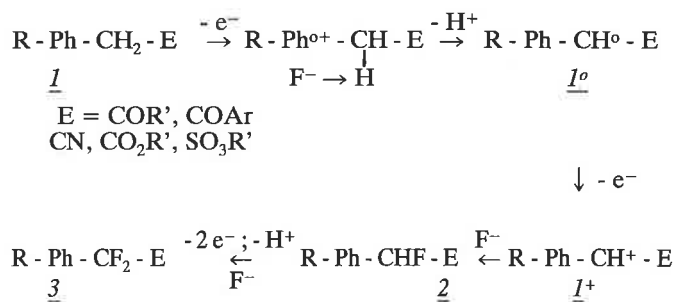
- Électrofluoruration douce en solvants organiques

Ces techniques présentent l'avantage d'employer des agents de fluoruration nucléophiles de faible toxicité et peu onéreux ; elles ont permis la fluoruration de noyaux aromatiques : benzènes, anthracènes, pyridines, pyrazoles et positions benzyliques [22]. L'obtention de dérivés mono- et difluorés benzyliques fonctionnalisés est l'ouverture d'une voie d'accès à des séries de phénylanines ou d'amphétamines possédant une activité pharmacologique. Les méthodes classiques de fluoruration par attaque électrophile de carbanions ou de dérivés énoliques présentent l'inconvénient d'employer des agents fluorants de manipulation délicate (F₂, XeF₂, composés N-fluoro, hypofluorites...) [24]. De même, la déshydroxyfluoruration qui permet l'introduction du fluor en α de fonctions ester ou nitrile à partir de dérivés de SF₄ présente les mêmes inconvénients.

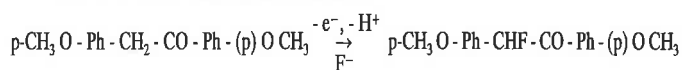
Les récents travaux de Laurent et coll. ont montré que l'oxydation anodique de dérivés benzyliques :



dans l'acétonitrile en présence de Et₃N, 3HF conduisent à l'introduction d'un ou deux atomes de fluor en α du groupement électroattracteur E. Les auteurs admettent un mécanisme où les ions fluorure jouent le rôle de base et de nucléophile :

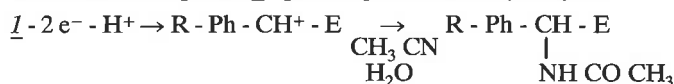


Cette recherche a été aidée par Rhône-Poulenc et ce procédé de fluoruration en position benzylique est décrit dans deux brevets [25a,b]. A titre d'exemple, citons la monofluoruration de la 4,4'-diméthoxybenzylphénylcétone :



Elle s'effectue au laboratoire dans une cellule bécher, sans séparateur, à 13 °C, avec le substrat \bar{I} à une concentration de l'ordre de 0,1 mol.L⁻¹ dans l'acétonitrile en présence de Et₃N, 3HF (1 mol.L⁻¹). L'électrolyse est réalisée sur une anode de platine en onde discontinuée à + 1,2 V / Ag-Ag⁺ (3 s), puis à 0 V (2 s) ; après passage de 2,5 F.mol⁻¹ la conversion de \bar{I} est de 99 % et le produit monofluoré est formé avec un rendement de 72 %.

Ces travaux ont été étendus à des composés \bar{I} présentant un groupement R moins donneur (Cl, H), mais deux réactions compétitives non observées avec R = alkoxy ont alors lieu [24]. Il s'agit, pour la plus importante, de la formation d'acétamide qui résulte de l'attaque de \bar{I}^+ par CH₃CN et de l'hydrolyse.



La seconde réaction parasite a pour origine une attaque directe du radical cation \bar{I}^{o+} par les ions F⁻ parallèlement à la déprotonation ; elle conduit à la formation de fluorures aromatiques mais dont le pourcentage global est faible comparé à l'acétamidation. D'autre part, il est possible d'obtenir au choix le mono- ou le difluorure. L'introduction du fluor peut se poursuivre suivant le même mécanisme que celui de la monofluoruration à condition

que le potentiel d'oxydation du monofluorure ne soit pas trop élevé (c'est le cas des dérivés p-méthoxy et p-allyloxy). Les difluorures sont obtenus avec des rendements voisins de 50 %. Pour aboutir à un taux de conversion du substrat de 100 % il faut consommer au moins 5 F.mol⁻¹

Pour éviter la réaction d'acétamidation, Laurent et coll. ont tenté des électrolyses dans Et₃N, 3HF comme solvant, mais le rendement n'est pas amélioré et la fluoration du noyau n'est pas empêchée (23 %). D'autres développements ont montré que la fluoration dans le sulfolane conduit à une amélioration des rendements en fluorure benzylique 2 en évitant toute réaction parasite avec le solvant. Par contre, la fluoration parallèle du noyau aromatique qui conduit à des rendements en produits indésirés pouvant dépasser 20 % pour certains substrats benzyliques subsiste [22]. Les auteurs pensent que ce problème pourrait être résolu en modifiant la basicité et la nucléophilie de l'agent fluorant.

En résumé, cette technique électrochimique de fluoration douce constitue une alternative intéressante par rapport aux méthodes nécessitant l'emploi de réactifs coûteux et d'utilisation peu commode. Elle présente l'intérêt d'être compatible avec des groupements électro-attracteurs très divers. L'aide apportée par Rhône-Poulenc aux travaux de l'équipe de M^{me} Laurent à l'UCB de Lyon prouve l'intérêt en synthèse de la mono- ou difluoruration électrochimique de positions benzyliques. Les études d'électrolyses préparatives en cellules filtre-presses ont révélé le problème de la corrosion des électrodes de titane platiné. Des observations semblables ont déjà été reportées dans le cas d'électrodes à base de titane dans le méthanol pur [26] ; une étude en vue de définir un matériau d'anodes à longue durée de vie est donc nécessaire. D'autre part, des problèmes de fabrication rencontrés dans une étape chimique située en aval de la préparation du fluorure organique gênent pour le moment le développement de cette technique d'électrosynthèse.

2.2. Réductions

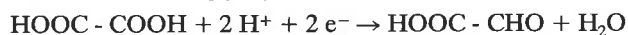
Préparation d'un pinacol

La Sorapec (Fontenay-sous-Bois) a développé de 1977 à 1981 l'étude d'un procédé électrochimique de fabrication du pinacol de la p-hydroxypropiophénone, substance utilisée comme intermédiaire de synthèse d'une hormone œstrogène. Le procédé faisait appel à une synthèse de type indirect et fonctionnait sous des densités de courant comprises entre 1 800 et 2 000 A.m⁻². Ces valeurs élevées du courant et une technologie de cellule simple a permis à la Sorapec de réaliser une unité de fabrication très compacte dont la capacité de production durant la dernière année d'exploitation avait été portée à 2 t/mois. Cependant le marché de l'hormone ayant évolué, la Sorapec a été amenée à cesser cette production. Cette réalisation constitue un exemple parfait de développement d'un procédé depuis le laboratoire jusqu'à l'industrie.

Électrosynthèse de l'acide glyoxylique

L'acide glyoxylique peut être obtenu par réduction ou oxydation respectivement de l'acide oxalique et du glyoxal.

La réduction électrochimique de l'acide oxalique en vue de la fabrication de l'acide glyoxylique



a fait l'objet d'assez nombreuses études en France et en Europe dans les années 70. L'acide glyoxylique constitue, en effet, un intermédiaire de synthèse très utilisé en chimie fine, notamment en pharmacie et en agro-alimentaire cependant sa fabrication par voie chimique est relativement délicate. La réaction électrochimique a lieu en milieu aqueux saturé en acide oxalique sur des électrodes de plomb en raison de la surtension élevée du dégagement d'hydrogène sur ce métal. Les procédés qui ont été étudiés en Europe [27,28,29], sont mis en œuvre dans des cellules filtre-presses à membranes cationiques. La réaction est très sélective, le rendement chimique est voisin de 100 %. La réduction de l'acide

glyoxylique en acide glycolique CH₂OH - COOH reste négligeable à température inférieure à 20 °C du fait de la stabilisation de l'acide glyoxylique sous forme d'hydrate d'aldéhyde ; cependant, elle a tendance à augmenter lorsque la concentration en acide glyoxylique augmente [29].

Le procédé a été étudié chez Rhône-Poulenc [28], mais ne semble pas avoir donné lieu à un développement industriel. Des études aidées par la Société Française Hoechst ont été réalisées à Grenoble [30] à l'échelle d'un petit pilote de laboratoire comportant une cellule avec une cathode de plomb et une anode constituée d'une grille de titane recouverte de dioxyde de plomb [31]. Le catholyte formé d'une solution 0,7 mol.L⁻¹ d'acide oxalique et l'anolyte constitué d'acide sulfurique 1 mol.L⁻¹ sont séparés par une membrane en Nafion. Une électrolyse sous 1 000 A.m⁻² conduit à l'acide glyoxylique avec un rendement de 86,7 % par rapport à l'acide oxalique consommé.

Si ce procédé de fabrication électrochimique de l'acide glyoxylique ne s'est pas développé à l'échelle industrielle on peut évoquer, en dehors de toute considération économique, quelques raisons d'ordre technique :

- il a été clairement montré que la cathode se désactive au bout d'une vingtaine d'heures [27], ce qui limite la possibilité de conversion de l'acide oxalique au cours d'une opération de longue durée,
- il faut séparer l'acide oxalique restant par cristallisation,
- les traces de glyoxal formé peuvent être gênantes pour certaines applications.

Pour compléter, notons encore que l'acide glyoxalique peut être préparé par oxydation électrochimique du glyoxal :



Les travaux de Pierre *et al.* [32,33] ont démontré que l'acide glyoxylique peut être obtenu par oxydation du glyoxal sur anodes de platine ou de carbone en milieu aqueux acidifié par HCl. L'oxydation à 2,8 V (SCE) d'une solution contenant 0,9 mol.L⁻¹ de glyoxal et 1,1 mol.L⁻¹ de HCl sur électrode de platine préalablement traitée par un dépôt d'adatoms d'étain donne l'acide glyoxylique avec des rendements chimique et électrique respectivement égaux à 63 et 52 %. Cette étude aidée par la Société Française Hoechst ne donne pas d'indication sur la durée de vie des anodes modifiées par dépôt d'adatoms.

L'étude de la synthèse de l'acide oxalique par oxydation anodique du glyoxal a été récemment reprise, toujours avec le soutien de la Société Française Hoechst, à l'ENSIC (Nancy). Cette étude a montré l'existence d'une valeur maximale de la concentration de l'acide glyoxylique au cours du temps (volume d'anolyte : 6 L). Ce maximum dépend très étroitement des conditions opératoires, en particulier de la concentration initiale de glyoxal. Dans les meilleures conditions, le rendement chimique de conversion atteint 90 % et le rendement électrique est supérieur à 40 % [34].

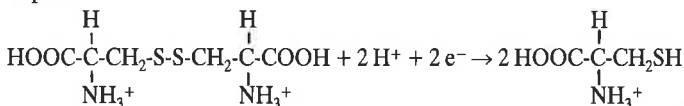
Une récente étude de Scott en Angleterre [35] a montré qu'il est possible de coupler l'oxydation anodique du glyoxal et la réduction cathodique de l'acide oxalique dans la même cellule divisée ou non pour obtenir l'acide glyoxalique. Cette élégante méthode donne de bons rendements chimique et faradique, mais elle serait très sensible aux coûts respectifs du glyoxal et de l'acide oxalique.

Concernant la réduction de la fonction carboxylique, signalons encore qu'une étude, aidée par la Société Isochem et EDF, est en cours au Laboratoire de Génie Chimique et Electrochimie de Toulouse. Il s'agit de la réduction électrochimique d'esters d'hétérocycles aromatiques dans le but de préparer des alcools pré-curseurs de médicaments et de matières plastiques [36].

Procédé de fabrication de cystéine à partir de cystine (Isochem)

Ce procédé a été mis au point à partir de travaux effectués par l'EDF. Expérimenté dans le domaine de l'électrolyse de l'eau,

EDF (Études et Recherches, Saint-Denis) a décidé vers 1978 d'apporter sa contribution au développement industriel de procédés d'électrosynthèse organique. Dans cette optique la division Conversion Electrochimique de EDF a établi de nombreux contacts avec l'industrie chimique et a collaboré avec Isochem (chimie fine) pour mettre au point une synthèse de cystéine, acide aminé aux usages variés en pharmacie et cosmétologie, à partir de cystine, matière première abondante dans le règne animal. La réduction cathodique de la cystine a lieu en milieu sulfurique.



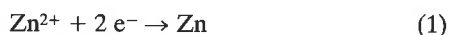
La mise au point du procédé au laboratoire (0,1 kg/j), puis sur pilote (2 kg/j) ayant donné des résultats satisfaisants, EDF et Isochem ont alors décidé en 1982 la construction d'une unité polyvalente d'électrosynthèse organique sur le site de Pithiviers avec, comme but préliminaire, la fabrication de cystéine. EDF a assuré le développement du procédé jusqu'à l'étape pilote, tandis que la société Isochem a pris en charge l'ingénierie. L'installation est constituée d'une douzaine de cellules filtre-presses de type ElectroSynCell de ElectrocCell AB (Suède) ; la puissance totale d'électrolyse est de 54 kW. Il s'agit de la première installation d'électrosynthèse organique construite en France et ayant des dimensions industrielles. Sa capacité de production est de l'ordre de 50 tonnes annuelles. En 1985, les premiers lots de cystéine ont été produits dans des conditions satisfaisantes.

L'exploitation prolongée de l'installation a révélé un certain nombre de paramètres dont l'évolution au cours du temps était difficilement prévisible lors de l'étude de laboratoire. Les points sensibles concernent la durée de vie des membranes employées ainsi que la corrosion des électrodes et de certains dispositifs annexes situés sur les circuits de circulation des électrolytes.

Procédés de réduction utilisant une cathode modifiée *in situ*

a) Préparation du chlorotrifluoroéthylène par réduction du Forane 113

Les travaux réalisés au Laboratoire de Génie Chimique et Electrochimie de l'UPS de Toulouse ont abouti, avec l'aide de la société Atochem, à la conception d'un réacteur électrochimique qui permet la préparation en continu du chlorotrifluoroéthylène (CTFE), monomère gazeux d'intérêt industriel. Cette oléfine est préparée industriellement en discontinu par réduction du 1,1,2-trichlorotrifluoroéthane (TCTFE) ou Forane 113 par la poudre de zinc. Mais on peut aussi la préparer par réduction électrochimique du TCTFE sur cathode de mercure, ou de plomb activé. Ce monomère peut aussi être préparé par voie indirecte par la médiation du couple rédox Zn/Zn²⁺ [37]. Dans ces procédés indirects la matrice conductrice, en aluminium ou en cuivre, constituant la cathode est recouverte de zinc en permanence par électrolyse du chlorure de zinc (cathode modifiée *in situ*)



L'étude de cinétique électrochimique [37 c] a montré que la réduction du TCTFE peut aussi se produire directement, par voie électrochimique sur ce dépôt de zinc suivant le schéma :



ou bien, parallèlement, par l'action chimique du zinc :



Les travaux réalisés à Toulouse ont permis de proposer l'utilisation d'un réacteur dans lequel cette réaction chimique est réalisée dans de bonnes conditions si le TCTFE est dissous dans un mélange eau-méthanol en présence de chlorure d'ammonium qui joue le rôle d'initiateur et de catalyseur [37]. La composition du mélange eau-méthanol contrôle le régime cinétique de la réduction du TCTFE car elle détermine sa solubilité. Au-dessus de 80 % (vol) de méthanol, la réaction atteint une vitesse limitée par le transfert de charge.

Le zinc à la concentration de 1 mol.L⁻¹ se dépose en continu sur la cathode de cuivre sous une densité de courant pouvant atteindre 1 000 A.m⁻², à la condition que les conditions chimiques et hydrodynamiques assurent une vitesse de réaction chimique continuellement supérieure à celle du dépôt de zinc. Avec du méthanol à 90 % (vol) il n'y a pas de modification de morphologie de la cathode par dépôt de zinc pour toute température comprise entre 20 et 40 °C. Le rendement faradique atteint une valeur de l'ordre de 90 %. Les conditions opératoires ont été optimisées sur maquette de démonstration au laboratoire à l'échelle de 0,1 kg/j. Les données acquises lors de l'étude de laboratoire des réactions d'électrode avec dégagement gazeux (Cl₂-CTFE) ont été utilisées pour le calcul du dimensionnement du réacteur de taille industrielle [37 a].

Étudié pendant quelques mois sur micropilote industriel, le procédé n'a pas connu de développements à une échelle supérieure en raison, d'une part d'une amélioration à moindre frais de la technique chimique traditionnelle de fabrication du TCTFE et, d'autre part, du faible taux d'accroissement de la demande en polychlorotrifluoroéthylènes.

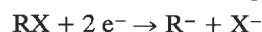
b) Réduction de dérivés nitrés

La réduction des dérivés nitrés donne toujours lieu à de nombreuses études théoriques comme par exemples aux Laboratoires d'Electrochimie de Rennes et de Clermont-Ferrand. Par ailleurs, des études fondamentales ou appliquées portant sur la mise au point de procédés ont été menées ces dernières années.

L'expérience montre que les procédés de réduction directe de dérivés nitrés sont gênés par la perte d'activité des électrodes au cours du temps [38,39]. Cette difficulté peut être surmontée grâce à l'application de la technique de la modification *in situ* de l'électrode afin de maintenir son activité au cours du temps. L'Air Liquide a prouvé, avec la mise au point d'un procédé de réduction électrochimique de nitro-alcools en amino-alcools, que l'emploi d'une cathode activée en permanence est tout à fait envisageable à grande échelle (voir encadré 1).

3. Procédés d'électrosynthèses avec anodes solubles. Une voie nouvelle pour la transformation du squelette carboné des molécules

De nombreuses études ont été consacrées à la réduction électrochimique d'halogénures organiques en milieu aprotique en vue de former par couplage avec un réactif électrophile des liaisons carbone-carbone ou carbone-hétéroatome [4,43].



Les tentatives de réduction cathodique d'halogénures organiques en milieu aprotique ont révélé dans de nombreux cas les difficultés suivantes :

- RX est plus difficile à réduire par voie électrochimique que le co-réactif électrophile E⁺ (ou E),
- l'intermédiaire R⁻ réagit plus rapidement avec les protons qu'avec l'électrophile. Les protons proviennent d'un donneur tel que l'eau résiduelle, le solvant ou encore l'électrolyte support.

L'utilisation de médiateurs ou de catalyseurs à base de métaux de transition [44] a augmenté la sélectivité de certaines réactions ; cependant, même améliorées ces méthodes souffrent encore trop des contraintes électrochimiques. En effet, l'emploi d'une cellule avec un séparateur stable et d'un sel d'ammonium quaternaire suffisamment soluble pour assurer la conductibilité en milieu organique anhydre, ainsi que la faible étendue du domaine de potentiel cathodique disponible pour réduire RX, mais pas E⁺, constituent des handicaps trop sévères pour permettre le développement de ces réactions de fonctionnalisation.

**Préparation d' amino-alcools à partir de nitro-alcools
(Chemoxal groupe L'Air Liquide).
L'apport de la technique de la cathode modifiée in situ**

Les amino-alcools constituent une famille de produits largement utilisés dans la fabrication de cosmétiques et de détergents, ou comme intermédiaires de synthèse de bactéricides et de produits pharmaceutiques.

Les procédés électrochimiques, opérant dans des conditions douces, évitent lors de la fabrication des amino-alcools la formation de produits secondaires obtenus par hydrogénation catalytique ou par réduction par le couple Fe/Fe II. Bien que de très nombreux travaux aient été effectués sur la réduction de dérivés nitrés par voie électrochimique [1, 3b, 12, 38], peu de recherches ont abouti à une application industrielle dans le cas de la réduction des nitro-alcools [40].

Récemment, L'Air Liquide a mis au point [39] un procédé de réduction par voie électrochimique en milieu aqueux sulfurique qui permet d'obtenir une solution concentrée en amino-alcool pur qui est séparé de H₂SO₄ par électro-électrodialyse (EED). Les nitro-alcools sont convertis en amines correspondantes à plus de 80 % et, de plus, les solutions d'acide sulfurique peuvent être réutilisées. Les amino-alcools envisagés sont par exemple : le tris-(hydroxyméthyl)aminométhane, le 2-amino 2-méthyl 1,3-propanediol, le 2-amino 1,3-propanediol, le 2-amino 1-butanol,...

Le procédé d'électrosynthèse d' amino-alcools décrit dans [39 c, 41] est basé sur l'emploi d'une cathode modifiée in situ dont le principe a été étudié ces dernières années [41, 42]. Une étude récente de cinétique électrochimique a permis d'interpréter le mécanisme de la réduction électrochimique dans ces conditions dans le cas de la réduction du 2-amino-1,3-propanediol et de l'hydroxylamine correspondante [41].

Les électrolyses préparatives dont les durées, au laboratoire, sont de l'ordre de quelques heures ont été successivement réalisées dans deux cellules de type filtre-presse de surfaces cathodiques respectives 75 cm² et 440 cm². Les cathodes sont des plaques de cuivre associées chacune à une grille de matière plastique jouant le rôle de promoteur de turbulence. Les anodes sont en titane platiné ou recouvert d'oxydes de titane et de ruthénium. Les compartiments anodique et cathodique sont séparés par une membrane échangeuse de cations. La température du catholyte est maintenue à 60 °C.

Ce procédé de fabrication a été étudié à l'échelle pilote dans des cellules d'électrolyse de type filtre-presse de surface allant jusqu'à 1,6 m² (figure 6). Dans ces installations, le réacteur d'électrolyse est associé à un bac de recyclage et la fabrication est discontinue. Une étude de modélisation prenant pour base, d'une part, le mécanisme de fonctionnement de la

cathode modifiée et, d'autre part, les critères cinétiques limitatifs par transfert de charge et de matière a fourni les bases nécessaires à la prévision du temps d'électrolyse en fonction des paramètres opératoires du pilote industriel [41].

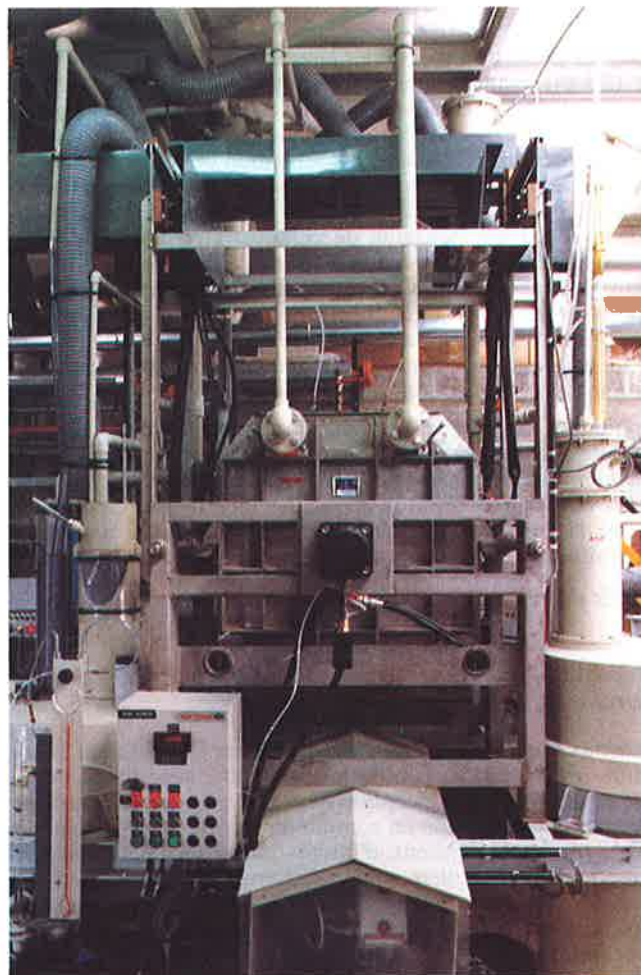


FIGURE 6. - Pilote d'électrosynthèse d' amino-alcools de la société Chemoxal (groupe L'Air Liquide) à Chalon-sur-Saône.

La plupart de ces inconvénients, en particulier le séparateur, peuvent être supprimés par l'emploi d'une anode métallique consommable ("électrode sacrificielle"). Notons que la dissolution anodique a été utilisée pour la production à grande échelle du plomb tétraéthyle [1]. L'application de la technique de l'anode soluble aux réactions de couplage a débuté il y a une dizaine d'années avec l'électrocarboxylation de l'acénaphthylène [45]. Depuis 1984, cette technique a connu de très nombreuses applications en synthèse, en particulier en France sous l'impulsion du Professeur J. Périchon au Laboratoire d'Electrochimie, Catalyse et Synthèse Organique (LECSO, Thiais) [46]. L'électro-carboxylation d'halogénures organiques a donné naissance à une électrochimie très originale ; la méthode a été généralisée au couplage de la réduction électrochimique de RX avec une grande variété d'électrophiles (figure 7).

Dans le cas d'un métal divalent, le mécanisme peut être schématisé comme suit :

à l'anode : $M \rightarrow M^{2+} + 2 e^{-}$

à la cathode : $RX + 2 e^{-} \rightarrow R^{-} + X^{-}$

en solution : $R^{-} + E^{+} \rightarrow RE$

réaction globale :



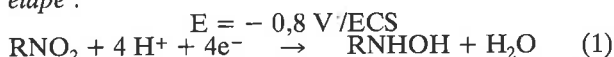
Ces réactions sont apparentées aux synthèses organométalliques (figure 8). On peut objecter qu'elles rajoutent la consommation d'un métal électropositif à celle de l'électricité. Mais dans ce cas, il s'agit de métal massif qui est utilisé à la place de métal divisé ; de plus, la vitesse de la réaction est parfaitement contrôlée par l'intensité du courant. Ces réactions sont d'une très grande utilité en synthèse [46,47].

Pour avoir de bonnes conditions de travail, le potentiel de réduction du cation métallique doit être inférieur à celui de l'halogé-

L'utilisation d'une cathode modifiée in situ

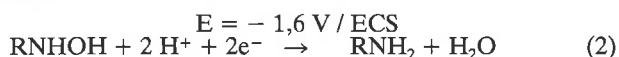
La réduction des nitro-alcools sur cuivre débute vers $-0,8$ V. La réduction à 4 électrons sur l'électrode de cuivre massif donne l'hydroxylamine [39, 41]. Cette réaction peut être schématisée par l'équation :

1^{re} étape :



La solubilité des nitro-alcools en milieu aqueux peut être très élevée : 2 à 3 mol.kg⁻¹ de solvant. A ces concentrations la réaction (1) est limitée par la vitesse de transfert de charge et des densités de courant supérieures à 3 000 A.m⁻² peuvent être appliquées. La concentration de RNO₂ diminuant, elle atteint une valeur pour laquelle la réaction (1) devient limitée par le transfert de matière. Le courant limite devenant alors inférieur au courant imposé, il s'ensuit une diminution du potentiel de l'électrode qui déclenche vers $-1,1$ V le dépôt d'une couche de zinc électrolytique sur le cuivre par réduction du sulfate de zinc ajouté dans le catholyte à la première opération. La cathode ainsi modifiée in situ acquiert alors des propriétés electrocatalytiques qui favorisent la réduction électrochimique de l'hydroxylamine et la deuxième étape de l'électrolyse débute. Ce dépôt de zinc a la particularité de diminuer fortement le dégagement de l'hydrogène. La réduction de l'hydroxylamine sur électrode de cuivre zinguée débute vers $-1,6$ V.

2^e étape :



Le dépôt de zinc métallique sur cuivre débute vers $-1,1$ V et marque la transition entre les deux étapes d'électrolyse :



Au cours de l'épuisement de la solution en hydroxylamine (fin de la 2^e étape), la totalité du zinc reste alors fixée sur la cathode à condition de maintenir la densité de courant à une valeur suffisamment élevée.

Au cours de l'opération suivante, le dépôt de zinc est d'abord dissous dans le nouveau catholyte, puis il se reconstitue lors de la seconde phase de l'électrolyse et ainsi de suite ; entre deux opérations l'apport de zinc nécessaire est très faible.

Dans les conditions opératoires choisies, à partir du début de la deuxième étape, l'hydroxylamine réagit chimiquement sur le zinc suivant l'équation globale :

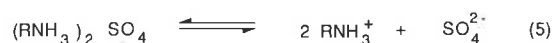


Au total, le dépôt de zinc constitue une cathode à forte sur-tension de dégagement d'hydrogène ; de plus, en raison du cycle continu des réactions (3) et (4), la surface de zinc est continuellement renouvelée ce qui évite toute désactivation au cours de l'opération.

D'autre part, le passage du courant à travers la membrane cationique est dû essentiellement au transfert de protons solvatés. Il en résulte un transport d'eau vers le catholyte ce qui diminue progressivement la concentration de l'amine. La durée de l'épuisement qui termine la deuxième étape doit donc être la plus courte possible afin de faciliter la concentration ultérieure de l'amine.

Purification par électro-électrodialyse

La cellule de purification par EED est constituée d'éléments identiques à ceux du réacteur électrochimique. Cette cellule est équipée d'une membrane anionique et les réactions suivantes ont lieu dans le compartiment cathodique :



Dans le catholyte, l'acide sulfurique est séparé de l'amine par réduction électrochimique du proton (7), et simultanément par la migration de l'ion sulfate à travers la membrane. L'acide est reconstitué dans l'anolyte par l'oxydation de l'eau (8) qui produit les protons nécessaires pour équilibrer les charges des ions sulfate.

Sur l'ensemble des deux opérations, les rendements chimiques sont supérieurs à 80 % et les rendements en courant supérieurs à 70 % [39]. La durée de vie des anodes pose quelques problèmes d'ordre économique pour la production de certains amino-alcools, néanmoins l'exploitation commerciale de l'installation de Châlons-sur-Saône est actuellement envisagée pour des fabrications de l'ordre de quelques tonnes par an.

nure RX. Le magnésium et l'aluminium conviennent généralement bien car ils ne sont pas réduits sous les conditions usuelles ; en présence de ces métaux il est possible par exemple de réduire des halogénures à des potentiels aussi bas que $-2,8$ V/ECS (par exemple PhCl). Les anodes de zinc sont par contre utilisables dans le cas d'halogénures facilement réductibles (au-dessus de $-1,3$ V/ECS). Lorsque l'électrophile E est réduit plus facilement que l'halogénure, l'emploi d'un catalyseur homogène (complexe du nickel zéro-valent par exemple) peut être couplé à la technique de l'anode soluble comme on le verra au paragraphe 4.2 [46].

Le rôle des ions métalliques formés par dissolution de l'anode est fondamental (figure 8) ; leur action essentielle est de stabiliser le nucléophile provenant de la réduction de l'halogénure aromatique.

En résumé, il s'agit d'une méthode de synthèse présentant les avantages suivants par rapport à la synthèse organométallique :

- opération en une seule étape,
- conditions opératoires douces : température ambiante, utilisation d'un métal massif et d'un solvant relativement peu inflammable (DMF, NMP, TMU...), très faible concentration d'électrolyte support,
- bonne sélectivité ; de nouvelles réactions ont été décrites [46].

L'électrocarboxylation et ses développements industriels

Notons que des réactions de carboxylation de divers hétérocycles azotés en milieu aprotique (CH₃CN) ont fait l'objet d'une prise de brevet par Rhône-Poulenc [48]. Mais ce procédé utilisait une

cellule d'électrolyse classique à deux compartiments séparés par une membrane Nafion. Ses développements industriels ne sont pas connus, mais il est vraisemblable que l'emploi d'une telle membrane dans l'acétonitrile ait conduit à des difficultés ; d'autre part, la réaction d'anode doit certainement attaquer ce solvant. Ces problèmes sont évités avec le procédé à anode soluble.

tats sont identiques avec des anodes de magnésium ou d'aluminium. La réaction d'anode est particulièrement appropriée. En effet, le carboxylate, vraisemblablement engagé dans la formation d'un complexe avec l'ion métallique M^{2+} , ne peut pas conduire à la formation d'ester par attaque nucléophile de l'halogénure RX .

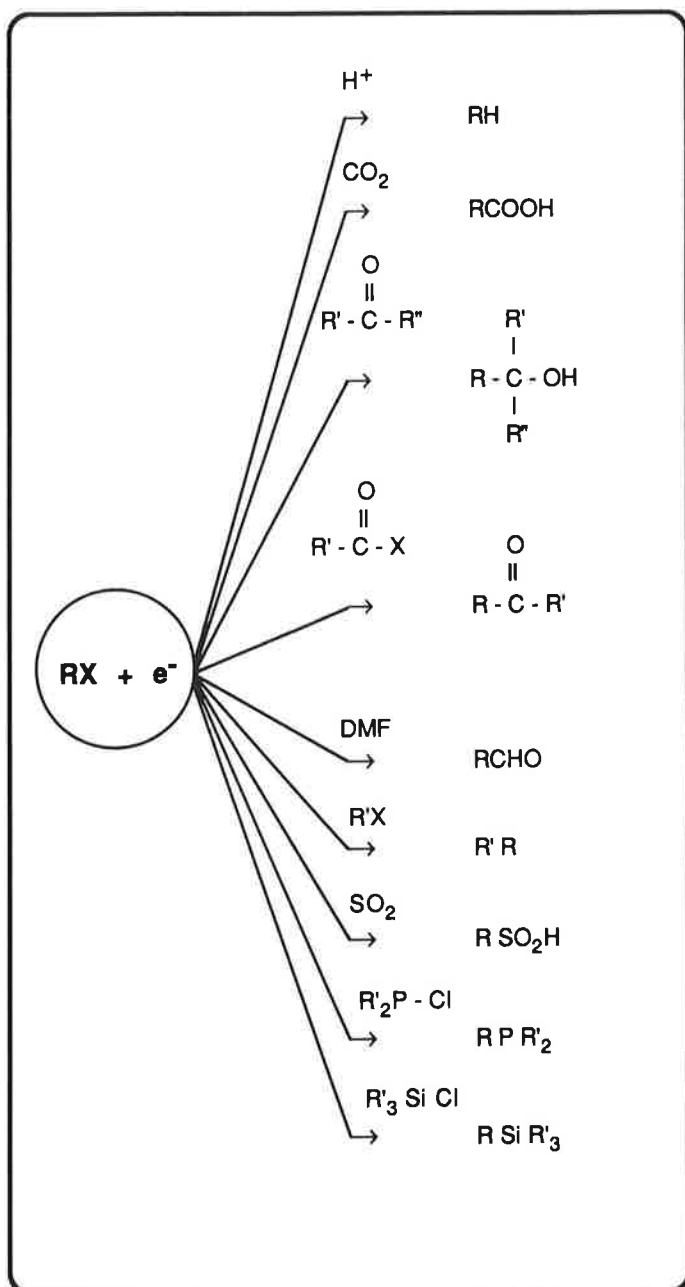
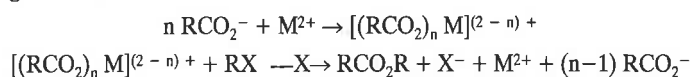
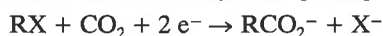


FIGURE 7. - Couplage de la réduction électrochimique de RX avec divers électrophiles.

De très nombreux mono- ou polyhalogénures ont été utilisés dans des réactions d'électrocarboxylation [46,49].



Le tableau I donne une idée de la diversité des réactions et de leur rendement à l'échelle du laboratoire. La cellule de laboratoire est représentée sur la figure 9a et les conditions opératoires, tirées de [50], sont indiquées dans le tableau II.

Lorsque les électrosynthèses sont réalisées en présence de chlorure de benzyle on peut utiliser indifféremment les solvants suivants : DMF, NMP, ACN, THF, HMPT. D'autre part, les résul-

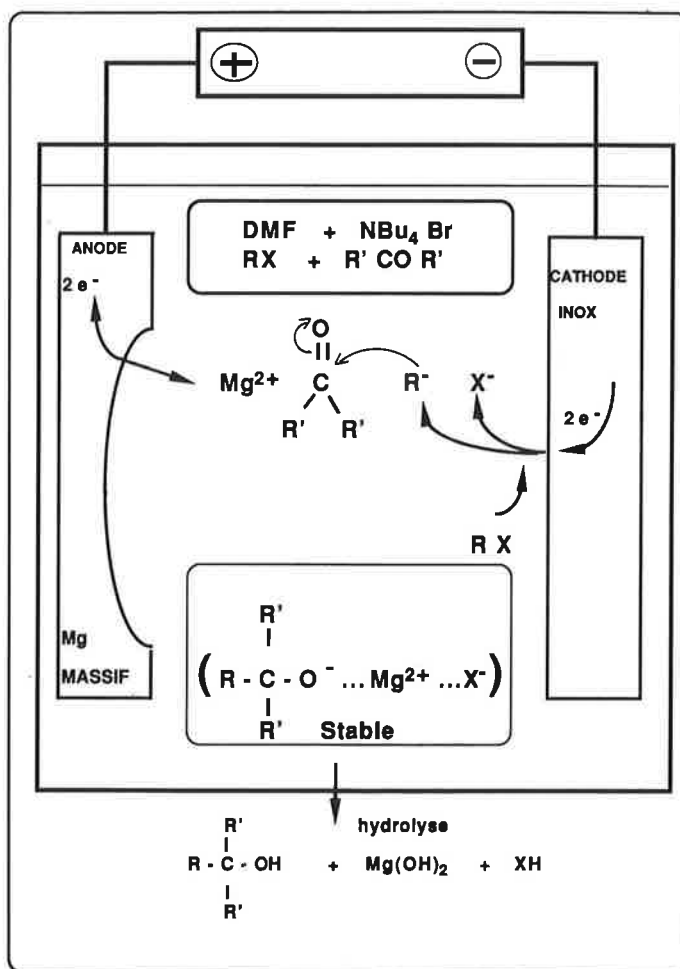


FIGURE 8. - Principe de l'électrosynthèse avec anode soluble.

TABLEAU I. - Électrocarboxylation d'halogénures ^{a)} [46].

Substrat	Conc. mol.L ⁻¹	Anode	Produit	Rend ^t %
PhCH ₂ Cl	0,5	Mg	PhCH ₂ CO ₂ H	85
PhCl	0,5	Mg	PhCO ₂ H	85
1,4-dichlorobenzène ^{b)}	0,34	Al	acide 4-chlorobenzoïque	78
4-bromoacétophénone	0,4	Mg	acide 4-acétylbenzoïque	82
PhCH=CHBr	0,4	Mg	PhCH=CHCO ₂ H	80
2-chlorothiophène ^{c)}	0,4	Mg	acide 2-thiophénecarboxylique	80
3-bromofurane ^{c)}		Mg	acide 3-furanecarboxylique	78
3-chloropyridine	0,2	Mg	acide 3-pyridinecarboxylique	75
PhCF ₃	0,5	Mg	PhCF ₂ CO ₂ H	65

a) Électrolyses en mode intentio-statique dans le DMF en présence de NBu_4X (0,03 M), à température ambiante sous bullage de CO_2 .

b) Électrolyse potentiostatique.

c) Solvant : mélange THF/HMPT (1/1).

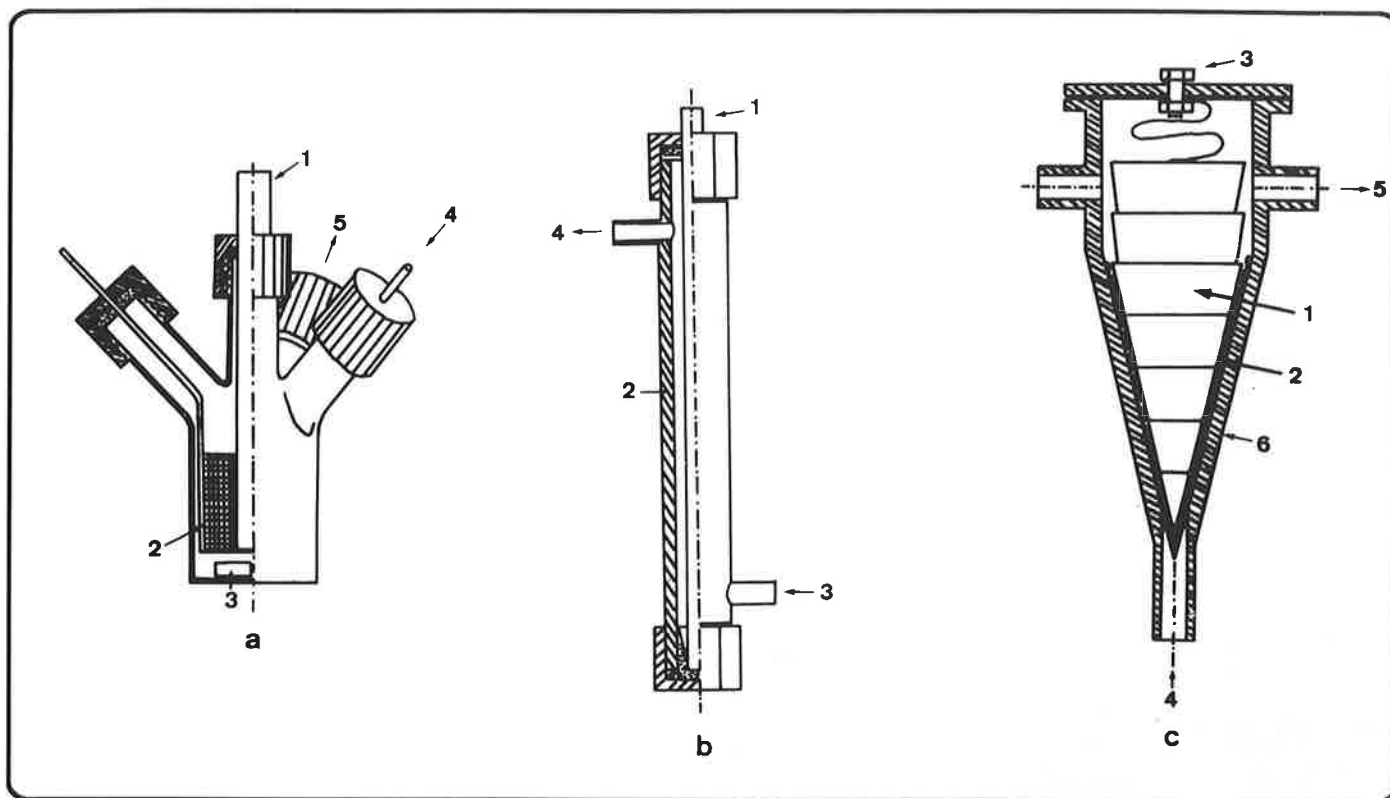


FIGURE 9. - Cellules d'électrolyse à anode soluble :

a) Cellule de laboratoire : (1) anode, barreau de Mg ; (2) cathode : grille d'acier inox ; (3) turbulent ; (4) entrée de CO₂ ; (5) sortie du gaz.
 b) Cellule tubulaire : (1) barreau de Mg ; (2) cathode en inox ; (3), (4) entrée et sortie de l'électrolyte.
 c) Cellule en V : (1) anode, barreau de Mg ; (2) espaceur en polyéthylène ; (3) borne d'alimentation de l'anode ; (4), (5) entrée et sortie de l'électrolyte ; (6) cathode, acier inox.

TABLEAU II. - Changement d'échelle pour les réacteurs d'électrocarboxylation [50].

Cellule	Bécher	Tubulaire	En V sous pression
Volume électrolyte (l)	0,04	0,1-1	30
Cathode (dm ²)	0,10-0,20 inox, Ni, C	1 diam. 2 cm	20 inox
Anode (dm ²)	0,05	0,50 → 0,01	20 au début
i cathodique (A.m ⁻²)	50 à 500	200	375-600
Production par opération	1 g	10-100 g	1 à 5 kg
Saturation CO ₂	bullage 1 atm dans bécher	1 atm dans réservoir ext.	4 atm
Remarques	agitation par turbulent dans bécher	ddp 12-15 V durée de l'anode : 20 h circulation d'électrolyte constant espace entre électrodes qui augmente	ddp max : 40 V espace interélectrode constant par grille 3 mm débit 2,5 m ³ .h ⁻¹

Note : Pour l'électrocarboxylation, les conditions opératoires suivantes sont semblables quelle que soit l'échelle de préparation. La solution contient de 10 à 20 % en masse d'halogénure RX (0,8 à 1,6 M) et de 0,1 à 1,5 % de BrNBu₄ (3 10⁻³ à 5 10⁻² mol.L⁻¹) dans le DMF. Elle est électrolysée en présence de CO₂ sous une densité de courant comprise entre 200 et 700 A.m⁻². Pour augmenter la solubilité du dioxyde de carbone sous la pression atmosphérique la température est maintenue à 10 °C (CO₂ à saturation sous 1 atm est 0,2 mol.L⁻¹ dans le DMF à 25 °C). Sous une pression de 5 atm, les résultats de l'électrolyse ne sont pas affectés en opérant jusqu'à 40 °C.

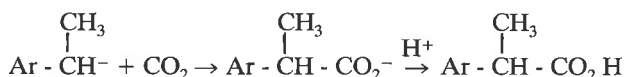
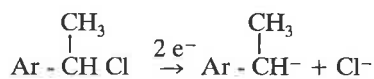
Dans le cas des halogénures d'aryle, le choix des conditions expérimentales est plus pointu. Le DMF donne les meilleurs résultats ; dans les autres solvants, il se produit surtout l'hydrogénation du nucléophile R⁻. D'autre part, le magnésium est le métal qui convient le mieux.

Un certain nombre de limitations et de problèmes ont été toutefois rencontrés lors de la réalisation d'électrosynthèses avec une anode soluble [46] :

- la liaison C-X ne peut pas être réduite en présence d'un groupe très oxydant (cas des nitro par exemple),
- la liaison est trop difficile à réduire dans certains cas (chlorures d'alkyle),
- impossibilité d'obtenir des polyacides par électrocarboxylation,
- une dégradation réductive du DMF se produit au contact du magnésium décapé par l'électrodissolution ; cette réaction est limitée en opérant à 10 °C,

- plus grave : la réduction de certains halogénures d'aryle peut être sérieusement ralentie par la passivation de la cathode. Cette désactivation est supprimée par l'emploi d'une concentration plus élevée de sel de tétrabutylammonium (0,1 à 0,2 M), ou mieux en réalisant un dépôt électrolytique préalable de métaux tels que : Cd, Zn, Pb, ou Sn [42]. Cette dernière technique qui donne de bons résultats est actuellement en cours d'étude au LECSO.

Une réaction qui a été particulièrement étudiée est la réduction des halogénures d'aryle et de benzyle car elle conduit à la préparation d'acides carboxyliques de grande valeur ajoutée tels que les acides arylpropioniques utilisés comme anti-inflammatoires.



La Société Nationale des Poudres et Explosifs a développé ces réactions en collaboration étroite avec le LECSO. Le changement d'échelle des électrolyses préparatives a été accompli progressivement (figures 9, 10, 11 et tableau II). L'électrolyse effectuée au niveau du gramme de produit, en cellule bécher, au LECSO à Thiais, a été dans une première étape transposée au centre du Boucher de la SNPE sur une petite installation pilote à circulation d'électrolyte comportant un réacteur tubulaire d'une capacité de production de quelques centaines de grammes. Une solution originale [50,51] a ensuite été testée pour la mise en œuvre d'anodes solubles dans une cellule en V (figure 9c). Pour la fabrication de certains produits, des campagnes d'essais de production à l'échelle industrielle ont lieu sur un pilote d'une capacité 6 t/an installé sur le site de Pithiviers de la Société Isochem-Agrifarm (figure 10).



FIGURE 10. - Unité pilote d'électrosynthèse organique de la SNPE (Pithiviers). Électrolyseurs à anode soluble.

Les essais d'électrocarboxylation ont été réalisés en vue de la préparation des acides naphtylacétique, diphénylacétique, o-trifluorométhylbenzoïque et isobutylhydratropique (Ibuprofène), utilisés respectivement comme intermédiaires de synthèse d'un régulateur de croissance de plantes, d'un herbicide, d'un fongicide et comme agent anti-inflammatoire non stéroïdien. Ces essais sur pilote ont démontré le bon comportement de l'électrode soluble en forme de V ; son érosion est très régulière, sans aucun accident à sa surface. Ce qui conduit à une descente très régulière de la masse de magnésium au fur et à mesure de sa consommation. L'unité pilote pour la production industrielle (1 000 A) a été construite à Pithiviers sur la base des résultats de ces essais (figures 10 et 11). La fabrication du Fénoprophène dans cette unité a donné des résultats très satisfaisants (figure 11).

Dans certains cas, cette nouvelle méthode permet d'éviter des étapes particulièrement difficiles ou bien encore de choisir des matières premières plus accessibles si l'on compare avec les voies traditionnelles. Ainsi, comme le montre la figure 12, la synthèse de l'acide chlorophénylisovalérique, un intermédiaire de la fabrication d'un important insecticide pyréthroïde, qui est réalisée habituellement par une succession d'étapes difficiles : chloration photochimique sélective, cyanuration, alkylation par un halogénure encombré, hydrolyse, peut être effectuée suivant une voie nouvelle où la seule difficulté est l'électrocarboxylation, mais dont le rendement est très bon. Il en est de même pour l'acide paratrifluorométhylbenzoïque, un intermédiaire de synthèse qui peut être préparé par électrocarboxylation à partir du para-chlorotrifluorométhylbenzène, un intermédiaire relativement bon

marché (figure 13). Dans le cas de l'Ibuprofène, comme pour le Fénoprophène, d'importants anti-inflammatoires, l'électrochimie remplace simplement une cyanuration (figure 12). L'amélioration se trouve dans le meilleur rendement et la réduction des problèmes d'effluents [47].

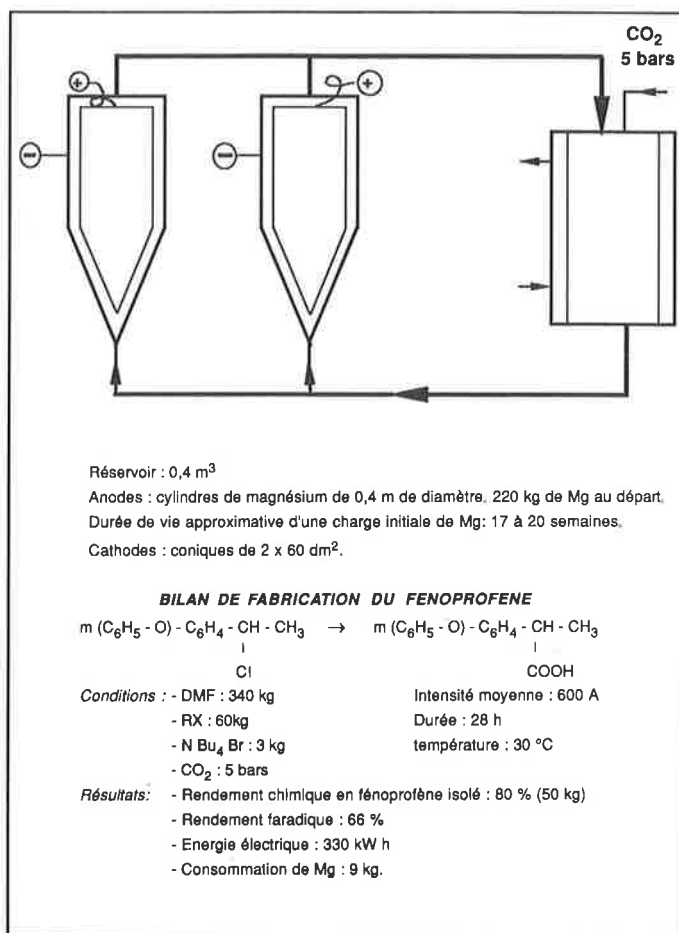


FIGURE 11. - Essai de fabrication de Fénoprophène par électrocarboxylation du méta phénoxy (1-chloroéthyl)benzène dans l'unité pilote industrielle de la SNPE (Pithiviers).

Généralisation des réactions de couplage par électrolyse avec anode soluble

La figure 13 montre d'autres exemples de réactions de couplage d'halogénures organiques variés avec divers électrophiles prouvant la grande généralité de la technique d'électrosynthèse avec anode soluble [46] ; toutes les réactions citées présentent un caractère original ou un intérêt commercial. Ces exemples sont choisis dans la chimie des intermédiaires en pharmacie et en parfumerie ; ils montrent qu'au-delà de la simple substitution d'une (ou plusieurs) étape chimique parfois difficile par une étape électrochimique, c'est un nouvel outil de synthèse qui est maintenant disponible pour le chimiste. Dans ce contexte la synthèse de molécules complexes peut être abordée sous un éclairage nouveau [46].

La méthode paraît être intéressante en remplacement des synthèses magnésiennes dans le cas des dérivés benzyliques pour lesquels les organométalliques correspondants sont difficiles à préparer en raison de l'importance de la duplication de Wurtz. Cette réaction secondaire est totalement éliminée et l'électrolyse d'un mélange de chlorure de benzyle et d'acétone donne le diméthylbenzyl carbinol [46,52], base de parfum à la rose (figure 13), sans former de 1,2-diphényléthane comme sous-produit.

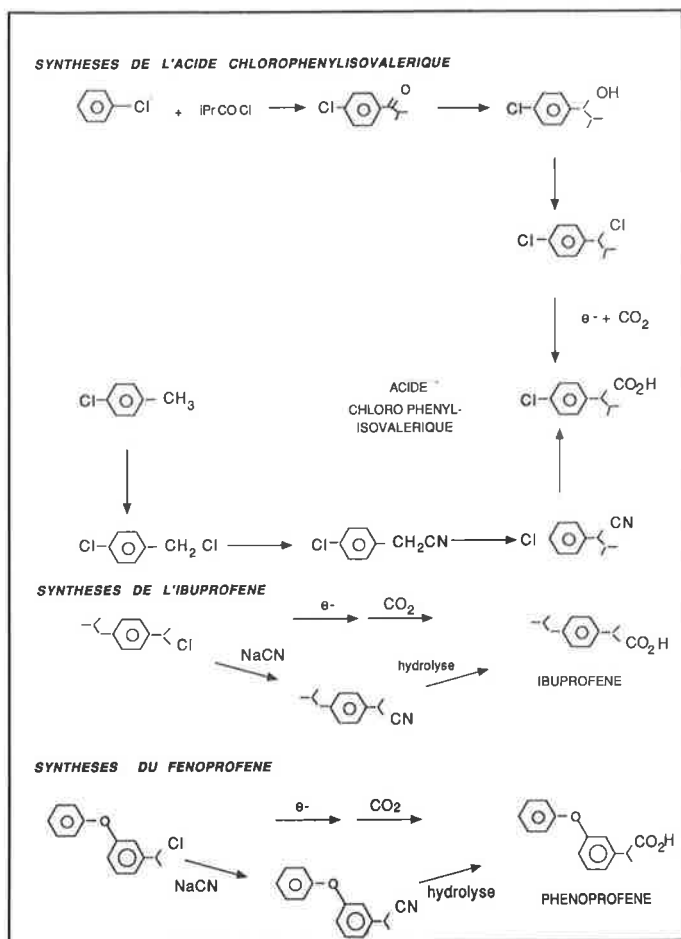
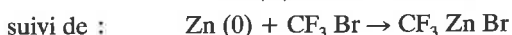
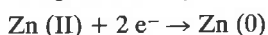
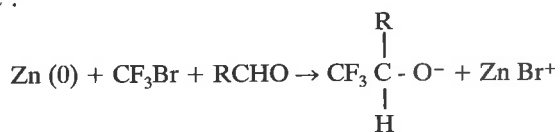


FIGURE 12. - Simplification de la synthèse de certains acides α -arylcanoïques par électrocarboxylation.

Cette méthode électrochimique permet, toujours par couplage avec un composé carbonylé, de réaliser l'introduction directe du group CF_3 dans une molécule organique à partir d'halotrifluorométhanes. Le carbanion F_3C^- , particulièrement difficile à former en chimie organométallique, est obtenu dans des conditions très douces lors de l'électrolyse de CF_3Br ; il s'additionne alors avec un excellent rendement aux aldéhydes (80 à 95 %). Aucune voie chimique ne permet d'aussi bons résultats. Dans ce cas, il a été montré [46] que la réaction de couplage fait intervenir directement la réduction du Zn II sur la cathode, suivie d'une réaction chimique de type Barbier entre le zinc métallique, le bromotrifluorométhane et le composé carbonylé.

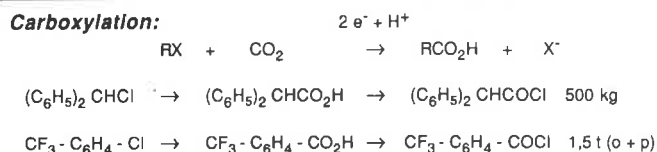
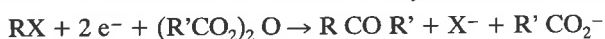


ou de :

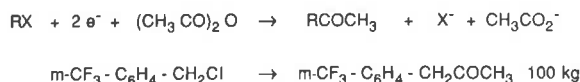


Avec les cétones, la réaction donne de moins bons résultats : CF_3ZnBr et $(\text{CF}_3)_2\text{Zn}$ sont les principaux sous-produits. Toutefois, la combinaison de la catalyse homogène par le nickel et de l'anode soluble permet d'améliorer efficacement les rendements [46].

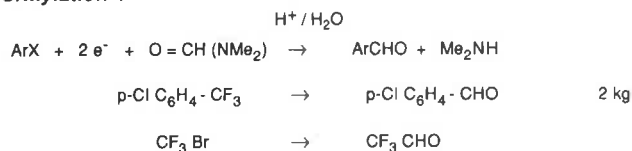
L'utilisation d'un anhydride d'acide (ou d'un chlorure d'acide) associée à la réduction électrochimique d'un halogénure organique et une électrode soluble conduit à la synthèse de cétones :



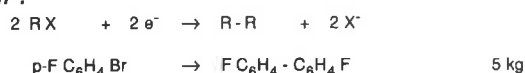
Acétylation:



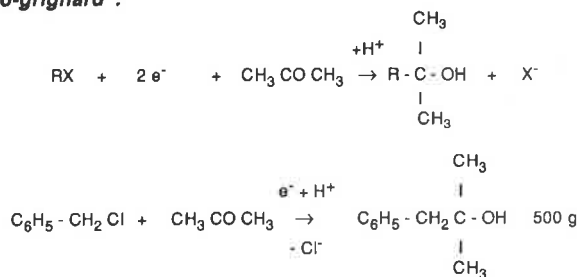
Formylation :



Dimérisation :



Electro-grignard :



Nota: Les quantités parfois notées indiquent la dimension de l'échelle préparative (pilote laboratoire ou industriel de la SNPE).

FIGURE 13. - Exemples d'électrosynthèses avec anode soluble à l'échelle du pilote industriel (SNPE).

Cette méthode est particulièrement intéressante pour accéder aux arylcétones (rendements de 75-80 %). Ces corps sont des intermédiaires dans la fabrication de certaines amphétamines. La préparation de la méta-trifluorométhylphénylacétone est effectuée en seule étape par électroacétylation du m-trifluorométhylchlorotoluène. Cette réaction a été étudiée sur pilote à l'échelle de 100 kg (figure 13). Par voie chimique traditionnelle, ces arylcétones sont généralement préparées en trois étapes à partir des halogénures de benzyle : cyanuration, acétylation, hydrolyse et décarboxylation [46].

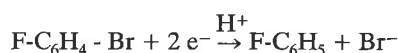
Parmi les synthèses de composés carbonylés par électrolyse avec anode soluble, citons encore l'intéressante réaction de formylation du para-chlorotrifluorométhylbenzène, une matière première abondante (figure 13). Le trifluorométhylbenzaldéhyde obtenu par hydrolyse est l'intermédiaire de synthèse d'un pesticide [46,42]. Cette synthèse est un autre exemple où la voie électrochimique paraît plus simple que la voie chimique. De la même façon, la réduction du bromotrifluorométhane dans le DMF conduit aisément au 2,2,2-trifluoroéthanal (figure 13) avec un rendement de 75 % si l'on utilise une anode d'aluminium [46].

Les valeurs élevées des rendements de formation de ces aldéhydes sont dues à l'utilisation de cathodes fraîchement traitées par un dépôt électrolytique d'un métal tel que zinc, cadmium, ou étain.

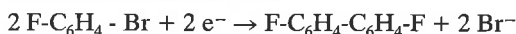
De même, le couplage carbone-hétéroatome est possible par cette voie. L'électrolyse d'un mélange de SO_2 et de CF_3Br fournit, dans des conditions très douces, le sel de l'acide trifluoro-

méthanesulfonique avec une efficacité faradique de 60 % au moins [53a]. Notons qu'une voie d'accès à ces mêmes produits a été récemment proposée par Atochem à la suite d'une collaboration avec le Laboratoire d'Électrochimie Moléculaire de Paris VII [53b].

La conversion des halogénures aromatiques par électrolyse avec anode soluble dépend des conditions opératoires. Elle peut conduire à la simple hydrogénation (figure 7), ou au couplage avec le DMF pour former un aldéhyde, mais en présence de catalyseurs spécifiques la réaction en milieu aprotique forme des biaryles. Ainsi la réduction électrochimique directe du para-fluorobromobenzène ne donne que du fluorobenzène.



L'addition à la solution d'une petite quantité de complexe de nickel avec la 2,2'-bipyridine comme catalyseur oriente la réaction vers la formation de biaryles.



Le 4,4'-difluorobiphényle est utilisé pour la préparation de cristaux liquides.

Le transfert en cours vers le secteur industriel de la technique électrochimique de l'anode soluble pour réaliser des réactions de couplage est exemplaire. Le nombre important de brevets pris par la SNPE pour lesquels on dénombre une forte proportion d'inventeurs faisant partie du secteur public illustre bien l'essor important de cette technique depuis six ans. Les découvertes protégées concernent la fabrication par électrolyse avec anode soluble d'acides carboxyliques [54a,b], d'alcools benzyliques [52,55], d'aldéhydes et de cétones [56a,b,c], de phosphines [57] mais aussi, et c'est là un aspect technologique nouveau et important, les réacteurs spécifiques pour la mise en œuvre de la technique [51,58,59].

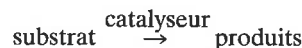
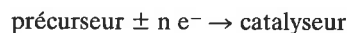
La réussite de ce transfert résulte d'une recherche fondamentale importante dans un groupe qui a dépassé la taille critique nécessaire pour travailler avec le maximum d'efficacité en synthèse organique d'une part, et dans le domaine de l'électrochimie et des mécanismes réactionnels électrochimiques, d'autre part. Les prolongements vers le secteur industriel sont le résultat du développement d'un partenariat efficace, caractérisé aussi par l'échange de certains chercheurs appartenant aux deux groupes. D'autre part, les problèmes relatifs au procédé et aux technologies connexes semblent avoir fait l'objet de concertations permanentes entre le LECSO et la SNPE.

4. Procédés associant l'électrochimie et la catalyse homogène

Les travaux ayant pour objectif la mise au point de tels procédés mixtes sont relativement récents mais de très sérieux efforts y sont consacrés dans notre pays et il faut envisager la possibilité de futurs développements dans ce secteur de l'électrosynthèse. Des laboratoires fondamentalistes tels que ceux de l'École Normale Supérieure, l'École Supérieure de Chimie de Lille, le Laboratoire d'Électrochimie, Catalyse et Synthèse Organique de Thiais et le Laboratoire de Chimie de Coordination de Toulouse, par exemple, contribuent à ces recherches. Parmi les sociétés industrielles qui participent activement au développement de ce type de procédé nous citerons la Société Nationale des Poudres et Explosifs.

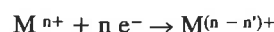
On présentera dans ce qui suit deux types de méthodes où l'électrochimie joue des rôles différents mais d'importance ; la plupart des exemples concernent des espèces catalytiques organométalliques ou encore des complexes de coordination d'un métal de transition.

1. Le premier type de procédé concerne la génération par voie électrochimique du catalyseur en présence d'un substrat en équilibre métastable. On a :



L'électrochimie consomme peu d'électricité car elle n'intervient que pour synthétiser ou régénérer le catalyseur qui amorce la réaction chimique. Bien que technique d'appui dans un tel cas, l'électrochimie est une méthode intéressante lorsque le catalyseur est difficile à préparer par voie chimique ou lorsqu'il possède une activité supérieure au catalyseur préparé par voie chimique ou encore lorsque sa manipulation est délicate (sensibilité à l'air, faible durée de vie...).

2. Le second type de procédé consiste à catalyser par voie chimique une réaction électrochimique. Le catalyseur est le plus souvent un complexe d'un métal de transition à bas degré d'oxydation préparé ou régénéré par voie électrochimique. Le substrat que l'on veut transformer est réduit sur la cathode ; c'est généralement un dérivé halogéné. Schématiquement, le processus est le suivant :



L'intermédiaire organométallique RMX qui se forme est beaucoup plus facile à réduire électrochimiquement que RX. Dans ce processus, il y a initialement consommation de courant pour préparer le catalyseur $\text{M}^{(n-n)^+}$, puis ensuite pour réduire l'halogénure RX via son intermédiaire organométallique RMX. La figure 14 présente les mécanismes récemment proposés par Amatore et Jutand [60] sur l'action du nickel zérovalent, $\text{Ni}^0(\text{dppe})$, dans les réactions d'électrocarboxylation et d'électrosynthèse de biaryles par couplage à partir des halogénures aromatiques. Nous avons déjà signalé au paragraphe 3 l'intérêt de la catalyse pour réaliser certaines réactions de couplage par réduction en milieu aprotique. Ces réactions sont avantageusement réalisées dans une cellule équipée d'une anode soluble de magnésium ou de zinc, dans des solvants tels que le NMP ou le DMF, avec des complexes de la 2,2'-bipyridine et du nickel comme catalyseur.

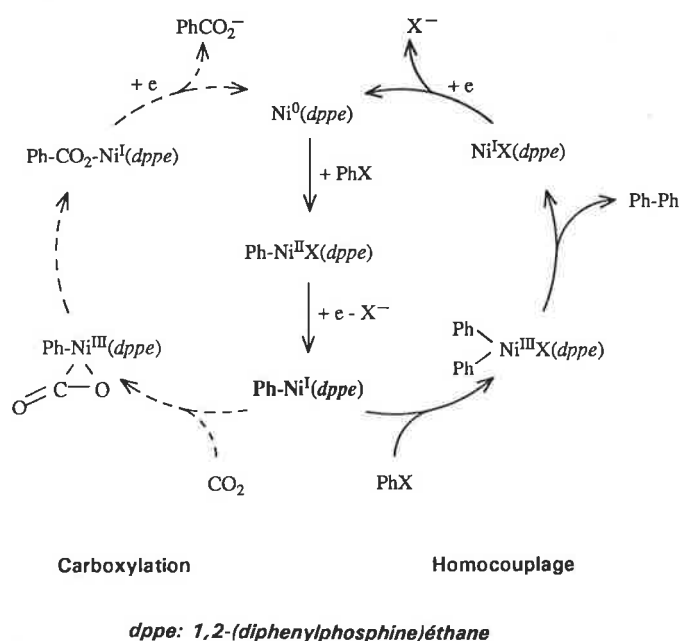
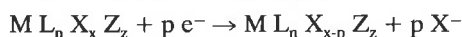


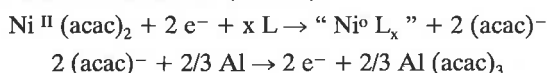
FIGURE 14. - Mécanisme de l'électrocarboxylation et de l'électrosynthèse de biaryles catalysées par des complexes du nickel [60].

4.1. Génération électrochimique d'espèces organométalliques en présence de substrats en équilibre métastable

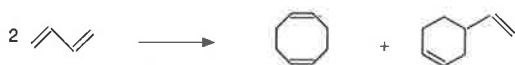
Cette technique a été développée par F. Petit *et al.* au Laboratoire de Chimie Organique Appliquée de l'ENSC de Lille. Dans son principe la méthode met en jeu la formation, par voie électrochimique, d'entités actives à partir de sels ou de complexes organométalliques de formule générale $ML_nX_xZ_z$ capables de catalyser certaines réductions organiques.



L, X et Z sont respectivement des ligands donneurs à 2, 1 ou 0 électrons. L'état d'oxydation de l'atome métallique central ainsi que le nombre de sites de coordination vacants déterminent les propriétés de ces espèces organométalliques. Pour cette raison, l'électrochimie est une voie intéressante de synthèse de ces catalyseurs car le contrôle du potentiel de l'électrode conduit à l'état d'oxydation approprié du centre métallique. Ceci avait conduit Lehmkuhl [61a,b] à appliquer cette technique à des réactions d'oligomérisation du butadiène en utilisant des complexes du nickel zérovalent. Ce catalyseur était préparé par voie électrochimique dans le THF en présence de Bu_4NBr par réduction galvanostatique de l'acétyl acétonate de nickel sur une cathode d'aluminium, éventuellement en présence d'un ligand L (triphénylphosphine, 1,3-cyclooctatriène, cyclooctatétraène...). L'anode utilisée était en aluminium (soluble).



Le nickel zérovalent est stabilisé en présence de ligands. Lehmkuhl a ainsi réalisé catalytiquement la dimérisation cyclique du butadiène :

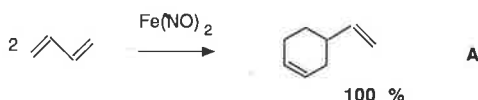


En présence d'espèces du type NiL_x à 12 ou 14 électrons ($x = 1$ ou 2), formées par voie chimique ou électrochimique, on obtient un mélange composé de 1,5-cyclooctadiène et de 4-vinylcyclohexène dont la composition dépend essentiellement du ligand L. Les résultats obtenus par Lehmkuhl et Luchte ont montré que l'électrochimie évite la préparation et la manipulation d'un catalyseur délicat, toutefois les résultats sont semblables à ceux de la catalyse par des complexes du nickel zérovalent préparés par voie chimique.

Cette technique a été reprise par Petit *et al.* à l'ENSC de Lille avec des systèmes plus intéressants :

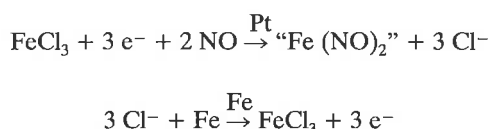
- fer dinitrosyle pour la cyclodimérisation des diènes,
- métallocarbènes pour métathèse, dimérisation, hydroformylation d'alcènes,
- alliages métalliques : synthèse d'alcools à partir du gaz de synthèse.

Ces auteurs ont montré qu'il était possible de réaliser in situ la préparation de l'espèce fer dinitrosyle $Fe(NO)_2$ pour catalyser avec d'excellentes conversion et sélectivité la synthèse du 4-vinylcyclohexène (1,4-CH) précurseur du styrène :



Les modes de préparation chimique de cette entité catalytique sont laborieux et présentent divers inconvénients liés à la toxicité et au coût élevé des réactifs ; ils comportent, d'autre part, une étape de réduction. Petit *et al.* ont proposé une approche électrochimique pour sa génération in situ [62 et réf. citées]. Sa préparation est réalisée directement en opérant dans le carbonate de propylène (CP) en absence d'électrolyte support par réduction à potentiel imposé de $FeCl_3$ (à $E = -700$ mV / (Ag-AgCl)) en pré-

sence de monoxyde d'azote ; le chlorure ferrique peut être maintenu à une concentration constante par l'emploi d'une anode soluble de fer :

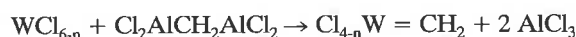
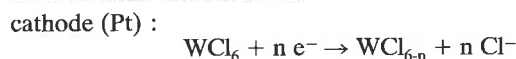


En opérant à 80 °C, dans une cellule sous pression à compartiment unique la génération in situ du fer dinitrosyle a permis l'obtention de vitesse de rotation (turn over) pouvant atteindre 20 000 h⁻¹ pour la réaction A, ce qui correspond à une production horaire de 20 kg de 4-vinylcyclohexène par gramme de catalyseur ; cette dioléfine étant par ailleurs facilement récupérable en raison de sa faible solubilité dans le carbonate de propylène (CP). Les performances de la cyclodimérisation sur catalyseur d'origine électrochimique étant cinq fois supérieures à celles des catalyseurs chimiques, il a été envisagé de préparer industriellement ce précurseur du styrène à partir du butadiène contenu dans les coupes pétrolières en C₄ déalkylées [63]. Les essais d'implantation de la technique à l'échelle du pilote industriel ont eu lieu à Carling pour le traitement des coupes en C₄ de craquage (45 % butadiène, 50 % butènes, 4 % butanes et 0,4 % alcynes) ; le butadiène produisant le 1,4-CH précurseur du styrène, les autres produits n'étant pas transformés. A notre connaissance le procédé catalytique amorcé par voie électrochimique ne semble pas avoir franchi le cap de l'exploitation industrielle ; vraisemblablement en raison de problèmes liés aux traces d'acétyléniques dans les coupes en C₄. Malgré le traitement préalable d'hydrogénation sélective pratiquée les traces restantes d'alcynes empoisonnent le catalyseur.

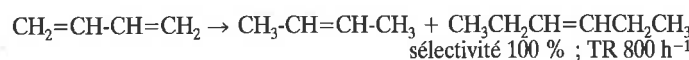
Cette technique de catalyse homogène a été étendue par Petit *et al.* aux réactions de métathèse de dimérisation et d'hydroformylation d'oléfines en quantité abondante dans les coupes en C₄.

- Métathèse

Des métallocarbènes constituant des espèces actives en réaction de métathèse des alcènes ont été formés par électrolyse [64a]. Ces entités sont formées par réduction d'une solution de WCl_6 dans CH_2Cl_2 à $E = 900$ mV / (Ag-AgCl) dans une cellule sans séparateur. Le mécanisme proposé pour la formation du métallocarbène est le suivant [64b] :

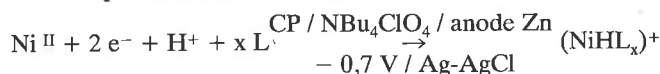


Le métallocarbène formé est l'espèce réactive dans la réaction de métathèse :

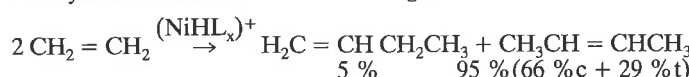


- Dimérisation d'oléfines

Cette synthèse revêt une grande importance industrielle et des essais ont été réalisés pour obtenir par voie électrochimique les entités responsables de ces réactions : $NiHL$ ou $(NiHL_x)^+$ [65].



L'éthylène est dimérisée en un mélange de butènes :

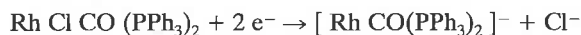


Si l'activité catalytique de ces catalyseurs n'a pas encore atteint celle des catalyseurs préparés par voie chimique, il n'en demeure pas moins que la préparation par voie électrochimique, n'exigeant pas la manipulation délicate d'alkylaluminium, constitue une voie de recherche d'avenir.

- Hydroformylation d'alcènes :

Les premiers catalyseurs d'hydroformylation d'oléfines :

$RCH = CH_2 + CO + H_2 \rightarrow RCH(CHO)CH_3 + RCH_2CH_2CHO$
préparés par voie électrochimique ont donné des résultats modestes mais ces essais ont ouvert une voie de recherche intéressante dans un domaine de la synthèse organique d'importance industrielle. L'intérêt de la méthode réside dans la technique douce de préparation du catalyseur au rhodium par exemple :



L'électrolyse pour préparer le catalyseur a lieu dans un mélange de CP et de benzène sur une électrode de platine maintenue à -900 mV / ECS et avec une anode de fer. La conversion en aldéhydes du 1-hexène est toutefois inférieure à celle obtenue avec l'hydruide $Rh(H)CO(PPh_3)_3$ préparé par la voie chimique ; cependant le rapport n / b est le même [66].

Plus récemment Mutez *et al.* [67] ont mis au point la préparation électrochimique d'un catalyseur à base de platine et d'étain (ou de fer) pour lequel une forte sélectivité (90 %) en aldéhyde linéaire a été observée dans le cas de l'hydroformylation du styrène (tableau III). Les développements les plus récents des travaux de Petit *et al.* font état de la préparation électrochimique d'un complexe, catalyseur d'hydrolyse, à base de cobalt et d'étain [68a], ainsi que d'alliages (Cu-Zn ou Cu-Zn-Co) pour la préparation d'alcóols à partir du gaz de synthèse [68b]. La mise au point de la préparation par voie électrochimique de produits polymétalliques semble intéressante car elle pourrait concurrencer les méthodes traditionnelles utilisant des catalyseurs mettant en jeu comme réducteurs des métaux alkylés.

TABLEAU III. - Synthèse de catalyseurs par voie électrochimique.

Réaction	Produit (sélectivité)	Précurseur Catalyseur	Électrosynthèse du catalyseur		
			Anode	Cathode	Solvant
Hydroformylation d'oléfines $RCH=CH$ $CO+H_2$	RCH_2CH_2CHO $RCH_2CH(CHO)CH_3$	$RhClCO(PPh_3)_3$ $[RhClCO(PPh_3)_2]^-$	Fe	Pt $-0,9$ V/ECS	CP
$C_6H_5-CH=CH_2$ $+CO+H_2$	$C_6H_5CH_2CH_2CHO$ 80 % (Sn) 90 % (Fe)	PtL_2Cl_2 "PtL ₂ " ^{4*}	Sn Fe	Pt $-1,85$ V Ag-AgCl	CP
1-hexène $+CO+H_2$	n-heptanal 98 % (Sn)		Sn		
Hydrolyse de carbonates organiques cycliques	monoglycol 100 % (sans polyglycols)	$Co_2(CO)_8$ $[Co(CO)_4]^-$	Sn	Pt $-0,8$ V Ag-AgCl	CP + C_6H_6 ou isopropanol
Synthèse d'alcóols $CO+H_2$	CH_3OH >98 %	$Cu(acac)_2$ "Cu-Zn"	Zn ou laiton	Pt $+0,5$ V Ag-AgCl	méthanol ou formiate de méthyle

Notons encore que d'autres travaux ont été effectués en collaboration entre l'ENSC de Lille, le LECISO de Thiais et la Compagnie Générale d'Électricité en vue de réaliser le dépôt d'élément(s) métallique(s) sur des supports solides (silice, zéolithe) afin de préparer des catalyseurs [69].

L'équipe de recherche du Laboratoire de Chimie Organique Appliquée de l'ENSC de Lille a donc développé une utilisation originale de la technique électrochimique en lui attribuant un rôle initiateur. Ces auteurs ont montré qu'un certain nombre de synthèses de base de la chimie organique industrielle pouvaient être catalysées par des complexes de métaux de transition ou des alliages élaborés par voie électrochimique. Cette technique permet d'élaborer des catalyseurs de manière propre (ce qui simplifie les procédés de séparation), aisée (cellule sans séparateur), commode (utilisation de conditions plus douces de pression en hydroformylation par exemple). De plus, la voie électrochimique permet d'accéder à des catalyseurs ayant, dans certains cas, une activité et/ou une sélectivité supérieure à la catalyse chimique. Avec l'utilisation d'électrolyseurs à anode soluble les possibilités de former une grande variété de nouveaux catalyseurs sont étendues. Ces méthodes d'élaboration de catalyseurs par voie électrochimique constituent une voie de recherche très prometteuse dans le domaine de la synthèse industrielle.

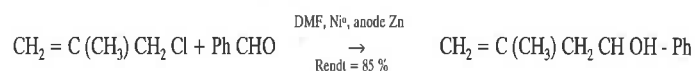
4.2. Catalyse chimique d'une réaction électrochimique

Les travaux effectués en France dans ce domaine se développent activement depuis une dizaine d'années. Leur objectif est la formation de liaisons carbone-carbone par réduction électrochimique, en présence de cations de métaux de transition, de dérivés halogénés aliphatiques ou aromatiques. Les recherches entreprises ont permis initialement de réaliser le couplage d'halogénures d'aryle ou de vinyle dans des cellules à séparateur [44,70] ; ces synthèses ont été ensuite transposées dans des cellules à anode soluble en magnésium ou en zinc [71a,b, 72a,b]. Quelques exemples ont déjà été présentés au paragraphe 3.

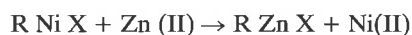
L'utilisation de complexes du nickel zérovalent formé par réduction électrochimique



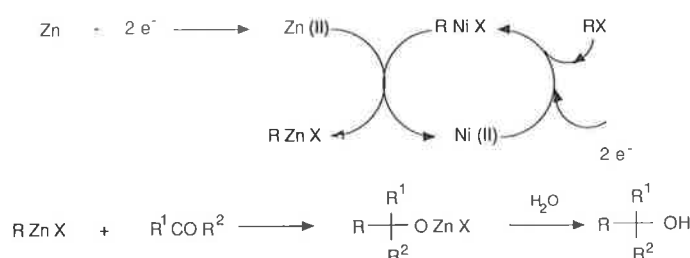
rend la réduction de l'halogénure RX plus facile et plus sélective par suppression de l'hydrogénation (figure 14). En raison du potentiel de réduction élevé ($-1,1$ V / ECS) du Ni II, le couplage de chlorures d'allyle avec des dérivés carbonylés facilement réductibles a été réussi [46] :



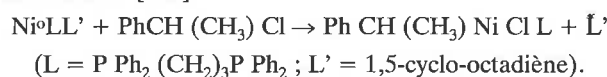
Il est important de noter que dans le cas d'une réaction catalysée, la nature de l'anode soluble joue un rôle important. En particulier, le zinc donne des rendements bien supérieurs à ceux obtenus avec l'aluminium [46]. La raison est vraisemblablement liée à la possibilité d'une réaction de transmétallation donnant un organozincique :



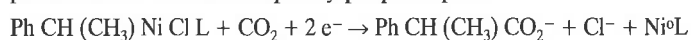
Pour revenir au cas de l'électrosynthèse d'alcóols, le schéma réactionnel est le suivant :



A titre d'exemple, indiquons encore la synthèse d'agents anti-inflammatoires [71b] :

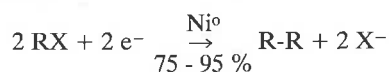


L'intermédiaire, facilement électro-réductible, réagit avec CO₂ pour donner les acides 2-phénylpropioniques :

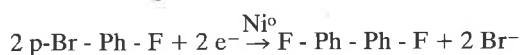


Fauvarque *et al.* [71b] ont ainsi synthétisé divers anti-inflammatoires tels que le Fénopropène, l'Ibuprofène... dans un réacteur sans séparateur sous 250 A.m⁻², sur une cathode de nickel, dans la tétraméthylurée, avec des rendements supérieurs à 85 %. Cependant, ces mêmes auteurs ont montré que la présence d'un catalyseur n'est pas toujours indispensable [71b].

Par contre, l'utilisation de ces catalyseurs est intéressante dans le cas d'homocouplage pour l'obtention de biaryles avec des rendements meilleurs que par voie chimique :

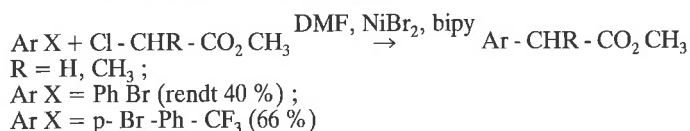


Nous avons déjà mentionné en 3 la synthèse électrochimique du 4,4'-difluoro-1,1'-diphényl, réalisée avec une anode soluble ; le procédé électrochimique évite l'emploi de la benzidine [46] :

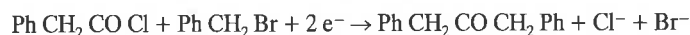


Cependant cette technique ne permet pas encore de réaliser de façon vraiment efficace l'hétérocouplage entre dérivés arylés.

Des couplages croisés comme ceux entre des halogénures d'allyle, ou des α-haloesters, avec les composés carbonyles aromatiques qui donnent des rendements modérés en absence de catalyseurs sont réalisés avec de bons rendements avec une anode de zinc et une cathode de carbone [46] :



Récemment, le couplage croisé de chlorures d'acide et d'halogénures d'alkyle ou d'aryle a été réalisé dans l'acétonitrile en présence de 5 % d'un catalyseur au nickel (NiBr₂, bpy) avec une anode soluble de zinc et une cathode de carbone. Cette méthode présente un grand intérêt potentiel [73]. Les cétones sont obtenues avec de bons rendements (80 %).



En résumé, ces synthèses offrent une alternative intéressante aux réactions de Barbier qui utilisent généralement du zinc activé comme agent réducteur ; de plus, les réactifs sont des dérivés chlorés (ou des acétates dans le cas des dérivés allyliques) à la place des dérivés bromés.

Les recherches des caractéristiques et des possibilités des réactions associant la catalyse par les métaux de transition et une anode soluble sont encore très récentes, mais elles connaissent actuellement un très important développement, en particulier, en France. Compte tenu des possibilités de couplage variées qu'elles offrent, elles présentent une grande potentialité en synthèse et des progrès importants sont à attendre dans ce domaine de l'électrosynthèse.

5. Réductions électrochimiques dans l'ammoniac liquide.

L'apport de la technique à anode soluble

Le procédé à anode soluble dont l'avantage essentiel est de supprimer le séparateur a été étendu aux réductions électrochimiques dans l'ammoniac liquide. L'utilisation de ce solvant permet classiquement de réaliser des réductions par les métaux alcalins (Na, Li, K) en présence d'un donneur de protons (alcool). Lors-

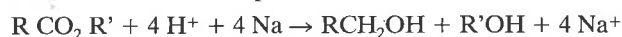
que le groupement réductible est choisi dans le groupe constitué par les cycles aromatiques il s'agit de la réaction de Birch :



(R = H, alkyl, NR₂, OR', OH...)

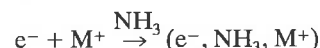
Si R porte un hydrogène acide, ce dernier subit la réduction avant le cycle.

Les réductions dites de Bouveault-Blanc sont généralement réalisées sous l'action du sodium dans l'éthanol, mais dans le cas de réactions difficiles on préfère utiliser l'ammoniac en présence d'un alcool. Ces réactions portent sur des esters :

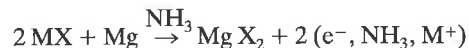


Récemment, un groupe de chercheurs du Laboratoire de Chimie et Electrochimie des Matériaux Moléculaires de l'ESPCI a montré que ces réactions sont réalisables par voie électrochimique dans l'ammoniac liquide en utilisant une cellule à un seul compartiment équipée d'une anode soluble en magnésium ou en aluminium et d'une cathode en or, platine ou aluminium [74a,b,c]. Ces travaux sont effectués en collaboration avec la SNPE.

Le principe de ce procédé consiste à former sur une cathode l'électron solvaté qui réduit ensuite le substrat dissous dans l'ammoniac liquide contenant un halogénure alcalin MX comme électrolyte support.



Avec une anode soluble en magnésium, le processus global s'écrit :



Dans ces conditions, l'électron solvaté est stable et diffuse dans le solvant pour réduire le substrat. Le bilan de la réduction d'un ester est le suivant :



Les possibilités de cette méthode ont été illustrées par des réactions choisies par Combellas *et al.* [74c] en raison de leur intérêt en chimie pharmaceutique (tableau IV).

TABLEAU IV. - Réduction électrochimique dans l'ammoniac liquide [74c].

Réactif	PhCH(NH ₂)CO ₂ H	1-naphtol	Cyclopropanoate d'éthyle	Sébaçate de diéthyle (*)
% massique	0,72	1,4	1,4	3,7
Électrolyte support	Li Cl	Na BF ₄	Na BF ₄	Na Cl
% massique	0,7	3,4	5,5	3,6
Donneur de proton	tert butOH	EtOH	EtOH	iso-propOH
% massique	1,3	1,4	2,3	3,9
I (A)	2,5→5	1,5→5	5	0,2
U (V)	5→8	2→4,5	2	20
Q (F mol ⁻¹)	7	3,3	5	9,2
Produit	1,4-dihydroxy-phénylglycine	5,6-dihydro, 1-naphtol	4,5-octane-diol	1,10-décane-diol
Rendit chimique	95 (RMN)	82 (isolé)	65 (isolé)	95 (RMN)

Conditions générales : cellule à circulation, sauf (*), de contenance 50 mL ; cathode : cylindrique de duralumin 125 cm² ; anode coaxiale : rondin de Mg de 63 cm². Température : - 33 °C, pression 1 bar. Réservoir d'ammoniac : 2 litres.

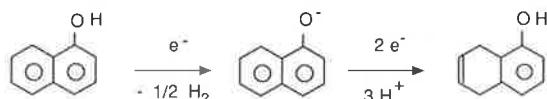
(*) Cellule statique : 140 mL de NH₃ ; anode de magnésium (63 cm²) ; cathode : inox.

L'étude a été initialement effectuée en cellule statique à $-33\text{ }^{\circ}\text{C}$, sous 1 bar, avec une anode de Mg et une cathode en Al ou en acier inox, en utilisant des quantités d'ammoniac liquide de l'ordre de 100 à 300 ml. Les résultats de la réduction du diéthylsébacate sont donnés en exemple dans le *tableau IV*.

Ces auteurs ont poursuivi cette étude à l'aide d'une cellule cylindrique à circulation, identique à celle décrite sur la *figure 9b*. Cette cellule fonctionne à $-33\text{ }^{\circ}\text{C}$, sous un bar, et la quantité totale d'ammoniac est de 1,4 kg. Dans une troisième étape, un appareillage permettant de réaliser l'électrolyse à température ambiante et sous pression a été conçu, puis réalisé d'abord à l'échelle du laboratoire (0,7 à 1 litre de NH_3 liquide, 50 g de substrat, $20\text{ }^{\circ}\text{C}$, 10 bars), puis l'étude s'est poursuivie à l'échelle pilote sur l'installation de la SNPE, précédemment décrite (*figure 9c*).

Ces étapes successives de l'étude ont permis de révéler l'importance des problèmes de passivation, rendements électrochimique et chimique, échange thermique et d'y remédier, par des solutions pratiques. Les expérimentations de laboratoire ont montré que le dimensionnement de la cellule, en particulier la distance entre les électrodes, doit être déterminé avec soin. En effet, en raison du caractère très oxydable des électrons solvatés, comparé au magnésium constituant l'anode, le rendement en courant est inférieur à 100 %. La quantité d'électrons solvatés formés dépend, pour une charge donnée, de la distance entre les électrodes. De manière à diminuer la vaporisation de l'ammoniac par effet Joule, il convient de diminuer la distance interélectrode. Mais si cette distance est réduite on constate qu'une proportion croissante d'électrons libres formés à la cathode est oxydée à l'anode. Le compromis pour la distance entre électrodes est de 1 cm pour les cellules statiques et de 0,3 à 0,5 cm pour celles à circulation. D'autre part, Combellas *et al.* [74c] ont montré que la quantité d'électrons solvatés est proportionnelle à la quantité d'électrolyte support contenu initialement dans l'ammoniac ; dans le cas de solutions de NaCl 0,02 à 0,08 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, on ne peut convertir que 40 % de cet électrolyte en électrons solvatés. De plus, le choix de la nature de l'électrolyte support est important pour éviter la passivation des électrodes.

Les essais réalisés à température ambiante, sous pression, donnent de très bons résultats pour la réduction du 1-naphtol en 5,8-dihydro-1-naphtol dans une cellule à anode soluble (Mg), à cathode d'aluminium, et dont la distance interélectrode est optimale (0,4 cm).



Le proton acide est réduit en priorité ; en raison du dégagement d'hydrogène au cours de cette première étape le courant est contrôlé à une faible intensité ($130\text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$), puis sa valeur est augmentée ($400\text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$) lorsque $1\text{ F}\cdot\text{mol}^{-1}$ est passé dans le circuit.

Le brevet SNPE cité en [74a] couvre la fabrication de produits par réduction de composés aromatiques, d'esters, d'amides, de disulfures et d'halogénures organiques ; certaines réactions peuvent avoir lieu en présence de nucléophiles tels que anions phénoxydes, thiophénoxydes, énolates, amides, thiolates, malonates, dialkylphosphites et anions acides arylacétiques.

En résumé, Thiébault *et al.* ont montré que la réduction d'un cycle aromatique par l'hydrogène, qui est une réaction difficile, et que l'on réalise traditionnellement à l'aide de métaux alcalins, peut être effectuée par voie électrochimique dans l'ammoniac liquide sous environ 10 bars à la température ambiante dans une cellule à circulation avec anode soluble et sous une densité de courant pouvant atteindre $1\ 000\text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ sous moins de 10 V. Les solutions à 10 % massique en substrat peuvent être ainsi entièrement converties avec une bonne sélectivité.

Cette alternative aux réactions de Birch et de Bouveault-Blanc semble donc intéressante et les préveloppements industriels ont été réalisés au cours d'une collaboration tripartite ESPCI-

SNPE-EDF. Moyennant un élargissement du partenariat industriel ce procédé novateur devrait pouvoir être développé. Il est en effet bien adapté à la fabrication de produits à très haute valeur ajoutée par réduction électrochimique de stéroïdes aromatiques, de cycles aromatiques divers, d'esters.

Extension des électrosynthèses dans NH_3 liquide : électrosynthèse de biaryles dissymétriques par substitution S_{NR1} induite électrochimiquement

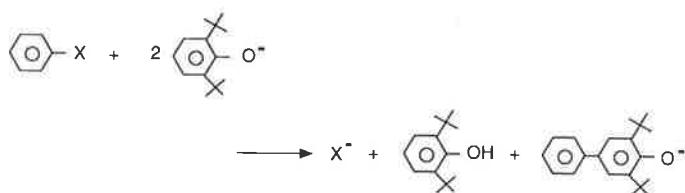
Nous avons déjà mentionné que les électrosynthèses en solvant aprotique, par couplage (catalysé) croisé entre halogénures d'aryle n'ont pas encore pu être réalisées de façon efficace dans un électrolyseur à anode soluble. Cependant, on doit aux travaux de Alam *et al.* [75] la mise au point de substitutions nucléophiles radicalaires induites par électrochimie pour la préparation de biaryles dissymétriques de formule générale :



(A : groupement attracteur d'électron, D : groupement donneur d'électron)

et qui sont des produits clefs pour l'optique non linéaire (ONL) et les cristaux liquides. Dans l'ammoniac liquide on peut synthétiser sélectivement certains biaryles dissymétriques par une réaction entre un aromatique Ar X (X groupe partant) et un nucléophile $\text{Nu}^{\circ-}$ (voir *figure 15*, le mécanisme de ces réactions de substitution S_{NR1}).

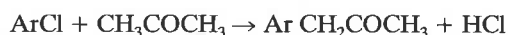
Citons comme exemple l'action d'un halogénure ArX sur un phénate alcalin disubstitué en 2,6 suivant le schéma :



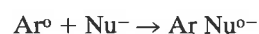
L'électrolyse est menée à intensité constante entre une cathode de platine et une anode consommable de magnésium dans une cellule sans séparateur. La réaction fonctionne par un processus en chaîne qui peut être initié électrochimiquement par la forme réduite d'un médiateur P comme la 4-cyanopyridine ou la bi-4,4'-pyridine par exemple (*figure 15*). L'avantage du médiateur est de réduire la réaction d'hydrogénation de la liaison carbone-halogène, en diminuant la concentration instantanée des espèces réductrices $\text{ArX}^{\circ-}$ et $\text{ArNu}^{\circ-}$ dans la solution (voir *figure 15*). Les rendements sont dans ces conditions équivalents ou supérieurs à ceux de la photochimie.

Récemment, Thiébault *et al.* [78a] ont réalisé avec un rendement de 80 % la synthèse comportant une étape électrochimique du 4-hydroxy-4'-méthylsulfone-1,1'-biaryle (précurseur de cristaux liquides nématiques et smectiques) à partir de la sulfone monochlorée $p\text{-Cl-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_2\text{CH}_3$. La sulfone réagit avec un rendement de 90 % environ sur le 2,6-ditertbutylphénate dans l'ammoniac liquide par une réaction S_{NR1} catalysée par la bi-4,4'-pyridine.

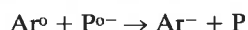
Notons encore la synthèse récente, par réaction S_{NR1} initiée par réduction électrochimique dans NH_3 liquide à température ambiante, d'arylcétones et arylacétiques :



Dans ce cas, l'intérêt d'opérer à température ambiante sous pression a été montré car la réaction :



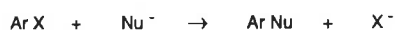
est favorisée tandis que la principale réaction concurrente :



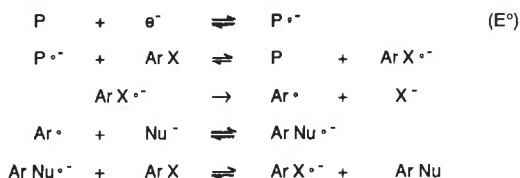
est peu affectée par la température (figure 15).

Les arylcétones et arylacétiques obtenus constituent d'importants intermédiaires en pharmacie et phytosanitaire [78b].

Réaction globale S_{NR1}

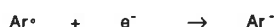


Mécanisme : Processus en chaîne à partir de formes oxydo-réduites induits par l'anode ou la cathode et consommant peu ou pas d'électrons ; c'est une forme d'électrolyse indirecte.



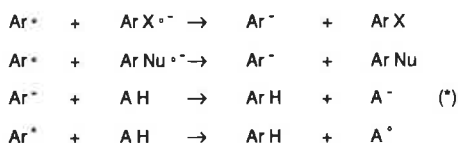
Remarques

L'addition du médiateur P supprime la réaction cathodique :



Exemples de médiateurs: 4-cyanopyridine, bi-4,4'-pyridine, anthracène...

L'emploi d'une faible densité de courant minimise les réactions :



(*) Cette réaction donnant AH, parasite en synthèse, peut être mise à profit dans des opérations de détoxification de composés aromatiques chlorés (PCB) [77].

FIGURE 15. - Synthèse par substitution nucléophile S_{NR1} induite par voie électrochimique [76].

6. Élaboration de nouveaux matériaux par voie électrochimique

La formation de polymères dans une cellule électrolytique a fait l'objet d'études qui se sont développées intensément ces vingt dernières années. Notons d'abord que l'électrochimie fournit une méthode complémentaire de polymérisation caractérisée par la possibilité d'un contrôle fin des étapes d'initiation et de terminaison (voir Ch. 31 de [1]). Au plan fondamental, les techniques électrochimiques permettent, par l'application de méthodes transitoires, l'étude cinétique des étapes élémentaires des phénomènes de polymérisation.

L'électropolymérisation offre la possibilité de préparer de nouveaux matériaux tels que des polymères organiques conducteurs (ou non conducteurs), ou encore des polymères organométalliques. Les applications de ces matériaux sont très variées : citons la protection contre la corrosion de métaux oxydables par électropolymérisation directe du pyrrole [79], ou encore la mise à profit de l'électroactivité des polymères organiques conducteurs (POC) dans la réalisation d'électrodes modifiées, les dispositifs d'affichage électronique, les batteries, les capteurs... (voir par exemple Ch. 5 de [21]). D'autre part, certains polymères organométalliques constituent d'importants précurseurs de nouveaux matériaux céramiques.

Nous présentons, dans ce qui suit, quelques aspects relatifs aux recherches effectuées en France sur les procédés d'électropolymérisation destinées à l'élaboration de nouveaux matériaux aux performances spécifiques.

6.1. Matériaux polymères pour l'électrocatalyse

L'élaboration de matériaux déposés par électropolymérisation de monomères du pyrrole ou de la pyridine (substitués) présente un intérêt potentiel en électrocatalyse. Le dopage de ces polymères par des complexes du rhodium III [80], ou encore par une dispersion de métaux nobles ou de transition, connaît un intérêt croissant pour la réalisation de réactions d'hydrogénation électro-catalytique [81]. Ces recherches se développent activement au stade du laboratoire actuellement.

6.2. Polymères organiques conducteurs.

Des matériaux pour l'électronique de demain

Les POC sont aujourd'hui l'objet d'études très intenses. Le dopage des polymères par des ions permet d'atteindre des conductivités électriques élevées. Ceci peut être réalisé par voie chimique ou électrochimique. La préparation de polymères linéaires entièrement conjugués, très hautement conducteurs, tels que les polypyrroles [82], ou les polythiophènes [83] peut être effectuée par voie électrochimique. Dans ce cas le dopage est réalisé simultanément à la polymérisation électrochimique. En général, des composés hétérocycliques tels que pyrrole, thiophène, furane, aniline et leurs dérivés substitués sont électropolymérisés en présence d'un électrolyte support, et les polymères conducteurs qui en résultent sont dopés d'espèces anioniques provenant de cet électrolyte. La figure 16 indique le mécanisme d'électropolymérisation.

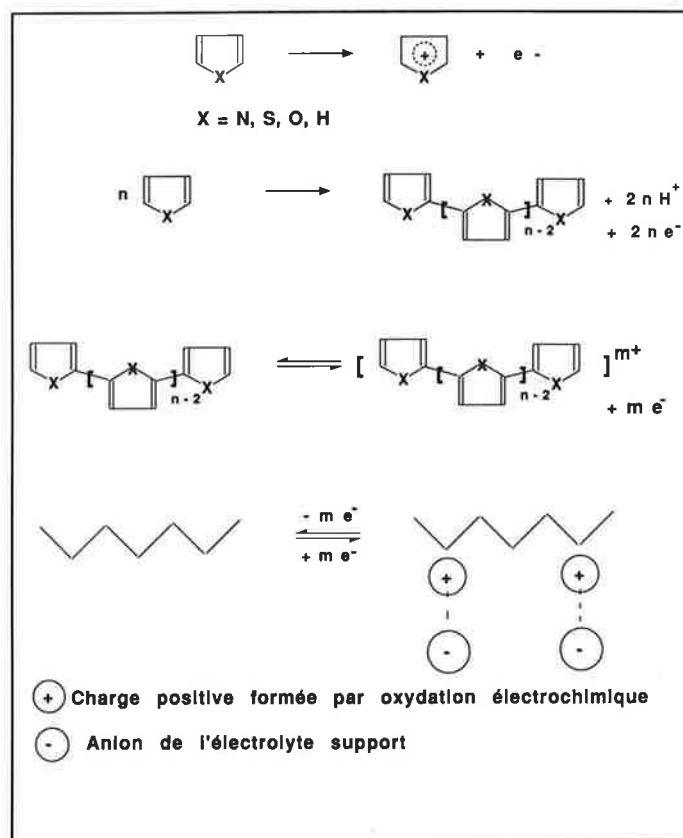


FIGURE 16. - Électrosynthèse de polymères conducteurs.

Les POC ont une électroactivité élevée liée au processus d'intercalation d'anions. Cette propriété a valu à ces polymères de très nombreux travaux. Les chaînes conjuguées de ces polymères peuvent être considérées comme de vrais fils moléculaires, dont la conductivité électronique élevée par densité de charge π permet le transfert d'informations. Ce concept offre de nouvelles perspectives car ces chaînes conjuguées peuvent être fonctionnalisées par le greffage de groupes prosthétiques capables d'interagir à l'échelle moléculaire avec le milieu chimique ou physique environnant. Des matériaux transducteurs sont ainsi réalisés, dans lesquels les signaux moléculaires issus de groupes fonctionnels sont transmis à une électrode par l'intermédiaire du réseau tridimensionnel de fils conducteurs. De tels phénomènes de reconnaissance moléculaire, ionique ou d'interaction avec des quanta d'énergie débouchent sur l'électronique moléculaire. L'idée des chercheurs du Laboratoire des Matériaux Moléculaires (CNRS, Thiais) a été de travailler sur des oligomères ne contenant que 6 à 7 unités monomériques et dont les propriétés peuvent être mieux maîtrisées. Les travaux de Garnier et de ses collaborateurs ont conduit à définir une structure de transistor à effet de champ à base d'oligomères du thiophène [84,85]. Ces matériaux constituent des semi-conducteurs dont les propriétés sont étroitement liées aux molécules qui peuvent être modifiées à volonté comme on sait le faire en chimie organique.

Garnier et ses collaborateurs ont étudié ces dernières années les conditions d'électropolymérisation de thiophènes substitués et les propriétés des POC obtenus par cette technique, en raison des importantes applications potentielles de ces matériaux pour l'électronique ou l'électrochimie. En vue de contrôler les propriétés de ces polymères, ces auteurs ont conçu une approche basée sur la synthèse de monomères sur mesure. En association avec des chimistes organiciens du Laboratoire de Chimie Organique du CNAM, ils ont débuté une étude systématique des facteurs structuraux compatibles avec la formation par électropolymérisation de films de poly(thiophènes) fonctionnalisés hautement conducteurs et stables. Différents poly(3-alkyl thiophènes) et poly(3-oxyalkyl thiophènes) ont déjà été étudiés afin de définir les conditions structurales permettant la conservation de l'aptitude à l'électropolymérisation du monomère et l'obtention simultanée des propriétés électroniques et électrochimiques du polymère. Garnier *et al.* ont montré que le poly(3-nonyl-thiophène), par exemple, possède la structure la plus conjuguée parmi les poly(thiophènes) 3-substitués par des chaînes alkyles linéaires [85a,b].

Un champ d'application très vaste s'ouvre aujourd'hui à cette électronique moléculaire et l'on peut estimer que les techniques d'électropolymérisation et d'élaboration des matériaux joueront un grand rôle dans son développement.

6.3. Électrosynthèse de polymères conducteurs capteurs de cations

La technique d'électropolymérisation a aussi été appliquée à la préparation de nouveaux matériaux utilisables comme capteurs de cations métalliques en solution ou comme modificateurs d'électrodes. Ce paragraphe présente un résumé des récents résultats obtenus au Laboratoire d'Électrochimie Organique de Rennes et au Laboratoire de Physico-chimie des Matériaux Organiques de l'ENSIGC de Toulouse.

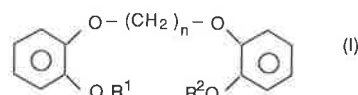
Simonet *et al.* développent, depuis quatre ans à Rennes, la préparation de matériaux polymériques par électropolymérisation d'éthers-couronnes [86], de dibenzofurannes, ou électro-copolymérisation de dibenzofuranne avec l'éther couronne DB 18 C6 [87a].

Les polymères (ou copolymères) les plus récents sont obtenus par ces auteurs [87b] à partir de dibenzo-éthers "en croissant".

Tous ces polymères peuvent être utilisés pour la complexation des ions métalliques en vue de leur extraction et/ou leur séparation. L'incorporation des ligands dans un matériau obtenu par polymérisation d'un monomère comportant lui-même la fonction ligand est intéressante. En effet, les risques de contamination

sont limités car les ligands sont supportés, de plus ils peuvent être régénérés et les matériaux sont réutilisés sans perte d'activité. En outre, le nombre de ligands par unité de masse du matériau peut être très élevé. Des techniques ont été développées pour incorporer des ligands très variés dans des membranes ou sur des supports granulaires.

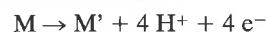
Parmi les ligands macrocycliques, les éther-couronnes ont fait l'objet de nombreuses études et des procédés de polymérisation par voie électrochimique ont été proposés par Simonet *et al.* [86]. Mais les limitations stériques selon la nature des ions à complexer, l'adhérence insuffisante sur le support de platine servant d'anode ne permettaient pas le développement d'applications à partir des premiers polymères. La découverte récente d'une nouvelle famille de polymères de dibenzo-éthers dit "en croissant" [87b] permet de prévoir un fort développement de ce type de matériau. Leur succès résulte de la flexibilité des cages formées par le dibenzo-éther répondant à la formule :



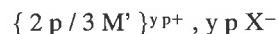
où n est compris entre 3 et 5 et R^1 et R^2 , identiques ou différents, représentent chacun un radical alkyle, un radical alcoxyalkyle, $-(CH_2)_m - O_2CR'$, $-(CH_2)_m OR'$, $-(CH_2)_m - CO_2R'$, où m est compris entre 1 et 5 et R' représente H ou un radical alkyle pouvant contenir jusqu'à quatre atomes de carbone. La présence de sites chimiquement actifs sur les ligands permet d'adapter le polymère utilisé comme agent d'extraction, au cation à extraire. Ces polymères peuvent être obtenus sous forme d'une couche appliquée sur des supports métalliques (métaux nobles), ou en graphite ou encore à structure polyaromatique comme les POC (polyanilines, polythiophènes, polypyrroles...). Les supports constitués de billes ou de poudres de graphite ou encore de tissus ou de feutre de graphite sont particulièrement intéressants en raison de la surface spécifique élevée.

Au laboratoire, la polymérisation des monomères (I) est réalisée sous atmosphère inerte, dans une cellule d'électrolyse à deux compartiments (2×100 mL). L'anode constitue le support de l'élément composite (Pt ou tissu de graphite au laboratoire). Le monomère est dissous dans un solvant constitué d'un mélange à 50 % en volume d'acétonitrile et de dichlorométhane parfaitement anhydre contenant $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ de NBu_4BF_4 exempt d'eau. L'oxydation s'effectue à $+1,050 \text{ V} / (\text{Ag-Ag}^+)$ et la densité de courant décroît depuis 90 A.m^{-2} jusqu'à 10 A.m^{-2} . La masse de polymère de couleur bleu-noir, déposé sur un support de Pt de 15 cm^2 est de l'ordre de $0,28 \text{ g}$ pour une charge traversant l'électrode de 45 C . Sur un tissu de graphite de surface spécifique $0,15 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, d'une surface totale de 450 cm^2 , la masse de polymère déposée dans les mêmes conditions est de $0,10 \text{ g}$ pour une charge mise en jeu de 150 C [87b].

La réaction d'oxydation initiant la polymérisation du dibenzo-éther peut s'écrire schématiquement :



M représente le monomère de départ et M' le monomère oxydé. Le matériau formé répond à la formule :



où p représente le degré de polymérisation, y représente le taux d'oxydation ou de dopage (généralement 0,5 pour la forme la plus stable), et X^- est l'anion de l'électrolyte. Le taux de dopage est de 0,33 anion par motif monomère. La polymérisation s'effectue donc par couplage trimérisant des noyaux aromatiques en triphénylènes, et l'on obtient un empilement des feuillettes dont la structure est représentée sur la figure 17. Dans cette structure les "croissants" superposés définissent des canaux ionophores.

Une autre technique de dépôt de polymères conducteurs sur granule de graphite, support particulièrement efficace pour l'extraction d'ions en solution, a récemment été développée avec l'emploi de réacteurs électrochimiques à électrodes volumiques percolées ou non. Ricard *et al.* [88a,b] ont ainsi réalisé des dépôts

de poly-éther-couronne dopé à partir de dibenzo 18 couronne commercial. Ce dépôt a été effectué à la surface de granules de graphite qui constituent l'électrode volumique. L'étude plus approfondie du procédé a été réalisée par Ricard *et al.* en exploitant les techniques classiques de génie électrochimique pour optimiser les conditions du dépôt. Les calculs de dimensionnement relatifs au réacteur en lit fixe [89] à symétrie axiale ont été adaptés pour réaliser l'électropolymérisation avec un taux de conversion donné du monomère tout en limitant la valeur de la chute de potentiel ΔE à travers le lit de particules afin d'assurer la sélectivité de la réaction.

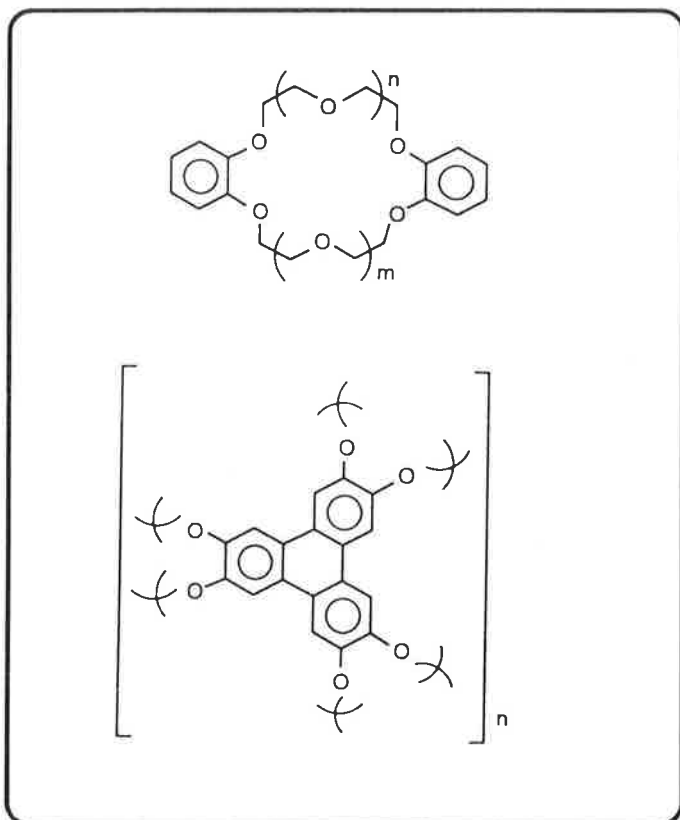


FIGURE 17. - Structure de polymères de dibenzo-éthers.

Les réacteurs à électrodes poreuses percolées et à électrodes poreuses percolées pulsées [90] ont été adaptés expérimentalement aux conditions de l'électropolymérisation. Ce réacteur réalise le compromis entre le lit fixe et le lit fluidisé. Dans le cas d'un dépôt de polypyrrole, Pouzet *et al.* [88b] ont montré que le lit pulsé présente des avantages liés à une plus grande homogénéité du dépôt sur l'ensemble des granules, ce qui est une condition importante pour la production de matériaux de qualité normalisée en vue d'applications spécifiques liées aux propriétés du ligand macrocyclique.

Les polymères et copolymères de dibenzo-éthers mis au point par Simonet *et al.* ont la propriété d'extraire et séparer des cations présents dans des solutions, y compris des milieux très corrosifs. Ils sont stables à l'air, dans les solvants, les acides et les bases même à chaud. Toutefois, pour cette utilisation, il faut soumettre au préalable l'élément composite, obtenu par polymérisation électrochimique, à une réduction pour éliminer au moins partiellement les anions provenant de l'électrolyte et inclus entre les feuillettes (figures 16). Cette réduction peut être effectuée par voie chimique ou électrochimique.

La réduction électrochimique est facilitée par la présence du support conducteur ; elle peut être effectuée directement dans la cellule d'électrolyse utilisée pour la polymérisation en changeant la polarité de l'électrode (polarisation à $-1,0 \text{ V} / \text{Ag-Ag}^+$). Dans ce cas, le dédopage est terminé lorsqu'il ne passe plus de

courant dans la cellule. La réduction peut aussi s'effectuer par voie électrochimique indirecte en formant in situ l'ion superoxyde par réduction de l'oxygène dissous dans le solvant aprotique. Le dédopage est terminé lorsque la couleur bleu-noir est passée au jaune clair ou, plus précisément, lorsque la conductivité est passée de 10^2 S.m^{-1} à moins de 10^{-4} S.m^{-1} . L'application la plus prometteuse de ces nouveaux matériaux réside dans la mise au point de procédés d'extraction et/ou séparation de cations métalliques en solution. Les valeurs des capacités spécifiques d'extraction sont très importantes (tableau V).

TABLEAU V. - Capacité spécifique d'extraction* de polymères de dibenzo-éthers-couronnes.

Au	Hg	Ag	Pt	Ba	Cr	K	Zn	Ni	Co	Ca
33,3	19,4	15,6	7,3	5	3,4	3	2,3	2	1,8	0,9

* $t = (\text{masse du cation métallique extrait} / \text{masse totale du polymère sec après extraction}) \times 100$.

L'avantage potentiel supplémentaire réside dans la possibilité de choisir convenablement le monomère de façon à ce que les propriétés complexantes et la taille des cavités soient adaptées à la taille des cations à piéger. En effet, la vitesse de pénétration des cations dépend de la taille des cavités et du diamètre des cations. La capacité maximale d'absorption du polymère supporté correspond à la stoechiométrie : 1 cation pour 2 "croissants" du polymère. Les polymères polyéthers proposés par Simonet conviennent aussi bien pour l'extraction en milieu acide qu'en milieu basique, ce qui représente un avantage par rapport aux résines traditionnelles. Ces produits sont particulièrement intéressants pour le traitement d'effluents et d'eaux résiduaires car ils peuvent piéger des ions présents à des concentrations très faibles (jusqu'à $10^{-10} \text{ mol.L}^{-1}$). Notons que la désorption peut être effectuée par voie électrochimique ; on réoxyde alors le polymère supporté en le reliant à une électrode à un potentiel de $+1 \text{ V} / \text{Ag-Ag}^+$ dans l'acétonitrile contenant un électrolyte. Les cations inclus dans le polymère sont éliminés et le polymère est simultanément dopé par les anions de l'électrolyte. Un dédopage au moins partiel sera ensuite nécessaire si l'élément composite doit être utilisé pour une nouvelle extraction de cations. D'autre part, les éléments composites trouvent d'autres applications dans le domaine de la catalyse supportée. Par réduction d'un métal incorporé tel que Pt, Ni, Pd ... et par réduction on obtient un catalyseur constitué par un polymère portant l'élément métallique à l'état atomique.

Les techniques électrochimiques d'élaboration de nouveaux matériaux sont actuellement en plein développement. Les laboratoires de recherche français qui s'y intéressent ont des compétences complémentaires dans ce domaine et l'ensemble constitue une importante pépinière d'idées qui mériterait une considération accrue dans l'objectif du développement de produits originaux. On pourra avoir un aperçu plus complet de ces activités en consultant par exemple les résumés des communications présentées aux récentes Journées d'Électrochimie de Brest (1991) et de Montpellier (1989).

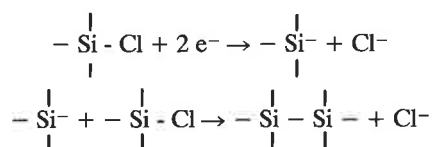
Dans le domaine du traitement des métaux en solution, des techniques intéressantes ont été mises au point avec l'électropolymérisation d'éther-couronnes et de pyrroles. Ces techniques peuvent s'appuyer sur l'application des principes du génie électrochimique dans le but d'optimiser ces dépôts au sein de lits particulières.

6.4. Fabrication d'organosiliciés précurseurs de céramiques. Préparation de polysilanes et de polycarbosilanes par le procédé à anode soluble

Les organopolysilanes sont actuellement l'objet d'un grand intérêt car ils constituent de nouvelles matières premières pour la

production de composants électroniques conducteurs ou semi-conducteurs, des photomémoires, ainsi que des matériaux thermochromiques ou aux propriétés absorbantes dans l'ultraviolet. De plus les polysilanes et les polycarbosilanes constituent d'importants précurseurs de céramiques à base de carbures de silicium [91].

Les polysilanes sont généralement préparés par action d'un métal très électropositif (Li, Na, K, Mg) sur un chlorosilane ou un mélange de chlorosilanes ; les rendements de ces réactions sont généralement faibles et leur extrapolation industrielle très délicate. Par ailleurs, il est connu que la formation de la liaison Si - Si peut être réalisée par voie électrochimique par réduction de la liaison Si - Cl. Cette idée a été reprise récemment au Laboratoire de Chimie Organique et Organométallique de l'Université de Bordeaux pour être étendue à la préparation de polysilanes en appliquant la technique de l'anode soluble [92]. Il est admis [91] que le silyl anion formé lors de la réduction cathodique du chlorosilane réagit sur le même chlorosilane, ou un autre de nature différente présent en excès dans le milieu, pour conduire à un disilane respectivement symétrique ou dissymétrique ou encore à un polysilane si le chlorosilane de départ est difonctionnel.



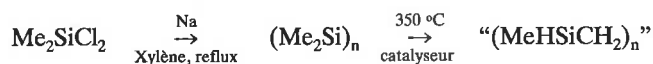
L'anode est en aluminium, les solvants utilisés sont le HMPT ou la tris(dioxa-3,6 heptylamine (TDA-1) ou des mélanges THF / HMPT ou THF / TDA-1. Certaines des synthèses décrites dans [91-93] sont résumées dans le tableau VI.

TABLEAU VI. - Électrosynthèse de polysilanes. Électrolyseur à anode soluble [91-93].

Réactif	Produit	Rendement %	Conditions
Me ₃ SiCl	Me ₃ Si-SiMe ₃	74	THF / HMPT 80-20 % vol LiCl 0,02 M
Ph ₂ MeSiCl (1 mol) Me ₃ SiCl (10 mol)	Ph ₂ MeSi-SiMe ₃	90	THF / HMPT 80-20 % vol LiCl 0,02 M ou Et ₄ NBF ₄
Me ₂ SiCl ₂ 2 Me ₃ SiCl	Me ₃ Si-SiMe ₂ SiMe ₃	60	THF / HMPT 50-50 % vol Et ₄ NBF ₄
Me ₂ SiCl ₂	(SiMe ₂) _n	30	THF / HMPT 80-20 % vol LiCl 0,02 M
Me ₂ SiCl ₂	(SiMe ₂) _n	90	Électrolyse sans solvant

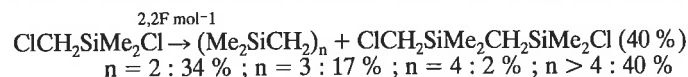
Anode : Al ; cathode : acier inox.
HMPT peut être remplacé par TDA-1.
TDA-1 : tris (3,6-dioxa heptyl)amine.

Les polycarbosilanes (PCS) constituent aussi des précurseurs directs de matériaux à base de carbure de silicium. Les difficultés généralement rencontrées pour fabriquer les PCS ont jusqu'à présent favorisé le développement de la voie polysilane pour accéder industriellement à ces matériaux [93].

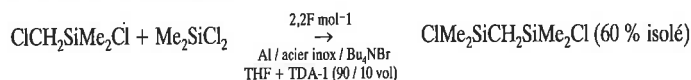


La mise au point récente de techniques d'électrosynthèse créant facilement la liaison Si - C a permis d'envisager la synthèse de PCS en appliquant le procédé à anode soluble [91, 92]. L'objectif

pour préparer de bons précurseurs de matériaux à base de SiC est de réaliser l'enchaînement alterné (Me₂SiCH₂)_n. Bordeaux *et al.* [93] ont obtenu un rendement élevé en polycarbosilanes par réduction sur cathode d'acier inox de chlorométhyl diméthylchlorosilane en solution dans le mélange THF+TDA-1 (80/20 vol.) :



La réduction du même réactif [93] en présence d'une quantité contrôlée de chlorodiméthylsilane donne un autre précurseur utilisable pour la préparation de PCS [94].



Simultanément, la Dow Corning [95] a pris un brevet sur le même principe de préparation de précurseurs de PCS.

La méthode électrochimique apparaît comme une voie très pratique d'élaboration de polysilanes et de polycarbosilanes, bases de matériaux à très hautes performances. Cette technique semble promise à un bel avenir si l'on en juge par les travaux présentés en 1989 au 40^e Congrès de l'ISE de Kyoto ; des techniques semblables se développent au Japon par exemple à la Nippon Carbon Co. [96]. De plus, de récentes informations en provenance de ce pays révèlent que l'industrialisation de procédés électrochimiques de préparations de polysilanes est actuellement en voie d'étude.

La compétition dans la recherche de voies performantes pour l'élaboration des carbures de silicium, matériaux très performants, est donc largement ouverte ; on peut penser que les travaux effectués au Laboratoire de Chimie Organique et Organométallique de Bordeaux qui s'appuient sur les techniques électrochimiques mises au point au LECSO (Thiais) situent en bonne place le savoir-faire de notre pays. En bonne logique cette situation devrait indubitablement profiter aux industries françaises spécialisées dans la chimie des dérivés du silicium et des matériaux de pointe.

7. Procédés d'électrosynthèse avec électrodes réactives

7.1. Activation électrochimique du soufre. Une voie nouvelle pour la préparation de composés thioorganiques

Les composés thioorganiques ont acquis une grande importance industrielle en raison de leurs nombreuses propriétés et applications. Jusqu'à présent, la préparation de ces composés n'avait pas été réalisée par voie électrochimique, sans doute à cause de la faible solubilité du soufre dans les solvants organiques habituellement utilisés. De récents travaux effectués à Angers par Le Guillanton *et al.* ont permis de proposer une solution pour contourner cette difficulté. Ces auteurs ont développé une électrode où le soufre est incorporé directement dans la masse de l'électrode avec du graphite qui assure la conduction électrique. L'électrode composite constituée de deux parts de carbone et une part de soufre possède une conductivité électrique suffisante.

Cette électrode peut être utilisée soit comme cathode, soit comme anode. Entre - 0,6 V et + 2,0 V / ECS elle est inerte et assure simplement un transfert électronique avec un substrat en solution (figure 18). En dessous de - 0,6 V elle devient source d'espèces nucléophiles telles que S₂^{o-}, S₈⁼ ; au-dessus de 2,0 V elle produit des espèces électrophiles S_v⁺⁺ (S₈⁺⁺, S₄⁺⁺, S⁺⁺). Ces espèces électrogénérées ont été mises en réaction avec une grande variété de substrats.

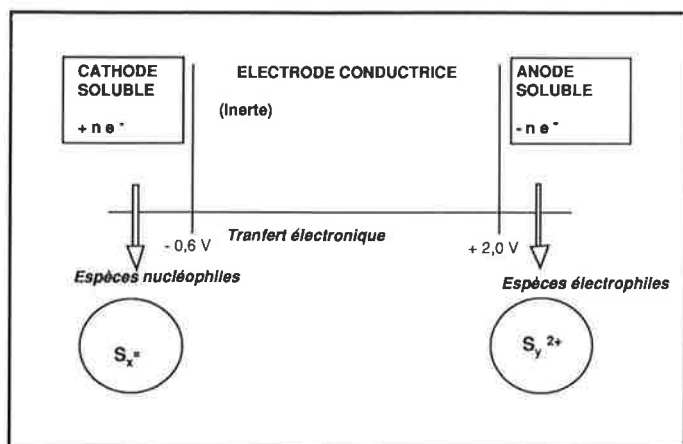
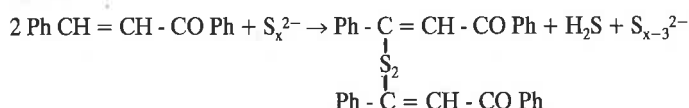


FIGURE 18. - Comportement électrochimique de l'électrode de soufre.

- Utilisation du soufre en cathode

En présence d'éthyléniques, introduits avant électrolyse, des composés thioorganiques très variés sont obtenus [97a], mais les conditions électrochimiques favorisent la substitution nucléophile vicariante (substitution de l'hydrogène éthylénique du substrat par les polysulfures). La réaction avec la benzylidène acétophénone conduit au bis (2-benzoyl-1-phénylvinyl) disulfure :



Lorsque les éthyléniques possèdent un groupe partant, la réduction sur électrode C-S (cas des 2-phényl propènenitriles 1 avec groupe partant $x = \text{Cl, OCOPh, Ots}$) conduit à des disulfures et à la formation d'hétérocycles soufrés avec possibilité d'introduction d'une molécule de solvant [97b]. La distribution des produits de l'électrolyse préparative est indiquée dans le tableau VII. Il est notable que les réactions purement chimiques avec différents sulfures ne permettent pas d'accéder aux produits 4, 5, 6 et 7 pour lesquels il y a greffage d'une fonction amide dérivant du solvant (DMF ou NMP).

En présence d'acétyléniques, il se forme des thiophènes avec de bons rendements. Parallèlement, on obtient parfois un sulfure divinylé ou un dithiol [98a].

- Utilisation du soufre en anode

Le potentiel de travail est très positif : 2,0 V ou plus ; la réaction se déroule dans ce cas en deux temps :

- génération des cations S_y^{2+} par électrolyse,
- condensation de S_y^{2+} avec un substrat, hors électrolyse.

Dans le premier stade les auteurs ont mis en œuvre une électrode percolante :

- réaction avec des éthers aromatiques [98b]
 $2 \text{ Ar - OMe} + \text{S}^{2+} \rightarrow \text{MeO - Ar - S - Ar OMe} + 2 \text{ H}^+$
- réaction avec des phénols et amines aromatiques [99] :
 $2 \text{ Ar - OH} + \text{S}^{2+} \rightarrow \text{HO - Ar - S - Ar - OH} + 2 \text{ H}^+$
- réaction avec des thiols :
 $2 \text{ R - SH} + \text{S}^{2+} \rightarrow \text{R - S - S - S - R} + 2 \text{ H}^+$

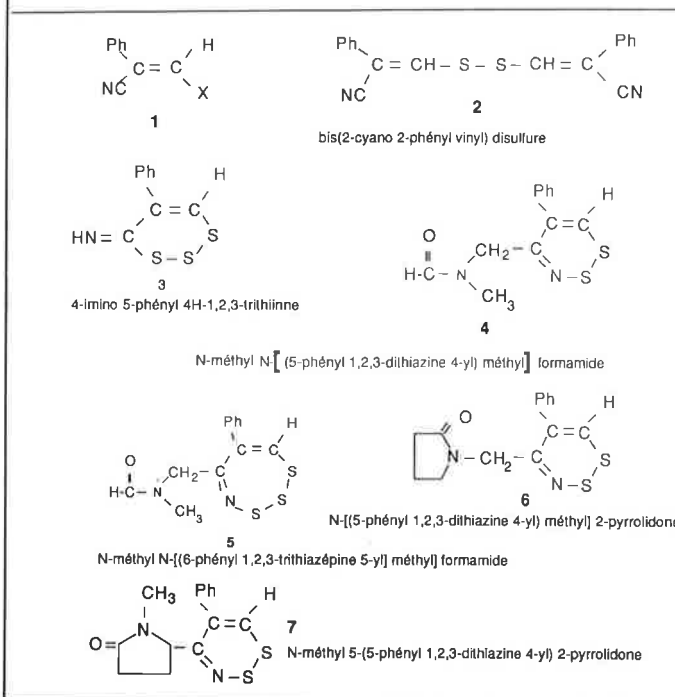
Ces derniers composés avec trois atomes de soufre connaissent actuellement un développement important. D'autres composés thioorganiques d'intérêt pratique ont été préparés dans le cadre de contrats industriels par Le Guillanton *et al.*

Ces méthodes de synthèse par la génération anodique d'électrophiles S_y^{2+} présentent une grande originalité car elles sont réali-

sées dans des conditions très douces, évitant en particulier la manipulation d'un réactif délicat tel que le chlorure de soufre. De plus, les réactions sont très régiosélectives. Ces procédés de préparation de composés thio-organiques par activation électrochimique ont fait l'objet de deux demandes récentes de brevet par EDF [99].

TABLEAU VII. - Distribution des produits de l'électrolyse du 1-chloro 2-phényl propènenitrile (1) sur l'électrode carbone soufre dans différents solvants.

Solvant	Potentiel de travail / ECS (V)	Q (F mol ⁻¹)	Produits d'électrolyse (Rend en produits isolés)				
			2	3	4	5	6 et 7
AN	-1,90	2,80	55				
DMF	-1,90	2,35	7	4	20	5	
NMP	-1,90	1,75	15	18			10
DMF	-0,90	2,00	13	11	14		

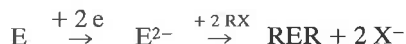
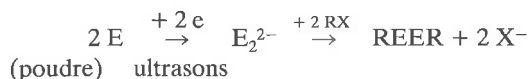


7.2. Utilisation de chalcogénures

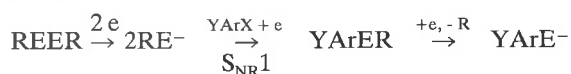
Il est possible de réaliser des électrodes solubles contenant du sélénium ou du tellure ($\text{E} = \text{Se, Te}$). Les composés organoséléniés et organotellurés sont des réactifs et des intermédiaires d'importance croissante. De plus, ils présentent des potentialités intéressantes par leurs propriétés conductrices ou photoconductrices. Mais leur synthèse est relativement délicate ; la technique la plus utilisée pour préparer les organoséléniés met en œuvre la réduction du sélénium par des borohydrures trialkylés qui sont relativement onéreux. Le tellure est caractérisé par sa faible réactivité chimique et les méthodes classiques de préparation des précurseurs Ar E^- à partir d'un réactif de Grignard ou d'un lithien ne sont pas généralisables à l'obtention des anions YArE^- . Dans ces conditions, de nouvelles méthodes d'accès à divers anions chalcogénure YArE^- sont très utiles.

Le Guillanton *et al.* ont étendu leurs recherches en utilisant des anodes de tellure ou de sélénium. D'autre part, C. Degrand *et al.* ont développé des électrosynthèses à partir des anions Se_2^{2-} , Se^{2-} , Te_2^{2-} et Te^{2-} [100a]. Ces anions sont formés, dans une première étape, en polarisant sous ultrasons dans l'acétonitrile

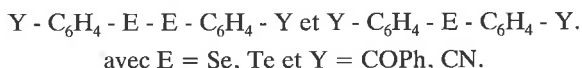
ou dans le diméthylformamide des électrodes composites de graphite et de Se (- 0,8 V) ou Te (- 1,1 V) [100a]. Après électrolyse, l'addition d'un électrophile tel que RX donne les chalcogénures et dichalcogénures dialkylés selon :



Les étapes suivantes sont aussi de nature électrochimique et font intervenir une substitution $S_{NR}1$ induite par injection d'électrons par la cathode :



Par oxydation électrochimique de $YArE^-$, ou par réaction $S_{NR}1$ sur un réactif de forme $Y - C_6H_4 - X$, Degrand *et al.* [100b,c] ont synthétisé des produits originaux de type :



Les dérivés auxquels l'on a accès par cette technique sont difficilement accessibles par les méthodes chimiques classiques, et sont susceptibles de trouver des débouchés dans les domaines des métaux organiques constructeurs et des médicaments. Cette recherche développée au Laboratoire de Thermodynamique et Electrochimie des Solutions de Clermont-Ferrand se poursuit avec l'aide d'EDF.

8. Nouveaux réacteurs d'électrosynthèse organique

8.1. Caractères spécifiques des réacteurs d'électrosynthèse organique

Le réacteur électrochimique étant au cœur du procédé, sa conception est extrêmement importante et les coûts d'investissement et d'exploitation sont au centre de toutes les discussions sur la compétitivité d'une électrosynthèse organique.

On considère que l'investissement nécessaire pour la cellule d'une installation d'électrosynthèse organique varie de façon linéaire avec sa capacité de production, alors que pour un réacteur chimique traditionnel la loi de variation est en puissance 0,5. Ce handicap du réacteur électrochimique est cependant partiellement compensé par la caractéristique non linéaire relative à la partie conventionnelle (séparation, purification) de l'installation (tableaux VIII et IX).

Outre le choix des matériaux résultant d'un compromis entre exigences scientifiques, technologiques et économiques, ce sont la fréquence des interventions manuelles pour l'entretien et les durées de vie respectives de la membrane et des électrodes qui déterminent l'avenir d'un procédé. L'incertitude sur la durée de vie en exploitation réelle d'éléments non conventionnels tels que membranes et électrodes constitue un handicap sérieux. Bien qu'il existe des techniques d'étude de vieillissement accéléré d'électrodes, rien ne remplace, pour la sûreté des choix technologiques, l'expérimentation dans des conditions réelles, lesquelles exigent des tests d'une durée allant de six mois à un an ! De plus, ces études nécessitent du temps de personnels très spécialisés. Dans ces conditions, il n'est pas étonnant que ces personnels ayant acquis (sur le tas) ou reçu (en stage) la formation adéquate pour conduire de tels essais soient peu nombreux. L'auteur de cet article évalue (très approximativement) le nombre de techniciens de l'industrie chimique française formés pour conduire des essais d'électrosynthèse organique à l'échelle pilote de laboratoire ou pré-industrielle, à une douzaine. En conséquence, comme nombre d'interrogations de nature économique sont

posées dès le départ d'un projet, les risques potentiels encourus défavorisent alors la voie électrochimique aux yeux des décideurs.

TABLEAU VIII. - Procédés d'électrosynthèse organique et conventionnel. Comparaison des investissements (%) [101,102].

	Électrolyse	Conventionnel
Cellule / réacteur	2 → 13	5 → 15
Réacteur et équipements associés redresseurs, pompes, cuves, contrôles...	30 → 60	20 → 50
Séparation	40 → 70	50 → 80
Changement d'échelle	C ^{0,8-0,9} (*)	C ^{0,5-0,6}

(*) C représente la capacité de production de l'installation (t/an).

TABLEAU IX. - Coûts relatifs (%) des différentes parties d'une cellule filtre-pressé [103].

1 - Corps de cellule (PVC)	23
2 - Membranes (Nafion) et supports	25
3 - Électrodes anodes : Ti + oxydes métalliques cathodes : acier	35
4 - Divers : connexions, supports, joints	17

Contrastant avec cette relative lenteur de la percée des procédés d'électrosynthèse organique dans l'industrie, un certain nombre de recherches effectuées dans des laboratoires universitaires ou industriels ont conduit à la conception de nouveaux procédés d'électrosynthèse organique, parfois associés à de nouveaux réacteurs électrochimiques. Les procédés à anode soluble en milieu aprotique ont déjà été décrits ; nous y reviendrons au cours de la brève présentation qui suit. Nous envisagerons successivement les cellules disponibles commercialement, puis les réacteurs spécifiques à l'électrosynthèse organique, enfin quelques réacteurs pouvant être adaptés à la technique.

8.2. Les cellules filtre-pressé

Plusieurs cellules d'électrolyse de type filtre-pressé trouvant des applications en électrosynthèse, et dont les surfaces d'électrode vont de 10 cm² pour la préparation de quantités de produit de l'ordre du gramme, à l'échelle pilote ou industrielle (0,5 à 1 m²) ont été commercialisées ces douze dernières années. Ces cellules filtre-pressé sont à circulation d'électrolyte ; à l'intérieur les conditions d'écoulement sont contrôlées au mieux afin d'assurer la distribution des temps de séjour la plus étroite et des valeurs élevées au coefficient de transfert de matière (10⁻⁵ m.s⁻¹ environ).

Une étude comparative de diverses cellules d'électrolyse industrielles dans le but de déterminer leurs caractéristiques a été réalisée par Valentin *et al.* [104]. Cette étude, aidée par EDF, a permis de déterminer les principales caractéristiques hydrodynamiques et de transfert de matière pour :

- la cellule ElectroSynCell de Electrocell AB (Suède),
- la cellule D.E.M. Cell ou Dishd Electrode Membrane Electrochemical Cell (Electrocatalytic Ltd, UK),
- la cellule de Reilly Tar and Chemical Corporation,
- la cellule FM de ICI (UK).

Les résultats complets de l'étude n'ont pas fait l'objet d'une publication définitive à ce jour ; il semblerait que ces cellules soient globalement comparables [104].

Ces cellules sont de plus en plus utilisées dans les laboratoires de recherche et sur des micropilotes d'essai ; elles sont généralement associées à un réservoir de solution, des pompes et échangeurs de température. Elles conviennent bien pour les mesures de base : bilans matière, sélectivité, rendement faradique, tests de durée sur les matériaux et les électrodes. La stratégie adoptée chez certains constructeurs pour leur construction est caractérisée par des conditions hydrodynamiques identiques quelle que soit la taille du réacteur, ce qui est utile dans le changement d'échelle.

Si l'industrie française ne s'est pas insérée dans la compétition des cellules filtre-pressée, en revanche un certain nombre de cellules d'électrolyse plus originales pour des applications parfois spécifiques, ont vu le jour dans nos laboratoires.

8.3. Cellules récentes d'électrosynthèse organique

Rappelons l'originalité de la cellule "taille crayon" (figures 10, 11) à anode soluble de la SNPE pour le transfert à l'échelle industrielle des réactions de couplage entre un anion électrogénéré et un électrophile [54]. Comme l'exprime Chaussard dans [47], le choix d'une anode soluble pour assurer la réaction d'anode consiste à remplacer un difficile problème chimique par un difficile problème technique. Ce réacteur comportant une électrode massive est conçu comme un générateur primaire dans la mesure où il contient au début d'une campagne d'expériences la quantité de magnésium ou d'aluminium pour un fonctionnement de quelques semaines. Sa recharge nécessite un démontage. Le réacteur à anode soluble breveté par Silvestri [105,106], au contraire, peut être alimenté continuellement en métal sous forme de granulés (analogie avec le procédé Nalco) ; cependant, on ne connaît pas actuellement l'état du développement industriel du procédé italien, ni la fiabilité du contact électrique au sein de l'anode. Dès les premiers essais, en 1986, le réacteur de la SNPE a donné des résultats satisfaisants, puis a été sans cesse amélioré depuis. La ddp nécessaire aux bornes est relativement basse en raison du faible espace interélectrode. La sélectivité des réactions, comme on l'a vu en 3, est satisfaisante en raison de bonnes conditions de transfert de matière et de chaleur. Cependant, son encombrement étant relativement important comparé à sa productivité, une évolution sera vraisemblablement nécessaire si l'exploitation commerciale devait se développer de façon appréciable. Dans cette hypothèse, la contrainte de la gestion du métal dissous à l'anode se poserait avec acuité.

Au total, ce nouveau réacteur nécessite encore des études pour évoluer vers une plus grande autonomie du fonctionnement de ses électrodes.

Un autre réacteur à usage très spécifique pour l'électrosynthèse organique a été mis au point à la Compagnie Générale d'Électricité par Fauvarque *et al.* [107]. La CGE a réalisé dans ce but un système d'électrodes cylindriques concentriques, placées directement au contact d'un séparateur. L'ensemble est placé dans un classique réacteur de Grignard (jusqu'à 20 litres). L'un des buts du choix de cette enveloppe d'usage répandu en chimie fine est d'entraîner l'adhésion des utilisateurs peu familiarisés avec l'électrochimie. Cependant, les conditions de transfert de matière et de chaleur ne sont pas aussi efficaces que celles de la cellule filtre-pressée ; en revanche, ce réacteur est adapté aux suspensions hétérogènes et aux milieux organiques peu conducteurs. Des préparations de produits anti-inflammatoires (Naproxène, Phénoprophène, Ibuprofène), d'alcools à partir d'esters, ont été réalisées avec de bons résultats.

Signalons aussi la judicieuse utilisation des membranes échangeuses d'ions dans le but de réaliser au laboratoire des électrosyntheses organiques en milieu non conducteur. Sarrazin *et al.* ont étudié des réactions amorcées sur une électrode composite Pt-membrane échangeuse d'ions (figure 19). De nombreuses réactions ont ainsi été étudiées : diméthoxylation d'oléfines, réduction de cétones en alcools ou pinacols, réduction de dihalogénures vicinaux [108a,b]. On peut penser que le comportement

imprévisible des membranes échangeuses d'ions au contact de certains solvants et substrats organiques n'a pas encore permis une utilisation généralisée de cette technique.

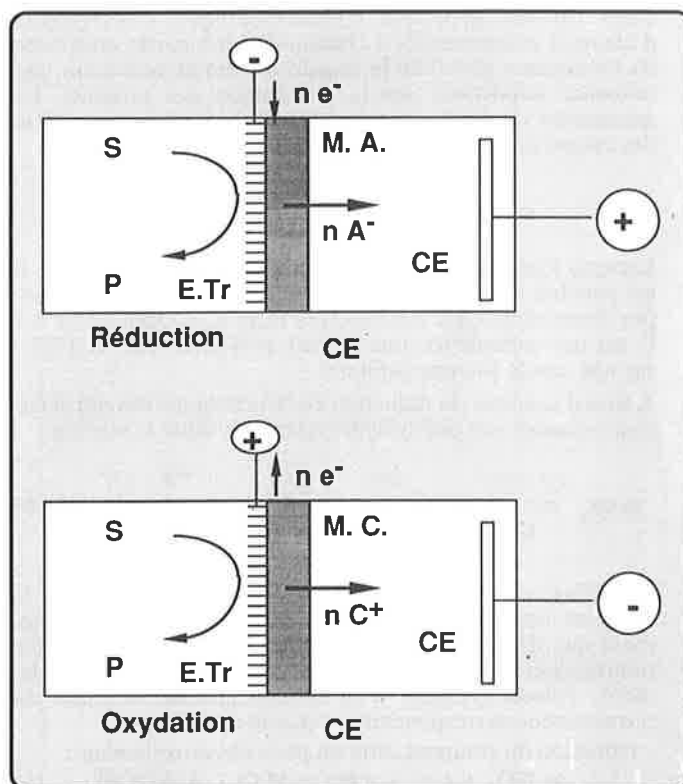
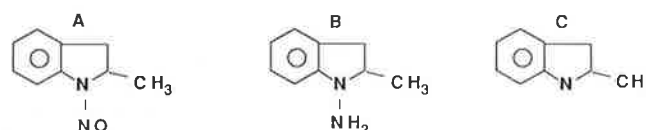
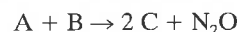


FIGURE 19. - Cellule d'électrolyse à électrodes composites. E. Tr. : grille ou dépôt de platine ; CE : contre-électrode ; MA : membrane anionique ; MC : membrane cationique ; S : substrat organique ; P : produit.

Par ailleurs, en s'inspirant des résultats de l'une [109] des nombreuses recherches à caractère fondamental réalisées au Laboratoire d'Électrochimie de Rennes, Weise *et al.* [110] ont développé à l'ENSIC de Nancy, avec l'appui de la société Oril, l'étude de la réduction électrochimique de la N-nitroso-2-méthylindoline (A) en vue de la fabrication de la N-amino-2-méthylindoline (B), substance utilisée pour la préparation de produits pharmaceutiques :



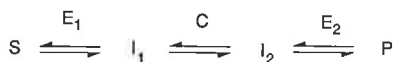
Le processus est compliqué par la formation du produit C indésirable (la 2-méthylindoline) par la réaction chimique homogène entre A et B. D'une manière simplifiée on a :



Weise *et al.* ont montré expérimentalement, dans un réacteur cylindrique, que le rendement de B est très sensible à la température, l'aire spécifique de l'électrode, l'hydrodynamique et la concentration initiale de A. Le compromis doit être réalisé entre la nécessité d'une forte concentration de réactif A pour avoir une grande capacité de production de B, et l'obligation d'avoir une concentration de A aussi faible que possible pour limiter la formation de C par réaction chimique et augmenter la sélectivité. Le modèle classique de génie chimique utilisant le concept de film a été appliqué à l'étude de différents types de réacteurs (discontinu [110a,b], ou à recyclage [110c], en prenant en compte les cinétiques concurrentes entre la réaction hétérogène et la réaction homogène, et a été validé par comparaison avec les résultats expérimentaux.

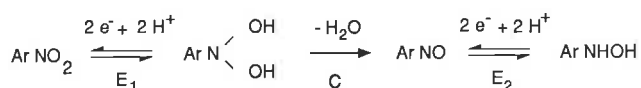
Cellules d'électrosynthèse à électrodes poreuses

Dans certains processus d'électrosynthèse, l'intervention d'étape(s) réactionnelle(s) chimique(s) fait partie intégrante du mécanisme global de la transformation et peut avoir une influence importante sur la distribution des produits. Le mécanisme dit ECE peut être représenté par la succession des étapes suivantes :



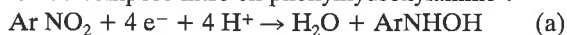
Lorsque l'intermédiaire I_2 constitue un produit de valeur, il est possible d'envisager sa synthèse en réalisant les deux étapes électrochimiques consécutives E_1 et E_2 en passant de S à P , sur une cathode (ou une anode), puis de revenir de P à I_2 , sur une anode (ou une cathode).

A titre d'exemple, la réduction électrochimique des nitrobenzènes conduit aux phénylhydroxylamines selon le schéma :

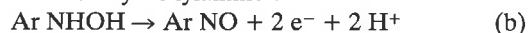


Le dérivé nitrosé est toujours plus facilement réduit que le composé nitré initial ; il ne peut donc être préparé directement que dans le cas très particulier où la dihydroxylamine intermédiaire est suffisamment stable [113]. Plus généralement, l'électrosynthèse d'un nitrosobenzène, à partir du nitrobenzène correspondant, nécessite deux étapes :

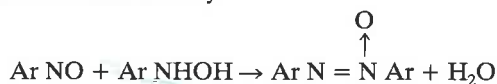
- réduction du composé nitré en phénylhydroxylamine :



- puis oxydation de l'hydroxylamine :



Mais les hydroxylamines ne sont pas toujours très stables et, de plus, elles se condensent avec le nitrosobenzène pour conduire aux dérivés azoxy :



En conséquence, pour préparer les nitrosobenzènes avec un bon rendement, la phénylhydroxylamine doit être stable et la réaction d'oxydation doit être suffisamment rapide et complète pour éviter la formation de composés azoxy selon la réaction précédente. Généralement, la réduction cathodique de nitrobenzènes permet de préparer, avec de bons rendements, les phénylhydroxylamines lorsqu'elles sont stables. En revanche, l'oxydation anodique des phénylhydroxylamines dans une cellule d'électrolyse classique s'effectue trop lentement par rapport à la réaction de condensation (donnant l'azoxy), de sorte que le produit majoritaire obtenu est le composé azoxy.

Moinet *et al.* [113a] ont proposé une solution originale pour préparer certains composés nitrosés par voie électrochimique. Ces auteurs ont mis au point des cellules d'électrolyse à circulation comportant des électrodes poreuses consécutives de polarités opposées (figures 20, 21). La solution contenant le nitro percole à travers des électrodes en feutre de carbone, de grande surface spécifique, ce qui permet un taux de conversion en hydroxylamine supérieur à 90 % en un seul passage. L'utilisation de deux électrodes poreuses consécutives de polarité opposées permet d'effectuer, en un seul passage et avec de bons rendements, la synthèse de nitrosobenzènes à partir de nitrobenzènes selon la suite des réactions (a) et (b) [113].

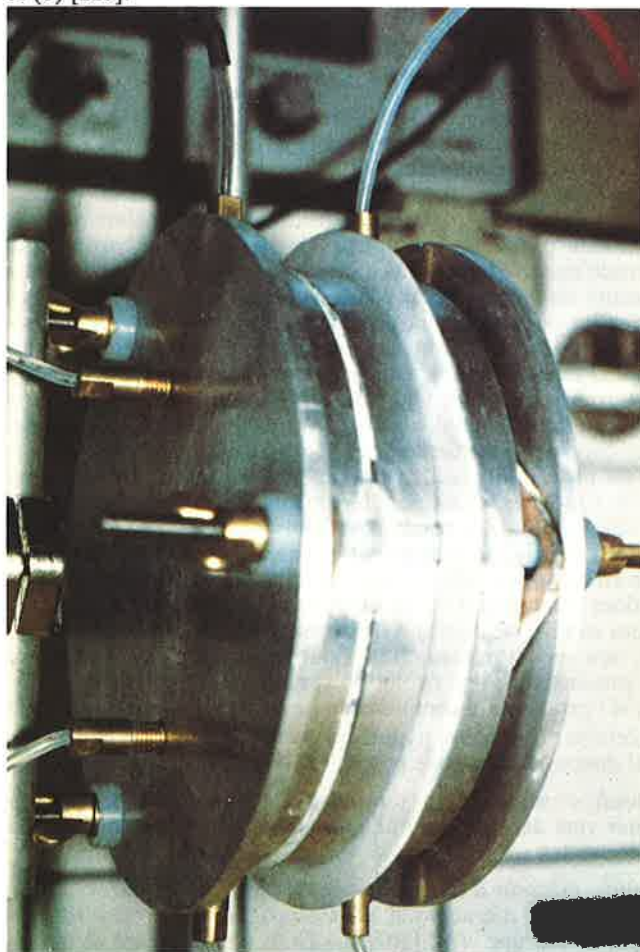


FIGURE 20. - Module de laboratoire pour électrolyse sur électrodes poreuses (Université de Rennes).

La cellule d'électrolyse conçue pour l'étude pilote comprend deux compartiments cathodiques contenant chacun 15 grilles de cuivre expansé amalgamé, d'une surface de $5,5 \text{ m}^2$ [110c]. L'anode constituée de grilles de titane platiné, de surface $1,5 \text{ m}^2$, est séparée des deux cathodes par deux membranes cationiques. Pour obtenir une valeur de la sélectivité en B supérieure à 90 % la concentration initiale en A doit être faible ($117 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$). Avec une vitesse de circulation de l'ordre de $0,2 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, grâce à un taux de recyclage de 1 200 dans le compartiment cathodique, la densité de courant maximale au niveau des séparateurs n'est que de $47 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$, valeur très inférieure à la limite théorique que l'on pourrait attendre ; ce qui conduit à une productivité de $0,4 \text{ kg/jour}$ de B, pour une cellule d'un volume total d'environ 5 litres. Aucune interprétation de la faible valeur de la densité de courant n'a été avancée par ces auteurs, mais il est probable

qu'elle soit liée à la désactivation de la cathode de cuivre amalgamé. Ce procédé, dont l'étude sur pilote a été bien avancée n'a pas semble-t-il donné lieu à un développement industriel. On peut penser que l'utilisation d'une cathode constituée d'un amalgame ait été récusée pour le développement de la fabrication d'un produit destiné à la fabrication d'un médicament. Cependant, la réalisation d'un réacteur comportant une surface cathodique de plus de 5 m^2 dans un volume de 3 litres reste une réalisation très intéressante qui pourrait trouver de nouvelles applications. Ce nouveau concept dans la construction des réacteurs électrochimiques a été présenté dans ses aspects techniques dans [111]. D'autre part, la société Sorapec (Fontenay-sous-Bois) développe un certain nombre de métaux et d'alliages sous forme de mousses de très grandes surfaces spécifiques pour des applications en électrochimie et éventuellement en électrosynthèse

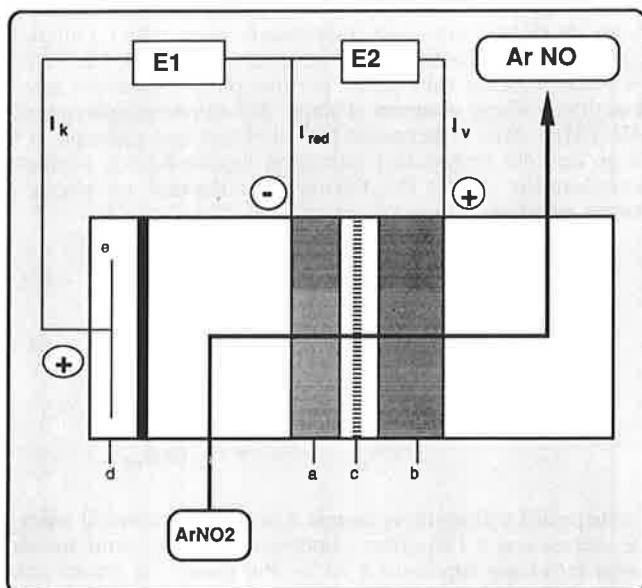


FIGURE 21. - Cellule d'électrosynthèse à électrodes poreuses pour la préparation de composés nitrosés. (a) cathode poreuse ; (b) anode poreuse ; (c) séparateur poreux ; (e) contre-électrode ; E1, E2 alimentations stabilisées ; $I_{red} = I_k + I_v$; $I_{ox} = I_v$.

Les temps de séjour dans chaque électrode poreuse est de l'ordre de quelques secondes, mais la grande surface active permet d'obtenir des taux de transformation élevés pour préparer, avec de bons rendements, des nitrosobenzènes issus de phénylhydroxylamines peu stables et éviter la formation de composés azoxy. La réalisation des deux réactions consécutives en cellule rédox dans le même milieu constitue un avantage par rapport aux méthodes chimiques [114].

La cellule rédox est conçue pour éviter toute réaction parasite, en particulier des dégagements gazeux gênants dans les électrodes. En effet, la réaction (a) met en jeu deux fois plus d'électrons que la réaction d'oxydation (b). Il faut donc imposer les intensités de courant juste nécessaires aux transformations souhaitées. Le montage utilisé, schématisé sur la figure 21 permet de réaliser cette condition ; la cathode poreuse située entre une contre-électrode annexe (en amont) et l'anode poreuse (en aval) intervient dans deux circuits d'électrolyse de sorte que l'intensité du courant de réduction est la somme des intensités du courant du circuit amont I_k et du circuit aval I_v :

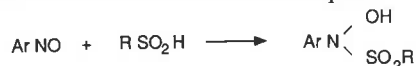
$$I_{red} = I_k + I_v$$

alors que l'intensité du courant d'oxydation sur l'électrode poreuse est :

$$I_{ox} = I_v$$

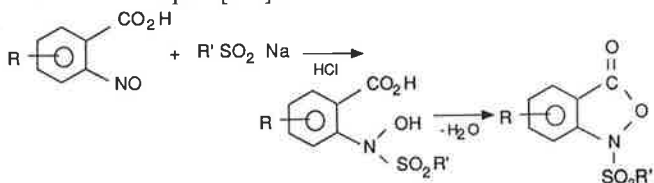
La condition : $I_{red} = 2 I_{ox}$ est satisfaite pour : $I_k = I_v$. Les intensités du courant sont choisies pour que la transformation

du dérivé nitré en dérivé nitrosé soit complète. La solution à traiter ne doit pas être trop concentrée, d'une part, pour éviter la précipitation d'un produit qui risquerait de provoquer le colmatage de l'électrode et d'autre part, pour réaliser des taux de transformation élevés. Lamoureux et Moinet [114] ont réussi ainsi l'électrosynthèse de l'acide 3-nitrosophthalique à partir d'une solution tampon phosphate à pH 7 contenant 4 g.L^{-1} d'acide 3-nitrophthalique sur une cathode en feutre de graphite (diamètre 52,5 mm, épaisseur 6 mm) avec une conversion du nitro de 94 % en un seul passage. Le produit brut contient moins de 10 % de nitro et d'azo de condensation. Pour préparer les nitrosobenzènes, insolubles dans l'eau, l'utilisation d'alcool éthylique à 50 % en volume dans le tampon acétique donne d'assez bons résultats (conversion > 80 % ; taux de pureté > 85 %). Le dérivé nitrosé est alors séparé selon les produits, soit par précipitation par addition d'eau, soit par réaction avec l'acide sulfonique.



La phénylhydroxylamine N-substituée obtenue libère le nitroso par passage en milieu alcalin [114].

Cette technique, récemment étendue à l'acide 2-nitrosobenzoïque à la sortie d'une cellule rédox à circulation, a permis de préparer des N-sulfonylbenzoxazolones en milieu aqueux directement à partir d'acide 2-nitrosobenzoïque et d'acides sulfoniques [115] :



Certains produits de cette famille possèdent une activité antibactérienne.

Les cellules d'électrolyse à circulation à travers des électrodes poreuses ont prouvé leur intérêt pour transformer en deux étapes successives des nitrobenzènes en nitrosobenzènes. Pour être efficace, la technique doit être appliquée en épuisement des solutions, en conséquence les concentrations de nitrobenzène utilisées sont relativement modestes : de l'ordre de 2 à 4 g.L^{-1} et les productivités sont de l'ordre de 1 à 5 g de produit par heure, au laboratoire, pour une électrode de diamètre de 5 cm environ et d'épaisseur 0,6 à 1,2 cm. Il est pensable que, dans certains cas, une augmentation raisonnable de la concentration favoriserait la récupération du dérivé nitrosé par précipitation hors de l'électrode. Une extrapolation de la technique à l'échelle pilote en conservant la même épaisseur d'électrode permet de prévoir une productivité de l'ordre de 1 kg.h^{-1} par m^2 géométrique d'électrode, ce qui paraît une étape logique pour la préparation de produits à très haute valeur ajoutée pour des utilisations phytosanitaires ou en pharmacie.

organique. Les propriétés de transfert de matière de ces matériaux sont étudiées aux Laboratoires de Génie des Procédés de Saint Nazaire [112].

Des cellules originales, à électrodes poreuses, conçues en vue de résoudre certains problèmes spécifiques d'électrosynthèse à partir de dérivés nitrés ont été proposées par Moinet *et al.* à Rennes ; elles sont décrites dans l'encadré 2 (Cellules à l'électrodes poreuses).

8.4. Cellules pour la régénération de médiateurs rédox

L'un des intérêts du recyclage des médiateurs rédox est de contribuer au respect de l'environnement, tout en réalisant une écono-

mie importante de matières premières. La régénération d'un médiateur rédox peut souvent s'effectuer en milieu aqueux sous une densité de courant relativement importante ; ce que ne permettent pas les réactions électrochimiques directes sur des substrats organiques de faible solubilité. Le cérium est un médiateur très sélectif de la délicate réaction d'oxydation des toluènes en aldéhydes. De ce fait, la régénération du cérium a donné lieu à de nombreuses recherches.

Une cellule pouvant régénérer des médiateurs rédox ($\text{CeIII} \rightarrow \text{CeIV}$; $\text{Fe III} \rightarrow \text{Fe II}$) avec une productivité accrue comparée aux traditionnelles électrodes planes a été proposée par Jaccaud [116]. L'anode est constituée d'un empilement de grilles parallèles en métal déployé. La difficulté avec l'utilisation d'une telle électrode volumique est de contrôler la différence de poten-

tiel entre le métal et la solution (Ch. 6 de [10]) en tout point situé dans le volume de l'électrode. En effet, la chute ohmique au sein de la solution est à l'origine d'une distribution irrégulière du potentiel et du courant. A la limite une électrode de très grande surface spécifique utilisée avec une solution peu conductrice ne peut travailler que dans une faible partie de son volume, localisée très près de la surface, en regard de la contre-électrode. Afin d'éviter cet inconvénient, Jaccaud a proposé d'isoler chacune des grilles constituant l'empilement (la distance minimale entre les grilles est de l'ordre de 0,1 mm). Le courant traversant chaque grille est ajusté à l'aide d'une résistance variable de façon à avoir le maximum d'efficacité sur la totalité de la surface de l'électrode.

Plus récemment, un brevet Rhône-Poulenc [117] a décrit une cellule pour l'oxydation électrochimique du cérium III (figure 22). Le réacteur comprend deux boucles d'électrolyse réalisant chacune une étape de la conversion. Les trois compartiments renferment 2 anodes et une cathode qui sont séparées par deux membranes cationiques. Ces membranes ont une bonne sélectivité pour les ions H^+ qui transportent l'essentiel du courant ; cependant, afin d'éviter la perte de cérium due à la migration des espèces Ce III et IV à travers la membrane, la solution à traiter est admise d'abord dans le compartiment cathodique. Une partie est recyclée, tandis que l'autre est injectée dans la première boucle anodique. Dans la seconde boucle anodique la densité de courant est inférieure à celle de la première de façon à avoir le rendement faradique optimum. Cette cellule utilisée pour la préparation de sels cériques peut parfaitement convenir pour la régénération du cérium utilisé par exemple dans un procédé d'électrosynthèse organique à condition toutefois que la liqueur traitée soit parfaitement exempte de traces de produits organiques [118a,b].

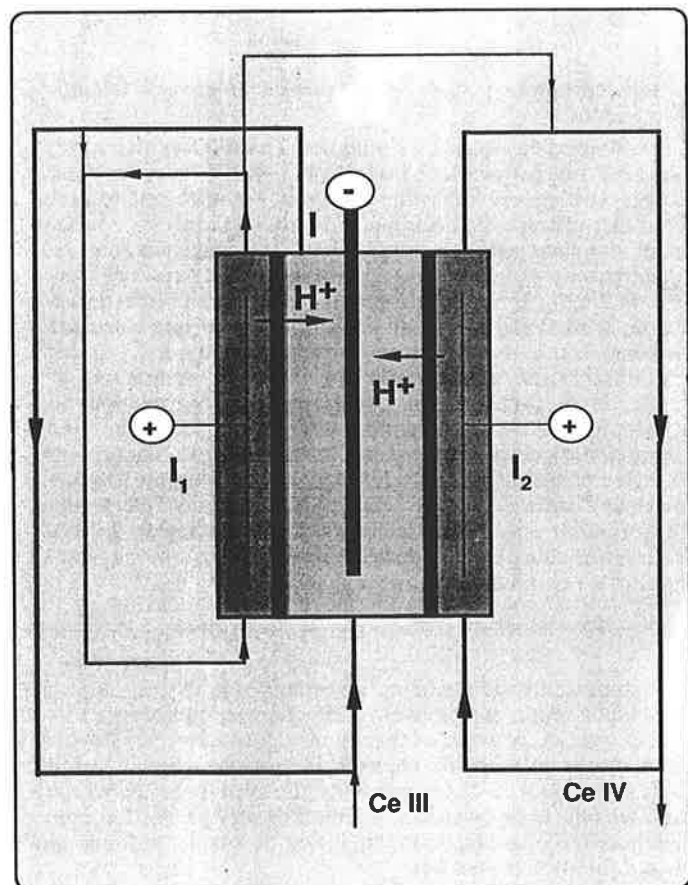
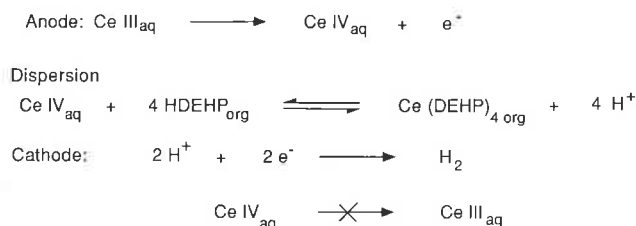


FIGURE 22. - Cellule Rhône-Poulenc pour la préparation ou la régénération de sels cériques.

D'autre part, Rhône-Poulenc a aidé une recherche ayant pour but la simplification des cellules d'électrolyse pour la séparation

du cérium des terres rares et la préparation du Ce IV à partir du Ce III [119a]. Ce travail qui a été réalisé à l'ENSIC avait pour point de départ une idée intéressante pour éviter l'emploi du séparateur. Le procédé étudié consiste à extraire le Ce IV formé en phase aqueuse sur l'anode par une phase organique sélective constituée d'une solution d'acide di-2-éthylhexylphosphorique (HDEHP) dans le kérosène [119b]. Dans son principe le couplage de l'électrolyse et l'extraction liquide-liquide permet par complexation du Ce IV d'éviter sa réduction en retour à la contre électrode.



Le dispositif d'électrolyse couplé à l'extraction conduit à des taux de conversion à l'équilibre supérieurs à 95 %, pour un rendement faradique supérieur à 70 %. Par contre, le grave inconvénient vient de la très faible densité de courant de régénération qui est inférieure à 100 A.m^{-2} . Cette valeur n'est que le 1/6 environ de celle que l'on peut appliquer pour la régénération du cérium sans phase organique [119a]. On peut penser que la présence de composés facilement oxydables (directement sur l'anode ou indirectement par le Ce IV) dans le kérosène a conduit à la passivation de l'électrode. Ce difficile problème a été discuté par Ibl *et al.* et a fait l'objet d'une étude détaillée par Tzedakis [118a,b].

Cette technique de couplage avec l'extraction pour éviter l'emploi du séparateur est néanmoins élégante ; une étude systématique de cinétique électrochimique pourrait aboutir au choix d'un couple, solvant de dissolution-complexant, afin d'éviter la passivation.

8.5. Autres réacteurs récents adaptables à l'électrosynthèse

Électrode poreuse percolée pulsée

Le réacteur à électrode poreuse percolée pulsée, utilisé pour le dépôt de polymères (parag. 6.3), a été breveté et développé à l'ENSIGC de Toulouse [120]. Ce réacteur est constitué d'une cathode à structure poreuse granulaire percolée par un écoulement pulsé de la solution à électrolyser. L'avantage d'une telle électrode est de travailler avec des grandes surfaces de contact solide-liquide par unité de volume, et des vitesses de transfert de matière élevées. Ces deux propriétés sont actuellement en cours d'application pour mettre au point un dispositif d'électrosynthèse organique en milieu biphasique liquide-liquide. L'objectif de ce travail, développé en collaboration avec l'EDF [121], est de mettre à profit l'apport des pulsations pour accroître les contacts triphasiques entre phase aqueuse, phase organique et électrode. Cette étude qui sera confrontée aux traditionnelles difficultés de l'électrolyse en milieu biphasique (mouillage ou pire passivation de l'électrode), en plus des problèmes liés à la distribution du potentiel, devra dans un premier temps prouver le bien fondé de l'application de cette technique sur des réactions modèles bien connues.

Utilisation de procédés de séparation membranaire pour la purification d'électrolytes

L'électro-électrodialyse est une technique basée sur l'emploi de membranes échangeuses d'ions, ce qui peut résoudre de façon élégante des problèmes hardus de séparation (voir encadré 1 sur le procédé des amino-alcools). Notons qu'un important docu-

ment sur les membranes vient d'être récemment édité par le Club Membranes EDF [122].

Les techniques à membranes ont été proposées en d'autres occasions. Doniat a, par exemple, élaboré un procédé de réduction électrochimique de sucres en polyols en solution aqueuse, dans lequel la première étape consiste en une neutralisation de la solution acide de sucre par électrodialyse [123] à l'aide d'une série de membranes échangeuses de cations et d'anions.

Conclusion

Cet article avait pour objectif de faire une mise au point sur les procédés d'électrosynthèse organique développés à l'échelle industrielle, ou étudiés dans un but pratique, au cours de ces quinze dernières années en France. L'électrochimie organique représente une part importante de la recherche à caractère public en électrochimie, comme en témoigne le contenu des publications présentées dans les récents congrès nationaux axés sur cette discipline. Actuellement, le nombre de chercheurs ou d'enseignants chercheurs permanents, du secteur public, travaillant principalement en électrochimie organique, est d'environ 150, répartis dans plus de 20 laboratoires [124]. Une cinquantaine environ de personnels techniques les soutiennent dans leur action. Avec les chercheurs en cours de formation en thèse, on peut estimer aujourd'hui, en France, le nombre total de personnes impliqués en électrochimie organique à plus de 300. Au-delà de ces quelques chiffres qui situent le potentiel actuel, la recherche française en électrochimie organique tient une place remarquable au niveau international, en raison surtout d'importants travaux sur les mécanismes réactionnels, mais elle est aussi connue pour des contributions remarquables dans l'application de la technique en synthèse organique.

D'autre part, les pôles de génie des procédés, bien que disposant de personnels peu nombreux, sont très présents dans l'évolution de cette discipline. Ces équipes doivent intégrer à la pratique du génie électrochimique le maximum de compétences en chimie organique, électrochimie et technologie. Néanmoins, les laboratoires publics de génie chimique ont, par leur position charnière, contribué au développement de l'électrosynthèse organique par des recherches nées de leurs propres réflexions, ou effectuées en collaboration avec, soit des fundamentalistes, soit des laboratoires industriels.

De leur côté, les équipes industrielles de recherche sur les procédés d'électrosynthèse organique sont bien moins nombreuses, souvent embryonnaires et se limitant alors exclusivement à un travail de veille scientifique. Les entreprises qui ont osé franchir le pas en investissant dans la recherche et le développement sur plusieurs années sont moins nombreuses que les doigts d'une main. On doit cependant noter, au cours de ces dernières années, une évolution très encourageante pour l'avenir en raison de la multiplication des partenariats de recherche Université et/ou CNRS avec de plus en plus d'entreprises ; le potentiel de notre recherche publique contribue de manière croissante à des études dont la finalité est la synthèse par voie électrochimique de produits à haute valeur ajoutée. Ces collaborations ont appris aux spécialistes des diverses disciplines concernées, à œuvrer ensemble, et ont constitué un moteur déterminant du développement des actions en électrosynthèse organique de ces dix dernières années. Ces démarches pourront se développer encore, sans pour autant nuire à l'équilibre entre théorie et pratique, en raison de la différence de taille entre secteurs privé et public. Cette situation devrait pour l'avenir aller vers plus de créativité et d'innovation en production à partir des résultats des laboratoires fundamentalistes. Comme dans beaucoup d'autres secteurs de recherche à risques, ces actions de collaboration contractualisées permettent aux entreprises d'établir des appuis très solides dans la discipline sans affronter immédiatement les inconvénients d'élaborer de coûteuses infrastructures en personnels et en moyens matériels.

Le Club EDF Électrochimie Organique a joué un rôle très important pour susciter ces échanges entre recherche fondamen-

tales et industrie chimique. Le rôle de ce Club est aussi d'aider à l'organisation d'actions de recherche et de formation à l'électrosynthèse organique.

Il est généralement reconnu aujourd'hui que l'électrosynthèse organique ne trouvera des créneaux de croissance que dans le domaine des produits à haute valeur ajoutée. L'étude du marché de l'offre et de la demande des produits de pharmacie, cosmétologie, parfumerie... mériterait d'être renforcée par les professionnels de la chimie fine pour sentir les produits d'avenir pour lesquels la technique risque d'être appliquée avec profit ; cette recommandation est à associer aux formidables possibilités de croissance des réactions de couplage par les procédés à anode soluble. Ces derniers ont introduit de nouveaux horizons en électrosynthèse d'autant que l'on diversifie de plus en plus les couplages. Ces réactions, capables de modifications du squelette carboné et des fonctionnalisations les plus variées, représentent donc un enjeu considérable ; elles ont fait naître les procédés à anode soluble. Le franchissement de ce pas technologique appelle de nouveaux besoins, de nouvelles connaissances en génie électrochimique qui devraient avoir pour résultat la maîtrise de la vitesse de dissolution de l'anode. De nouveaux créneaux d'application seront probablement définis qui impliqueront le retraitement de l'électrolyte pour, dans le meilleur des cas, recycler le métal dissous. Un autre champ de recherche s'ouvre aussi si l'on envisage de réaliser des traitements d'activation des cathodes utilisées dans les procédés à anode soluble.

Les procédés associant l'électrochimie à l'élaboration ou à l'activation de catalyseurs n'ont pas encore révélé toutes leurs potentialités ; ils constituent déjà une alternative pour assister de grandes réactions de la synthèse organique. Ils devraient pouvoir être étendus compte tenu des possibilités de synthèse en chimie de coordination par application des procédés à anode soluble.

De nombreux autres défis scientifiques et technologiques sont à accepter ; les électrolyseurs à séparateur nécessitent, pour leur part, des membranes toujours plus résistantes en milieu organique pour atteindre des durées de vie suffisantes. Les électrolyseurs à électrodes réactives de soufre, ou fonctionnant avec de l'ammoniac liquide, devront faire l'objet d'études supplémentaires pour passer à un éventuel stade de production. Des anodes stables en milieu acide, capables d'opérer en présence de traces de produits organiques font encore sérieusement défaut car les matériaux issus de l'électrochimie minérale ont des durées de vie insuffisantes pour permettre à certaines fabrications de franchir avec aisance le cap de la rentabilité.

L'électropolymérisation, un domaine où des équipes compétentes se sont formées en France, a montré ses possibilités dans l'élaboration de nouveaux matériaux, ou précurseurs, aux applications variées, concernant par exemple le traitement des solutions, la catalyse, l'électronique... Ces innovations devront pour franchir le cap de l'industrialisation s'appuyer sur les techniques du génie des procédés. Dans le domaine de l'électropolymérisation, où la concurrence est très rude, une place honorable pourra être convoitée, le moment venu, à condition de consentir rapidement de plus gros efforts sur l'étude des problèmes relatifs aux changements d'échelle pour l'élaboration de ces produits.

En résumé, les compétences des laboratoires français de recherche en électrochimie organique sont diversifiées et reconnues dans les domaines de la synthèse, de l'étude des mécanismes réactionnels et du génie des procédés d'électrosynthèse organique. Le potentiel important qu'ils constituent est indispensable au regard des moyens relativement modestes investis par l'industrie, et face aux besoins de recherche considérables que nécessite la croissance prévisible des procédés d'électrosynthèse organique qui d'une façon générale ne sont encore qu'à un stade liminaire.

Remerciements :

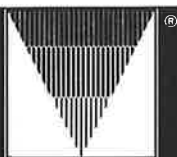
Nous remercions M. Frédéric Dallemer pour l'enquête préliminaire qu'il a effectuée auprès de plusieurs laboratoires et industriels.

Références

- [1] H. Lund et M.M. Baizer Eds., "Organic Electrochemistry", M. Dekker Inc., New York, 2^e édition, 1984 ; 3^e édition, 1991.
- [2] M.R. Rifi, F.H. Covitz, "Introduction to Organic Chemistry", Marcel Dekker Inc., New York, 1974.
- [3] a) N.L. Weinberg, Ed., "Technique of Electroorganic Synthesis", Part I and II, Wiley, New York, 1974.
b) N.L. Weinberg, B.V. Tilak, Ed., "Technique of Electroorganic Synthesis, Scale-up and Engineering Aspects", Part III, Wiley, New York, 1982.
- [4] T. Shono, "Electroorganic Chemistry as a New Tool in Organic Synthesis", Springer-Verlag, Berlin 1984.
- [5] A. Tallec, "Electrochimie Organique ; Synthèses et Mécanismes", Masson, Paris, 1985.
- [6] S. Torii, "Electroorganic Synthesis", Part I, "Oxidation Methods and Application", Verlag Chemie, Weinheim, 1985.
- [7] S. Swann, Jr., R. Alkire, "Bibliography of Electroorganic Synthesis, 1801-1975", The Electrochemical Society Inc., New Jersey, 1980.
- [8] G. Cauquis, *L'Actualité Chimique*, 1982, (9), 13.
- [9] D.J. Pickett, "Electrochemical Reactor Design" Elsevier, London, 1977.
- [10] A. Storck, F. Cœuret, "Éléments de Génie Electrochimique", Technique et Documentation (Lavoisier), Paris, 1984.
- [11] J. Simonet, G. Le Guillanton, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1985 (2), 180.
- [12] a) J. Chaussard, R. Rouget, M. Tassin, *J. Appl. Electrochem.*, 1986, 16, 803.
b) J. Chaussard, C. Lahitte, *Brevet français*, EDF, 81 17 314, 1981.
- [13] a) C. Dapremont-Avignon, P. Calas, C. Amatore, A. Commeyras, *J. Fluorine Chem.*, 1991, 51, 357.
b) P. Calas, C. Amatore, L. Gomez, A. Commeyras, *J. Fluorine Chem.*, 1990, 49, 247.
- [14] T. Tzédakis, A. Savall, *Chem. Engng. Sc.*, 1991, 46, (9), 2269.
- [15] J. Bizot, D. Deprez, *Brevet allemand*, Rhône-Poulenc Santé, DD 210 082, 1984.
- [16] C. Amatore, A. Jutand, J.-M. Mallet, G. Meyer, P. Sinay, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1990, 718.
- [17] a) S. Bialozor, *Electrochim. Acta*, 1978, 23, 1313.
b) A.D. Davydov, A.N. Kamkin, *Elektrokhimiya*, 1978, 14, 979.
- [18] a) O. Le Roux, J. Bachot, *Brevet français*, Rhône-Poulenc, 2 637 916, 1990.
b) M. Baudouin, D. Michelet, *Brevet français*, Rhône-Poulenc, 2 382 436, 1978.
- [19] R.D. Goodin, *A.I. Ch. E. Symp. Ser.*, 1983, 79, (229), 61.
- [20] a) R. Jansson, *C & EN*, 1984, November 19, 43.
b) D. Degner, *Brevet européen*, BASF, 212 509, 1986.
- [21] *Recent Advances in Electroorganic Synthesis, Studies in Organic Chemistry*, vol. 30, Edit. S. Torii, Kodansha, Elsevier, 1987, Ch. Comminellis, E. Plattner, p. 463.
- [22] E. Laurent, B. Marquet, R. Tardivel, *J. Fluorine Chem.*, 1990, 49, 115.
- [23] M. Jaccaud, Journée d'Etudes Electrosynthèse Organique et Enzymatique, Gif-sur-Yvette, Décembre 1987.
- [24] E. Laurent, B. Marquet, R. Tardivel, *Tetrahedron*, 1989, 45, (14), 4444.
- [25] a) E. Laurent, B. Marquet, R. Tardivel, *Brevet français*, Rhône-Poulenc, 2 604 189, 1986.
b) S. Chebli, E. Laurent, B. Marquet, *Brevet français*, Rhône-Poulenc, 2 641 002, 1988.
- [26] F. Mansfeld, *J. Electrochem. Soc.*, 1971, 118, (9), 1412.
- [27] F. Goodridge, K. Lister, R.E. Plimley, K. Scott, *J. Appl. Electrochem.*, 1980, 10, 55.
- [28] *Brevets français*, Rhône-Poulenc,
a) 2 151 150, 1971.
b) 2 240 731, 1971.
c) 2 240 759, 1971.
d) 2 359 863, 1972.
- [29] L. Carlsson, H. Holmberg, B. Johansson, A. Nilsson, *Ch III*, p. 179, dans réf. 3 b.
- [30] I. Gimenez, S. Maximovitch, M.-J. Barbier, Y. Christidis, G. Mattioda, *New J. Chem.*, 1987, 11, 733.
- [31] I. Gimenez, M.J. Barbier, S. Maximovitch, Y. Christidis, *Brevet français*, Société Française Hoechst, 2 587 039, 1987.
- [32] G. Pierre, M. El Kordi, G. Cauquis, *Brevet français*, Société Française Hoechst, 2 569 726, 1986.
- [33] G. Pierre, M. El Kordi, G. Cauquis, *Electrochim. acta*, 1985, 30, (9), 1230 et réf. citées.
- [34] T. Doco-Horbez, G. Valentin, A. Storck, Communication aux Journées d'Electrochimie, Brest, 27-30 mai 1991.
- [35] K. Scott, *Electrochim. Acta*, 1991, 36, (9), 1447.
- [36] A.M. Romulus, A. Savall, *Electrochim. Acta*, 1992, sous presse.
- [37] a) A. Savall, M. Giron, F. Lapicque, L. Weise, A. Storck, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1985, (6), 1056.
b) A. Savall, R. Abdelhedi, S. Dalbéra, M.L. Bouguerra, *Electrochim. Acta*, 1990, 35, (11/12), 1727.
c) *ibid*, *J. Appl. Electrochem*, 1990, 20, 1045.
- [38] F. Lapicque, A. Storck, *J. Appl. Electrochem.*, 1986, 16, 825.
- [39] a) M. Rignon, J.-C. Catonné, J. Malafosse, *Brevet européen*, L'Air Liquide, 198 722, 1986.
b) M. Rignon, J. Malafosse, *Brevet français*, L'Air Liquide, 2 597 509, 1987.
c) M. Rignon, J. Malafosse, *Brevet européen*, L'Air Liquide, 287 419, 1988.
- [40] *Brevet US*, 2 485 982, 1949.
- [41] A. Savall, J. Quesado, M. Rignon, J. Malafosse, *J. Appl. Electrochem.*, 1991, 21, 805.
- [42] C. Saboureau, M. Troupel, S. Sibille, E. d'Incan, J. Périchon, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1989, 895.
- [43] M.M. Baizer, *Tetrahedron*, 1984, 40, 944.
- [44] M. Troupel, Y. Rollin, S. Sibille, J.-F. Fauvarque, J. Périchon, *J. Organomet. Chem.*, 1980, 202, 435, 435.
- [45] S. Gambino, G. Silvestri, G. Filardo, *J. Appl. Electrochem*, 1982, 12, 549.
- [46] J. Chaussard, J.-C. Folest, J.-Y. Nédélec, J. Périchon, S. Sibille, M. Troupel, *Synthesis*, 1990, (5), 369.
- [47] J. Chaussard, *Performance Chemicals*, June 1989, 10.
- [48] D. Michelet, *Brevet français*, Rhône-Poulenc, 2 444 030, 1980.
- [49] G. Silvestri, S. Gambino, G. Filardo, A. Gulotta, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1984, 23, 979.
- [50] J. Chaussard, M. Troupel, Y. Rollin, G. Jacob, J.-P. Juhasz, *J. Appl. Electrochem.*, 1988, 19, 345.
- [51] O. Sock, M. Troupel, J. Périchon, *Brevet français*, Société Nationale des Poudres et Explosifs, 85-13 188, 1985.
- [52] J. Périchon, A. Rabemanantsoa, S. Sibille, E. d'Incan, *Brevet français*, Société Nationale des Poudres et Explosifs, 2 579 627, 1986.
- [53] a) J.-C. Folest, J.-Y. Nédélec, J. Périchon, *Synth. Commun.*, 1988, 18 (13), 1491.
b) C. Andrieux, L. Gélis, M. Jaccaud, F. Leroux, J.-M. Savéant, *Brevet français*, Atochem, 2 633 948, 1990.
- [54] a) *Brevet français*, Société Nationale des Poudres et Explosifs, 2 566 464, 1985.
b) M.-O. Moingeon, J. Chaussard, M. Troupel, C. Saboureau, *Brevet français*, Société Nationale des Poudres et Explosifs, 2 609 474, 1988.
- [55] M. Troupel, Y. Robin, P. Guitton, J. Chaussard, *Brevet français*, Société Nationale des Poudres et Explosifs, 2 632 978, 1989.
- [56] a) M.-O. Moingeon, J. Chaussard, *Brevet français*, Société Nationale des Poudres et Explosifs, 2 579 626, 1986.
b) L. Garnier, Y. Rollin, J. Périchon, *Brevet européen*, Société Nationale des Poudres et Explosifs, 323 300, 1989.
c) J. Périchon, S. Sibille, E. d'Incan, M. Troupel, C. Saboureau, *Brevet européen*, Société Nationale des Poudres et Explosifs, 370 866, 1990.
- [57] J.-C. Folest, J. Périchon, *Brevet français*, Société Nationale des Poudres et Explosifs, 2 606 427, 1988.
- [58] J. Chaussard, *Brevet européen*, Société Nationale des Poudres et Explosifs, 219 367.

- [59] J. Chaussard, A. Storck, F. Lopicque, J.-M. Hornut, *Brevet français*, Société Nationale des Poudres et Explosifs, 2 617 197, **1988**.
- [60] C. Amatore, A. Jutand, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, *113*, 2819.
- [61] a) H. Lehmkuhl, W. Leuchte, *J. Organomet. Chem.*, **1970**, *23*, C30.
b) *Brevet allemand*, Studiengesellschaft Kohle M.B.H., 2 080 556, **1971**.
- [62] F. Petit, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1985**, (2), 203.
- [63] a) A. Abad, D. Huchette, F. Petit, B. Thery, E. Yax, *Brevet européen*, 0 002 411, **1981**.
b) D. Huchette, F. Petit, *Brevet européen*, 0005406, **1981**.
c) D. Huchette, F. Petit, *Brevet US*, 4 238 301, **1980**.
- [64] a) M. Gilet, A. Mortreux, J. Nicole, F. Petit, *J.C.S. Chem. Com.*, **1979**, 521.
b) M. Gilet, A. Mortreux, J. Folest, F. Petit, *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, *105*, 3876.
- [65] Y. Sibille, J. Coulombeix, J. Périchon, J.M. Fuchs, A. Mortreux, F. Petit, *J. of Mol. Catal.*, **1985**, *32*, 239.
- [66] A. Mortreux, F. Petit, *Appl. Catal.*, **1986**, *24*, 1.
- [67] S. Mutez, E. Paumard, A. Mortreux, F. Petit, *Tetrahedron Lett.*, **1989**, *30* (42), 5759.
- [68] a) A. Cabrera, H. Samain, A. Mortreux, F. Petit, *Organometallics*, **1990**, *9* (4), 959.
b) A. Assabbane, Y. Castanet, A. Mortreux, F. Petit, *J. of Mol. Catal.*, **1988**, *49*, L35.
- [69] R. Messina, J.-P. Pereira-Ramos, D. Barboux, F. Petit, J. Périchon, J.-F. Fauvarque, *Brevet européen*, Compagnie Générale d'Électricité, 79 565, **1983**.
- [70] J.F. Fauvarque, C. Chevrot, A. Jutand, M. François, J. Périchon, *J. Organomet. Chem.*, **1984**, *264*, 273.
- [71] a) Y. Rollin, M. Troupel, D.G. Tuck, J. Périchon, *J. Organomet. Chem.*, **1986**, *303*, 131.
b) J.F. Fauvarque, A. Jutand, M. François, *J. Appl. Electrochem.*, **1988**, *18*, 109.
- [72] a) J.-F. Fauvarque, A. Jutand, C. Chevrot, F. Pflüger, M. Troupel, *Brevet français*, Compagnie Générale d'Électricité, 2 530 266, **1984**.
b) J.-F. Fauvarque, J. Jacquelin, A. Jutand, Y. de Zélicourt, *Brevet français* 2 597 510, **1987**.
- [73] H. Marzouk, Y. Rollin, J.-C. Folest, J.-Y. Nédélec, J. Périchon, *J. Organomet. Chem.*, **1989**, *369*, 647.
- [74] a) J. Chaussard, C. Combellas, A. Thiébaud, *Brevet français*, Société Nationale des Poudres et Explosifs, 86-12746, **1986**.
b) J. Chaussard, C. Combellas, A. Thiébaud, *Tetrahedron Letters*, **1987**, *28*, 1173.
c) C. Combellas, H. Marzouk, A. Thiébaud, *J. Appl. Electrochem.*, **1991**, *21*, 267.
- [75] N. Alam, C. Amatore, C. Combellas, A. Thiébaud, J.N. Verpeaux, *J. Org. Chem.*, **1990**, *55*, 6347.
- [76] J.M. Savéant, *Acc. Chem. Res.*, **1980**, *13*, 323.
- [77] T.F. Connors, J.F. Rusling, *J. Electrochem. Soc.*, **1983**, *130* (5), 1120.
- [78] a) P. Boy, C. Combellas, S. Fielding, A. Thiébaud, Journées d'Électrochimie, Communication 4.35, Brest, **1991**.
b) C. Combellas, A. Thiébaud, Journées d'Électrochimie, Communication 5.12, Brest, **1991**.
- [79] C. A. Ferreira, S. Aeiych, M. Delamar, P.C. Lacaze, *J. Electroanal. Chem.*, **1990**, *284*, 351.
- [80] I.M.F. De Oliveira, J.-C. Moutet, N. Vlachopoulos, *J. Electroanal. Chem.*, **1990**, *291*, 243.
- [81] S. Cosnier, A. Deronzier, J.-C. Moutet, J.-F. Roland, *J. Electroanal. Chem.*, **1989**, *271*, 69.
- [82] A.F. Diaz, K.K. Kanazawa, G.P. Gardini, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1979**, 635.
- [83] G. Tourillon, F. Garnier, *J. Electroanal. Chem.*, **1982**, *135*, 173.
- [84] D. Bloor, *Nature*, **1991**, *349*, 738.
- [85] a) J. Roncali, R. Garreau, A. Yassar, P. Marque, F. Garnier, M. Lemaire, *J. Phys. Chem.*, **1987**, *91*, 6706.
b) J. Roncali, R. Garreau, D. Delabouglise, F. Garnier, M. Lemaire, *Synth. Met.*, **1989**, *28*, 341.
- [86] V. Le Berre, L. Angely, N. Simonet-Gueguen, J. Simonet, *J. Electroanal. Chem.*, **1988**, *240*, 117.
- [87] a) J. Simonet, J. Rault-Berthelot, *Demande de brevet français*, 88-09881, **1988**.
b) J. Simonet, C. Saboureau, *Brevet français*, demande en cours, EDF, **1990**.
- [88] a) J.-F. Guillard, A. Ricard, *3^e Congrès Français de Génie des Procédés*, Compiègne, Septembre **1991**.
b) S. Pouzet, A. Ricard, A. Boudet, *Electrochim. Acta*, **1991**, à paraître.
- [89] H. Olive, G. Lacoste, *Electrochim. Acta*, **1979**, *24*, 1109.
- [90] C. Molina, G. Lacoste, *Informations Chimie*, **1989**, *308*, 199.
- [91] C. Biran, M. Bordeau, P. Pons, M.-P. Léger, J. Dunoguès, *J. Organomet. Chem.*, **1990**, *382*, C 17.
- [92] P. Pons, C. Biran, M. Bordeau, J. Dunoguès, S. Sibille, J. Périchon, *J. Organomet. Chem.*, **1987**, *321*, C27.
- [93] M. Bordeau, C. Biran, P. Pons, M.-P. Léger, J. Dunoguès, *J. Organomet. Chem.*, **1990**, *382*, C21.
- [94] J.-P. Pillot, C. Biran, E. Bacqué, P. Lapouyade, J. Dunoguès, P. Olty, *Brevet français*, 2 599 369, **1986**.
- [95] F.A.D. Renauld, J.S. Tonge, *UK patent*, Dow Corning Ltd, 2 234 511 A, **1991**.
- [96] M. Umezawa, M. Takeda, H. Ichikawa, T. Ishikawa, T. Koizumi, T. Nonaka, *Electrochim. Acta*, **1991**, *36* (3/4), 621.
- [97] a) G. Le Guillanton, Q.T. Do, J. Simonet, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1990**, *127*, 427.
b) G. Le Guillanton, Q.T. Do, J. Simonet, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1989**, (3), 433.
- [98] a) G. Le Guillanton, Q.T. Do, J. Simonet, *Tetrahedron Lett.*, **1986**, 2261.
b) G. Le Guillanton, Q.T. Do, J. Simonet, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, **1990**, 393.
- [99] a) G. Le Guillanton, Q.T. Do, D. Elothmani, J. Simonet, *Brevet français*, EDF, 90-10 217, **1990**.
b) G. Le Guillanton, Q.T. Do, J. Simonet, *Brevet français*, EDF, 90-14 006, **1990**.
- [100] a) B. Gautheron, G. Tainturier, C. Degrand, *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, *107* (19), 5579.
b) C. Degrand, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1986**, 1113.
c) C. Degrand, *J. Org. Chem.*, **1987**, *52*, 1421.
- [101] H. Nohe, "Electro-organic Synthesis Technology", *AIChE Symposium Series*, *185*, **1979**, 75, 69.
- [102] C.J.H. King, "Electrochemical Engineering and Technology", *AIChE Symposium Series*, *229*, **1983**, 79, 79.
- [103] K.B. Keating, V.D. Sutlic, "Economics of Electroorganic Synthesis", Ch. 10, *Techniques of Electroorganic Synthesis*, Part III, Edit. N.L. Weinberg, B.V. Tilak, John Wiley, **1982**.
- [104] G. Valentin, M. Bachelard, A. Storck, J.-M. Jud, *Communication aux Journées d'Électrochimie*, Montpellier, 29 mai-1^{er} juin, **1989**.
- [105] G. Silvestri, S. Gambino, G. Filardo, F. Tedeschi, *J. Appl. Electrochem.*, **1989**, *19*, 946.
- [106] G. Silvestri, S. Gambino, G. Filardo, *Brevet US*, 4 862 323, **1986**.
- [107] J.-F. Fauvarque, *Informations Chimie*, **1986**, *278*, 189.
- [108] a) E. Raoult, J. Sarrazin, A. Tallec, *J. Appl. Electrochem.*, **1984**, *14*, 639.
b) *ibid. idem*, **1985**, *15*, 95.
- [109] G. Jacob, C. Moinet, A. Tallec, *Electrochim. Acta*, **1982**, *27*, 1417.
- [110] a) L. Weise, G. Valentin, A. Storck, R. Mauge, A. Cohen, *J. Appl. Electrochem*, **1986**, *16*, 836.
b) L. Weise, G. Valentin, A. Storck, *J. Appl. Electrochem*, **1986**, *16*, 851.
c) L. Weise, G. Valentin, A. Storck, R. Mauge, A. Cohen, *I. Chem. Symp. Ser.*, **1989**, *112*, 239.
- [111] G. Bernard, *Informations Chimie*, Octobre **1985**, 265, 191.
- [112] A. Montillet, J. Comiti, J. Legrand, *Proceed. 4th World Congress of Chemical Engineering*, Karlsruhe, RDA, 16-21 June, **1991**, 3.7-11.
- [113] a) C. Lamoureux, C. Moinet, A. Tallec, *Electrochim. Acta*, **1986**, *31* (1), 1.
b) C. Lamoureux, C. Moinet, A. Tallec, *J. Appl. Electrochem.*, **1986**, *16*, 819.
- [114] C. Lamoureux, C. Moinet, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1988**, 59.

- [115] C. Gault, C. Moinet, *Tetrahedron*, **1989**, *11*, 3436.
- [116] M. Jaccoud, *Brevet français*, Produits Chimiques Ugine Kuhlman, 2 490 683, **1982**.
- [117] J. Bachot, J.-Y. Dumousseau, *Brevet français*, Rhône-Poulenc, 2 570 087, **1986**.
- [118] a) T. Tzédakis, *Thèse de l'Université Paul Sabatier*, Toulouse, **1989**.
 b) K. Kramer, P.M. Robertson, N. Ibl, *J. Appl. Electrochem.*, **1980**, *10*, 29.
- [119] a) D. Horbez, *Thèse de l'Institut National Polytechnique de Lorraine*, Nancy, **1988**.
 b) D. Horbez, A. Storck, J. Grosbois, *Brevet français*, 88-03021, **1988**.
- [120] G. Lacoste, *Brevet français*, Institut National Polytechnique de Toulouse, 86-08331, **1986**.
- [121] C. Gaschet, J. Berlan, G. Lacoste, J.-M. Jud, Collection "Recents Progrès en Génie des Procédés", **1989**, *3* (8), 696, Lavoisier-Technique et Documentation, Paris.
- [122] Catalogue des Membranes (1^{re} partie) :
 Tome 1 : *Membranes d'électrodialyse*,
 Tome 2 : *Séparateurs électrochimiques*,
 Tome 3 : *Les appareils électrochimiques à membranes ou séparateurs*. Edit. Club Membranes EDF, **1990**, ADEPCEB, Créteil.
- [123] D. Doniat, *Brevet français*, Electricité de France, Société de Recherches et d'Applications Electrochimiques, 2 477 578, **1981**.
- [124] "Activités des Membres", Plaquette éditée par le Club EDF Electrochimie Organique, Mars **1991**.



13e Salon International avec Congrès
 Analyse biochimique et instrumentale



Munich, du 5 au 8 mai 1992

Techniques d'analyse innovatrices pour:
 la biologie, la biotechnologie, la biochimie,
 la génétique, la technologie des gènes,
 les diagnostics médicaux, la pharmacologie,
 l'analyse de l'environnement,
 l'analyse des denrées alimentaires,
 l'analyse industrielle

A n a l y t i c a 9 2

Renseignements, cartes d'entrée, catalogues, vols spéciaux:

DH COMMUNICATION, 86, Rue de l'Amiral Roussin, 75015 Paris, tél. (1) 48 42 02 62, télécopie (1) 48 42 04 20

Organisateur: Münchener Messe- und Ausstellungsgesellschaft mbH, Postfach 12 10 09, D-8000 München 12, tél. (89) 5107-0, télex 5 212 086 ameg d, télécopie (89) 5107-177.

MESSE MÜNCHEN  INTERNATIONAL

Applications de l'électrochimie dans le traitement de surface des matériaux métalliques et le traitement des effluents industriels

J.C. Catonné

I. Traitements de surface de matériaux métalliques

1. Introduction

Les traitements de surface (TS) sont principalement effectués en phase aqueuse (voie humide). Ils représentent l'essentiel de l'état actuel du marché des "traitements et revêtements de surface des matériaux métalliques", tant en France qu'à l'étranger.

Hors peinture (chiffres 1990), 55 à 60 000 salariés ont été concernés dans notre pays, pour un chiffre d'affaire de l'ordre de 20 GF. L'activité n'est ni marginale, ni confidentielle. Elle demeure toutefois mal connue et généralement dévalorisée aux yeux du grand public.

Trois formes d'applications sont concernées par les TS :

- Protection anticorrosion : Les traitements ont un caractère superficiel (environ 25 μm d'épaisseur). Il s'agit de revêtements protecteurs ou de traitements de conversion.

- Traitements à caractère technique : Ils possèdent plusieurs vocations :

(i) nettoyage de l'interface métallique, soit pour préparer le matériau de base (dégraissage et/ou décapage électrolytiques), soit pour modifier son état de surface (polissage ou décontamination électrolytiques),

(ii) adapter l'interface à des propriétés particulières (électriques, optiques, magnétiques, ...) ou à des fonctions spécifiques (adhésion, résistance à l'usure et/ou à l'érosion, aptitude au brasage, à la soudure...),

(iii) modifier l'épaisseur initiale du matériau de base (au-delà de 50 μm et jusqu'à plusieurs centimètres), soit par apport de matière (électroformage), soit par enlèvement (usinages chimiques ou électrolytiques).

- Décoration : C'est probablement la plus connue, mais la plus triviale des opérations de TS. Réputée par son caractère polluant, cette branche est en pleine mutation technologique. L'argenture, la dorure et le nickelage, mais aussi le brillantage chimique et électrolytique en sont les fleurons.

Toutes ces opérations sont réalisées en phase aqueuse ; elles possèdent l'électrochimie comme dénominateur commun. Pour les présenter, nous adopterons deux approches complémentaires : analytique tout d'abord, en vue de décrire l'aspect théorique lié à la nature du traitement effectué ; phénoménologique ensuite, afin de souligner le rôle joué par celle du procédé de mise en œuvre sur la qualité du TS.

Dans le premier cas (nature du traitement de surface), nous serons amenés à nous intéresser aux deux formes principales des

TS en phase aqueuse : les "traitements électrolytiques" et les "traitements chimiques". Dans le second (nature du procédé), nous nous intéresserons plutôt à l'aspect du génie des procédés.

2. Nature et aspects électrochimiques des différents TS

D'une manière générale, on définit deux groupes de TS par voie humide : les traitements électrolytiques et les traitements chimiques.

Le principe des traitements électrolytiques est fondé sur l'exploitation d'un matériau de base comme électrode de travail. Il faut donc qu'il soit conducteur et qu'on puisse le polariser.

La polarisation engendre un déséquilibre local de composition, de telle sorte que le système électrochimique, réagissant, se trouve sollicité par des réactions gouvernées par différents modes de cinétique (transfert pur ou bien transport par diffusion, convection ou migration).

L'identification des processus interfaciaux les plus probables exige une approche thermodynamique. Il faut toutefois la compléter par une approche cinétique, afin de déterminer la vitesse de la réaction électrochimique, c'est-à-dire la densité de courant sur l'électrode (aspect pratique). Si l'on connaît le rendement faradique de la réaction, la loi de Faraday permet d'évaluer le bilan du transfert, entre l'électrode et son environnement (électrolyte).

Les traitements chimiques que l'on met en œuvre dans les opérations de TS sont de type "rédox" (oxydo-réducteurs). On les pratique dans le cadre de l'élaboration de dépôts à caractère métallique ou dans des procédés d'attaque sélective, à caractère corrosif. Dans ce cas, l'attaque de la pièce est générale (usinage chimique d'un alliage d'aluminium, gravure du cuivre dans un circuit imprimé), ou bien localisée (démétallisation sélective d'un dépôt, sans altérer le substrat).

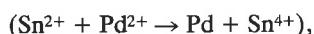
2.1. Les traitements électrolytiques

Les traitements électrolytiques sont non seulement appliqués sur des substrats à caractère métallique, mais également sur des matériaux non conducteurs.

En effet, les besoins de l'automobile et de l'électronique..., mais aussi ceux de l'industrie de luxe (parfumerie, emballage) et de l'aéronautique, par exemple, ont contribué au développement des traitements électrolytiques sur des matériaux organiques (ABS principalement), qu'il convient tout d'abord de "préparer".

La préparation consiste à "métalliser" l'interface : soit par dépôt sous vide (P.V.D. : physical vapor deposition ou C.V.D. chemical vapor deposition) ; soit par enduction d'une laque conductrice, chargée de cuivre, d'argent ou carbone ; soit enfin par "sensibilisation" chimique.

La sensibilisation chimique est la méthode la plus répandue. Le principe consiste à immerger le substrat (non conducteur) dans un électrolyte à caractère réducteur (un sel stanneux la plupart du temps). L'opération est précédée d'un "décapage" (généralement effectué dans un mélange sulfochromique), dans le but de créer des sites interfaciaux hydrophiles. Leur rôle est de permettre l'adsorption d'ions Sn^{2+} (interaction donneur-accepteur). Après rinçage, le matériau ainsi "sensibilisé" est immergé dans le "révélateur" (sel palladeux par exemple). Un couplage "rédox" contribue à l'implantation locale de sites métalliques de palladium :



à partir desquels on pourra faire croître le dépôt électrolytique. Le choix de la métallisation au palladium n'est pas fortuit, car le métal (Pd), possède la particularité de présenter un (très) fort pouvoir d'absorption d'hydrogène moléculaire. Ceci permet d'éviter les conséquences fâcheuses du dégagement gazeux (hydrogène) qui accompagne généralement les premiers instants du dépôt électrolytique (défaut d'adhérence).

2.1.1. Les différentes formes de traitements électrolytiques

On définit deux formes de traitements électrolytiques : les traitements cathodiques et les traitements anodiques.

Les traitements cathodiques sont principalement développés en raison des propriétés d'anticorrosion et/ou fonctionnelles du revêtement. D'une manière générale, on définit deux classes : celle des dépôts minces (jusqu'à 25 μm) et celle des revêtements épais (au-delà de 25 μm et jusqu'à plusieurs centimètres). Les revêtements cathodiques peuvent être de nature variable : métallique, organique ou bien minérale.

Les traitements anodiques possèdent de nombreux débouchés industriels, tant pour les dépôts protecteurs ou certaines formes de dépôts épais, que pour la réalisation d'opérations spécifiques sur des métaux réputés difficiles à traiter par voie mécanique (usinage électrolytiques d'alliages spéciaux, polissage ou brillantage électrolytique de certaines formes d'aciers inoxydables) ou enfin, des conversions superficielles (anodisation d'alliages d'aluminium).

2.1.2. Exemples d'applications

Ils seront panachés entre les traitements cathodiques et les traitements anodiques.

2.1.2.1. Les traitements cathodiques

On les répartit habituellement sous deux formes : les dépôts minces et les dépôts épais.

2.1.2.1.1. Les dépôts minces

Il s'agit de dépôts métalliques (anti-corrosion ou applications spécifiques) ou bien de dépôts organiques (anticorrosion et/ou base d'accrochage avant peinture de finition).

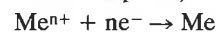
Dépôts métalliques (galvanoplastie) :

Les dépôts métalliques sont préconisés dans la décoration et la protection anti-corrosion (de l'acier la plupart du temps), mais aussi dans le cadre d'applications spécifiques, comme l'élaboration de couches superficielles, susceptibles d'améliorer certaines

propriétés physico-chimiques superficielles (brillance, dureté, usure, frottement, rugosité, mouillabilité, ...).

Dans leur quasi-totalité, les revêtements électrolytiques sont élaborés à l'aide de procédés d'électrolyse stationnaire, car les électrodes sont polarisées sous tension (ou sous intensité) constante. Quelques applications font l'objet d'exploitation en régime transitoire ("électrolyse en courant pulsé").

Le principe d'élaboration d'un revêtement électrolytique en électrolyse stationnaire est fondé sur le développement d'une réaction cathodique (Me : métal à déposer) :



Pour simplifier, on considère généralement que le réactif (phase mère en solution) est sous sa forme cationique la plus simple : Me^{n+} , mais la plupart du temps, on sait qu'elle se trouve engagée dans des complexes anioniques ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$, ZnCl_4^{2-} , ...), à partir desquels il est possible d'élaborer des dépôts à un ou plusieurs composants.

Les dépôts à plusieurs composants connaissent un remarquable succès depuis quelques années. On les élabore directement, sous forme d'alliage ou de codépôt. La plupart sont des codépôts, généralement instables ; selon les circonstances, leur structure peut se modifier, puis tendre vers celle d'un alliage (de façon spontanée ou sous l'effet d'un traitement thermique). Parmi les applications industrielles les plus classiques, il faut citer : Cu + Zn (décoration, adhérisation du caoutchouc sur fil d'acier) ; Zn + Ni, Zn + Co (anticorrosion des tôles automobile) ; Pb + Sn (soudabilité sur cuivre, en électronique) ; Au + Ag, Au + Ag + Cd (décoration, sur laiton ou sur bronze)...

Les propriétés d'un revêtement électrolytique sont différentes de celle du métal brut, élaboré selon les procédés conventionnels (voie thermique). Ses propriétés, et en particulier sa structure microscopique (porosité), varient avec la nature chimique de l'électrolyte de base, la température et des densités de courant appliquées.

La remarque est justifiée d'un point de vue fondamental. En effet, la réaction cathodique proposée ci-dessus ne représente en somme que le bilan de la réduction. Elle ne prend pas en compte le "chemin parcouru", c'est-à-dire l'existence d'étapes transitoires intermédiaires, susceptibles d'affecter les mécanismes et/ou les cinétiques d'électro-cristallisation [1].

Pour simplifier, on admet généralement que Me^{n+} , l'ion en solution, doit atteindre l'électrode, perdre tout ou partie de son cortège de solvatation, s'y adsorber et finir par se réduire. La réduction n'est ni directe, ni immédiate. Elle se fait par étapes, sur des sites de transfert à partir desquels se forment des agrégats atomiques, par diffusion d'atomes adsorbés ("adatomes"). Ces agrégats peuvent diffuser à leur tour (nucléides), se regrouper, coalescer et, enfin, engendrer la croissance proprement dite.

Les conditions de polarisation (donc de densité de courant), ainsi que la forme chimique de la phase mère et l'état de surface et/ou la nature du matériau d'électrode, contribuent à déterminer la taille moyenne des nucléides. Une compétition peut s'engager par la suite, entre une germination à caractère bidimensionnel (dépôts fins) ou tridimensionnel (dépôts grossiers).

Quelques règles générales sont à retenir dans la pratique :

L'élaboration d'un dépôt à structure fine est favorisée par une forte densité superficielle de germination. On l'obtient en choisissant un électrolyte à base de complexes plutôt que de sels simples, en travaillant à froid et en privilégiant les fortes densités de courant. On peut également ajouter des "additifs" appropriés.

Les conditions d'agitation locale interviennent sur la structure des dépôts : l'absence de convection mécanique peut conduire à des dépôts "brûlés" (germination trop fine = dépôt non adhérent). Le phénomène est une conséquence de la polarisation de concentration (pénurie de matière dans le proche catholyte).

Pour pallier la plupart des inconvénients cités, on dispose de deux solutions : si l'étape limitative est attribuable à une polarisation de concentration, on peut opérer en régime transitoire ; sinon, on peut ajouter des "additifs" d'électrolyse.

L'électrolyse transitoire permet de restaurer la composition de la couche limite durant une phase de relaxation, entre deux impulsions successives. On peut donc polariser l'électrode à l'aide d'impulsions de potentiel (ou de courant), qu'il convient d'optimiser, tant en amplitude qu'en fréquence [2]. Ainsi, parvient-on localement à créer une couche de diffusion à deux composantes de gradient : une composante pulsée, au voisinage de l'interface électrode-solution ; une composante stationnaire au-delà. Le gradient de la composante pulsée détermine la densité de courant transitoire ; son optimisation consiste à conjuguer, à chaque impulsion, les valeurs de densité de courant, de quantité d'électricité et de durée de relaxation, afin de pouvoir se placer transitoirement dans une situation de transport ionique diffusif (et non pas de diffusion limite), sans que celle-ci soit l'étape limitative du processus. L'ordre de grandeur de la durée d'impulsion est une dizaine de millisecondes ; celui du temps de relaxation est de quelques centaines de millisecondes et la valeur moyenne de la densité de courant impulsionnelle évolue entre 10 et 25 A/dm², de sorte que les vitesses moyennes des procédés impulsif et transitoire sont sensiblement identiques.

Le principe de la méthode est élégant, mais les développements sont peu nombreux. Deux raisons pour cela : d'une part le surcoût occasionné par la fourniture des générateurs de courant pulsé ; d'autre part les résultats pratiques, qui ne font pas l'unanimité parmi les exploitants. On peut néanmoins considérer que l'électrolyse transitoire permet d'affiner certaines formes de revêtements électrolytiques (or, argent, palladium, ...) et de diminuer leur porosité naturelle.

L'utilisation des "additifs" d'électrolyse est (très) fréquente [3]. Ces composés sont (souvent) des colloïdes organiques ou minéraux, susceptibles de s'adsorber et de modifier les surtensions de décharge cathodique.

Les "affineurs" de grain sont des inhibiteurs de croissance. Ils s'adsorbent à l'électrode et limitent la dimension moyenne des germes, au moment de la coalescence ; en revanche, ils ne modifient pas la densité superficielle de germination. Dans ces conditions, la structure microscopique du dépôt est hétérogène, nodulaire et grossière, car chaque nodule résulte de l'assemblage (empilement) de nodules élémentaires.

Les "brillanteurs" ont un rôle analogue à celui des inhibiteurs de corrosion : la plupart s'incorporent au dépôt et/ou sont électroactifs (par conséquent dénaturables). La structure microscopique du dépôt est fine, puisque la densité superficielle de germination est élevée et (surtout) homogène.

Des tensio-actifs sont souvent ajoutés dans les additifs. En favorisant le détachement des bulles d'hydrogène, ils ont un rôle d'agent anti-piqûres.

La protection anti-corrosion de l'acier, par exemple, se fait de différentes manières. Soit par "anoblissement" de l'interface (dépôt d'un métal de tendance "noble" par rapport au fer), soit par protection sacrificielle (dépôt d'un métal moins "noble" que l'acier). Les revêtements de nickel et les revêtements de zinc sont les plus connus.

Sur des pièces techniques soumises à des contraintes mécaniques, les risques de blessures sont nombreux, c'est pourquoi on privilégie la protection au zinc et en particulier les revêtements électrolytiques.

Trois types d'électrolytes de zingage sont employés : des électrolytes "acides" (pH 4 à 5 unités à la température ambiante), à base de chlorures et/ou de sulfates et des électrolytes "alcalins". Parmi ceux-ci deux classes : les électrolytes "simples", au zincate (ZnO₂²⁻) et des électrolytes "complexes", à base de cyanure de zinc, dans un excès de soude par exemple [4].

Dans l'ensemble, on s'accorde pour admettre que les électrolytes au zincate sont ceux qui conduisent aux dépôts les plus fins et les moins poreux. Ces dépôts sont également les plus résistants à l'atmosphère d'un brouillard salin : test normalisé en matière d'anticorrosion.

Les dépôts de chrome présentent de nombreux débouchés : on les pratique en finition décorative brillante (flash d'un à deux µm

d'épaisseur) et dans des applications spécifiques, telles que le chromage "dur" et le chromage "mat" par exemple.

Le chromage "dur" est très développé dans l'industrie mécanique. Le revêtement confère dureté et brillance à l'interface (dépôts de 20 à 100 µm de chromage "dur" sur les tiges d'amortisseur, les verrins hydrauliques, ...). Le chromage "mat" est une méthode de préparation des surfaces métalliques, qui confère des propriétés de mouillabilité spécifique ; c'est pour cela que les principales applications concernent l'imprimerie (chromage "mat" des plaques "off-set").

La composition de base des électrolytes est la même (CrO₃ 2,5 mol/L H₂SO₄ 0,25 mol/L) et les rendements faradiques, peu élevés (10 à 15 %). La température, la densité de courant et les conditions d'électrolyse sont différentes selon les applications... et les objectifs visés. Ainsi, pour favoriser la brillance, il faut élever la température (aux alentours de 60 °C) ; pour favoriser la dureté, il faut élever les densités de courant (50 à 70 A/dm²).

Le chromage "mat" est réalisé aux températures les plus basses (40 °C), sous des densités de courant de l'ordre de 20 à 30 A/dm². La durée totale de l'électrolyse est de l'ordre de la minute, mais il est indispensable d'opérer en plusieurs étapes (au minimum, une étape d'arrêt d'électrolyse, entre deux phases de polarisation). L'épaisseur du revêtement est inférieure au micromètre. Au terme de l'électrolyse, l'éprouvette n'est pas entièrement recouverte, mais parsemée de nodules métalliques de chrome, oxydés en surface (Cr₂O₃). C'est cette structure oxydée qui favorise la mouillabilité superficielle du matériau (propriété des composés trivalents).

La technique présente une analogie phénoménologique avec les courants pulsés : la période de repos qui suit la première phase de polarisation cathodique est une étape de relaxation, au cours de laquelle les nodules peuvent s'oxyder (se passiver). Au départ de la seconde phase cathodique, l'interface chromée étant passive, la germination se développe préférentiellement sur les parties non chromées de l'éprouvette.

Les quantités d'électricité (efficaces) reçues pendant les phases cathodiques sont faibles (de l'ordre de 0,1 Ah/m²), expliquant ainsi la structure nodulaire et l'aspect laiteux du revêtement.

Dépôts organiques (par "électrophorèse") [5]

Les dépôts protecteurs à caractère organique sont exploités depuis plus de 25 ans, sous le générique de "peinture par électrophorèse". Développés pour la première fois en Europe (Belgique) vers 1964, ces revêtements concernent principalement l'industrie automobile. Les premières formules ont été exploitées à partir de résines "anaphorétiques" ; on les exploite maintenant à partir de résines "cataphorétiques", dont la première version a été installée en France, vers 1974.

Une "peinture par électrophorèse" est un mélange de charges minérales (pigment) et de résines organiques (liant) en dispersion dans l'eau. Le rapport pondéral pigment/liant est de l'ordre de 1/4 et le mélange, maintenu sous agitation permanente, se comporte finalement comme une suspension colloïdale, pratiquement dépourvue d'électrolyte support. Dans ces conditions, le pigment se trouve enrobé par le liant.

Celui-ci est constitué de macromolécules linéaires, ionisables à leurs extrémités. Selon la nature des fonctions (acide ou basique), le liant possède un caractère anionique ou cationique. Le degré d'ionisation de l'équipage pigment-liant dépend de la valeur du pH de son liquide intergranulaire. Si le degré d'ionisation est suffisant, les interactions ioniques tendent à repousser les charges colloïdales et à stabiliser la suspension ; sinon, la peinture précipite.

Le principe d'élaboration du revêtement consiste à engendrer une variation locale de pH par voie électrolytique. Parvenant ainsi à neutraliser l'excès de charges portées par les résines, on provoque la précipitation de la peinture sur l'électrode.

Si R-COO⁻ et R-NH₃⁺ symbolisent respectivement les squelettes colloïdaux anioniques et cationiques, il faut conjuguer les réactions suivantes :

- pour les résines "anaphorétiques" :
 $1/2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 1/4\text{O}_2 + \text{e}^- + \text{H}^+$ oxydation anodique
 $\text{R-COO}^- + \text{H}^+ \rightarrow (\text{R-COOH})_{\text{précipité}}$ acidification locale

- pour les résines "cataphorétiques" :
 $\text{H}_2\text{O} + \text{e}^- \rightarrow \text{OH}^- + 1/2\text{H}_2$ réduction cathodique
 $\text{R-NH}_3^+ + \text{OH}^- \rightarrow (\text{R-NH}_2)_{\text{précipité}} + \text{H}_2\text{O}$ basification locale

Le pH de précipitation des résines est légèrement supérieur à 7 unités pour les résines anioniques et légèrement inférieur pour les cationiques. Dans tous les cas (vitesse de dépôt), il est donc souhaitable que celui du liquide intergranulaire soit proche de la neutralité (7,6 pour les anioniques ; 6,4 pour les cationiques).

La pièce à peindre est immergée sous tension. Les densités de courant, élevées au départ (10 à 15 A/dm²), s'atténuent très vite, car la précipitation de la peinture est quasi immédiate. Comme celle-ci n'est pas conductrice, il est nécessaire d'augmenter (progressivement) la différence de potentiel aux bornes de la cellule, tant pour favoriser la "pénétration" du dépôt (revêtir les creux ou les zones en retrait), que pour assécher le film par électro-osmose.

L'électro-osmose est l'une des conséquences de la migration électrophorétique d'ions hydratés dans une structure poreuse. Au moment de la précipitation à l'électrode, le film de peinture est gorgé d'eau ; les réactions électrochimiques, continuant à affecter le solvant, engendrent des protons (anode) ou des hydroxydes (cathode), qui migrent dans la structure et entraînent avec eux un cortège de solvation. Ainsi, le transport électrophorétique contribue à la deshydratation progressive des films de peinture.

Le temps de séjour moyen d'une pièce dans un bac de peinture est de l'ordre de 3 minutes. Le dépôt est réalisé en une trentaine de secondes ; le reste du temps est consacré à l'électro-osmose. La tension aux bornes est modifiée par paliers successifs. De 10 à 15 V au départ, elle atteint 150 à 170 V en fin de traitement. La densité de courant évolue dans le sens inverse et n'est plus que de quelques centaines de mA/dm² à la fin. La fraction pondérale d'eau résiduaire est de l'ordre de 15 %.

A l'inverse des dépôts métalliques, la masse équivalente du matériau "électrophorétique" dépend des paramètres physico-chimiques du bain (composition en extrait sec, rapport pigment/liant, pH, température, ...). La valeur de 1 kg/faraday en fixe l'ordre de grandeur. Le faraday (96 500 coulombs) équivaut à 26,8 A · h (ou 1 608 A · min), sous une tension moyenne de 50 V, on calcule celle de l'énergie électrochimique nécessaire au revêtement : soit environ 1,5 kWh/kg.

En sortie de bain, l'éprouvette, retirée sous tension, est soigneusement rincée (eau déminéralisée, recyclée par osmose inverse), puis "étuvée" (20 min à 170 °C environ).

Si la plupart des matériaux métalliques acceptent la "cataphorèse", il n'en est pas de même pour "l'anaphorèse". Seuls les matériaux "passivables" (dans les conditions d'exploitation des bains) supportent "l'anaphorèse". Le cuivre et surtout le zinc des aciers prérevêtus, sont inadaptés pour cela.

L'intérêt des procédés de peinture par "électrophorèse" dépasse largement le secteur de l'automobile, mais celui-ci est réputé pour la taille de ses installations : un bac d'électrophorèse est généralement conçu pour contenir en permanence l'équivalent de deux carrosseries complètes (80 à 100 m²/carrosserie en moyenne), de sorte qu'il est nécessaire de fixer la capacité nominale des cuves aux environs de 50 à 100 m³.

Toutes les cuves sont équipées d'un système de maintenance du pH. Il s'agit de réservoirs en PVC, munis d'orifice circulaires d'une vingtaine de centimètres de diamètre, directement immergés dans les bacs. Chaque orifice est obturé à l'aide d'un disque de membrane échangeuse d'ions (membrane échangeuse d'anions (MEA) pour la cataphorèse ; membrane échangeuse de cations (MEC) pour l'anaphorèse). Les sous-produits d'électrolyse s'éliminent par migration irréversible à travers les membranes. Il s'agit respectivement d'un anion dans le cas de la cataphorèse

(lactate, acétate, ...) et d'un cation dans le cas de l'anaphorèse (potassium ou sodium). Ces ions sont recueillis dans les réservoirs, où ils se combinent respectivement à l'état acide faible et de base forte, consécutivement aux réactions d'électrolyse de l'eau.

L'électrophorèse connaît un grand succès auprès des petites et moyennes industries. Les installations, de dimensions plus modestes (quelques centaines de litres de capacité, pour l'électroménager ou l'industrie générale), sont généralement dépourvues de systèmes de régulation par membranes échangeuses d'ions.

D'une manière générale, les peintures "par électrophorèse" servent de base anticorrosion et de couche d'accrochage aux peintures de finition colorée. Leur propre palette de couleur est limitée ; ceci réside dans la difficulté d'adapter les valeurs entre les potentiels électrocinétiques des colloïdes organiques et ceux des charges minérales coexistantes.

Des laques et des résines (dépourvues de charges minérales) sont également utilisées dans certaines formes élaborées de revêtements organiques (revêtements intérieurs de boîtes de conserves).

2.1.2.1.2. Dépôts et revêtements épais

Les principales applications sont développées dans les domaines suivants : électroformage, élaboration de feuillards métalliques et d'objets réfractaires.

- Électroformage [6]

Le principe de l'électroformage est identique à celui des revêtements cathodiques. Le but est d'élaborer un dépôt métallique épais (pouvant atteindre plusieurs centimètres), servant à réaliser des empreintes ou des moules, mais aussi des objets de décoration. Le nickel, le cuivre ou l'or (souvent allié) sont les métaux les plus fréquemment utilisés.

L'électroformage d'objets en nickel est très pratiqué. Les dépôts sont fins et ductiles, mais il faut savoir maîtriser les conditions d'électrolyse. Le choix de l'électrolyte est primordial : il s'agit le plus souvent d'un électrolyte de sulfamates de nickel et de potassium (pH voisin de 4,5 unités à l'ambiante), en présence d'acide borique. Concentré en nickel (80 g/L), on doit l'exploiter à chaud (60 °C). Si l'agitation est suffisante, le rendement faradique est pratiquement unitaire. La densité de courant peut atteindre 25 A/dm² (la vitesse de dépôt est de l'ordre de 300 µm/h).

Les dépôts épais exigent que la pièce à traiter soit immergée plusieurs heures durant. L'entretien permanent des électrolytes est essentiel, car l'anion sulfamate (NH₂SO₃⁻) tend à s'hydrolyser. Les produits de dégradation (ammonium et sulfate) favorisent le dégagement d'hydrogène ; celui-ci engendre à son tour des durcissements rhéologiques, accompagnés de piqûres.

La cinétique d'hydrolyse est d'autant plus rapide que le pH est bas et la température élevée. On a donc intérêt à travailler avec des anodes "solubles" pour restaurer le capital métallique de l'électrolyte (anodes de nickel, "dépolarisées" au soufre). Dans le cas contraire (anodes insolubles), la restauration est effectuée par addition de carbonate ou d'oxyde de nickel (bases faibles) ; l'acidification locale, consécutives au dégagement d'oxygène sur les anodes, constitue un handicap, dont il convient de savoir mesurer les conséquences (coût d'entretien et de maintenance ; risque de non-qualité). Le rapport des surfaces anodique et cathodique est un paramètre important dans ces conditions : la densité de courant anodique détermine le pH local de l'anolyte. Plus sa valeur est élevée, plus le pH local est bas, plus intense sera l'hydrolyse.

- Fabrication de feuillard par voie électrolytique [7]

L'électronique est l'un des plus forts consommateurs de feuillard de cuivre de l'ensemble des secteurs industriels. L'électroformage est un outil de choix pour fabriquer les circuits souples et en particulier les multicouches.

Le principe consiste à réaliser un revêtement d'épaisseur normalisée (de 30 à 75 µm selon les besoins), puis à assurer son plaquage sur un matériau approprié (généralement un tissu de verre). Si les techniques de plaquage, qui font partie du savoir-faire des entreprises, sont peu connues, celles des procédés de revêtement le sont davantage.

L'électrolyte de cuivrage est un mélange d'acide sulfurique et de sulfate de cuivre (sans additifs, car il faut un métal de pureté garantie). Les dépôts doivent être fins et le rendement cathodique unitaire. Pour cela il est nécessaire de travailler à une température de l'ordre de 40 °C, avec un électrolyte très concentré en Cu²⁺ (au voisinage de la saturation).

Plutôt que des anodes de cuivre, il est recommandé d'utiliser des anodes inattaquables et dimensionnellement stables.

En effet, la dissolution des anodes de cuivre s'accompagne du "dérochage" de certains cristaux, qui se déposent progressivement sous forme de nodules cathodiques, incompatibles avec la qualité de l'état de surface recherché.

En milieu sulfurique, la corrosion du cuivre se propage plutôt par les joints de grain. Si la cristallisation est grossière, le grain se détache facilement et peut se retrouver en suspension dans l'électrolyte. Il se comporte alors comme une "électrode bipolaire", susceptible de "canaliser" localement les lignes de courant. Selon les circonstances, son extrémité cathodique peut-être soumise à une densité de courant excessive ; un dégagement d'hydrogène s'ensuit et le grain se recouvre d'une pellicule d'oxyde cuivrique (sans doute partiellement déshydratée par électro-osmose). Dans les conditions de travail (pH de l'électrolyte très acide), l'oxyde superficiel présente un caractère cationique ; pour cette raison, il peut s'adsorber à la cathode, puis s'incorporer sous forme d'inclusion.

Pour éviter le défaut, on utilise des anodes insolubles, dimensionnellement stables. L'électrolyte s'épuise en cuivre et s'acidifie ; on doit le régénérer : soit par voie chimique (addition d'oxyde ou de carbonate), soit par couplage corrosion entre Cu et O₂ (sous barbotage d'air).

Cette dernière technique est la plus simple, elle consiste à immerger des copeaux de cuivre pur dans une aliquote d'électrolyte usé, puis à insuffler de l'air. On parvient ainsi à régénérer l'électrolyte en continu, sans risques d'accumulations diverses, puisque la réaction mise en œuvre est l'inverse de celle du bilan de l'électrolyse :



L'une des difficultés majeures dans l'élaboration d'un feuillard réside dans le choix du matériau cathodique de base ; celui-ci doit permettre l'élaboration d'un revêtement d'épaisseur uniforme, sans porosités ni nodules, et dépourvu d'adhérence. Le titane, ainsi que certaines nuances d'acier inoxydable (riches en chrome, pauvres en nickel), préalablement passivés, sont les mieux appropriés.

Si la densité de courant est homogène (optimisation de l'entrotode et de la distribution des flux d'électrolyte), la vitesse de dépôt est principalement gouvernée par la cinétique de transfert. Dans ces conditions, le contrôle de l'épaisseur est simple, car le rendement faradique est unitaire : il suffit donc de piloter la ligne de production en fonction de la quantité d'électricité nécessaire.

En pratique, la densité de courant de travail est proche de 5 A/dm². La surface des cathodes est de l'ordre de 1 m² et l'on travaille sur deux faces actives ; la vitesse de dépôt est de l'ordre de 1 µm/min et la tension aux bornes de l'ordre de 2,5 V.

- Émaillage électrolytique [8]

L'émaillage électrolytique est très répandu dans l'industrie, principalement pour le revêtement protecteur de nombreux articles en électroménager (capots de machines à laver, réfrigérateurs, ...).

Le principe est très proche de celui des procédés de peinture par "électrophorèse". Les produits de base sont de même nature ;

leur différence ne porte que sur la composition des électrolytes : ceux-ci sont moins concentrés en résine (le liant est généralement de type "anaphorétique"), mais plus "chargés" en charges minérales diverses (mélanges d'oxydes alcalino-terreux).

D'un strict point de vue terminologique, ce type de revêtement n'est pas un "émail", car la composition du revêtement protecteur, les conditions d'application et les traitements de "durcissement" post-électrolytique sont très éloignés de celles de l'émaillage traditionnel. L'appellation de prélaquage électrolytique s'avérerait mieux appropriée.

- Electroformage de réfractaires minéraux [9]

La technique est séduisante. Elle a donné lieu à de nombreuses études de développement vers les années 1975. L'une des principales applications industrielles, en France, a débouché sur la mise au point d'une machine de production en continu de carreaux de faïence.

A partir d'une "barbotine" (suspension colloïdale à base de silice), on réalise un dépôt, formé de deux couches pâteuses, extraites d'un appareillage composé de deux cylindres horizontaux. La vitesse de rotation des cylindres est lente. Ceci permet l'extraction continue des couches, qu'il suffit de juxtaposer, puis de fritter. Le réglage de l'épaisseur intercylindre détermine celle de la bande.

La réaction électrochimique de base est l'oxydation de l'eau. Sous l'effet de l'acidification locale, la "barbotine" floccule à l'électrode et se déshydrate partiellement par électro-osmose (teneur pondérale finale en eau : 10 à 15 %).

Dans le cas de la silice pure, les particules en suspension ont un diamètre moyen de plusieurs dizaines de micromètres et présentent un caractère anionique. La charge superficielle, de la forme SiO₃H⁻, est neutralisée par les protons formés à l'anode, lors de l'électrolyse [10].

La masse déposée dépend de la quantité d'électricité dépensée, ainsi que de la composition du liquide intergranulaire. Certains ions résiduels (alcalin, alcalino-terreux) sont réputés pour "empoisonner" le dépôt et altérer son rendement. Les explications théoriques sont connues et les procédures d'exploitation (maintenant) bien maîtrisées. La qualité de l'eau joue un rôle essentiel : selon la force ionique du liquide intergranulaire, la masse équivalente d'un dépôt de silice, réalisé à partir de particules de 80 µm de diamètre moyen, peut passer de 1 kg/F (barbotine brute, non "lavée") à quelques tonnes/F (barbotine débarrassée de ses polluants cationiques).

D'un point de vue pratique, le revêtement est élaboré en quelques secondes, mais l'une des difficultés consiste à en maîtriser l'épaisseur. Par la suite, il faut éliminer l'eau résiduelle, puis le "durcir" par frittage, à l'aide d'un traitement thermique approprié.

Selon la forme des électrodes, on peut songer à réaliser des pièces complètes (baignoires, lavabos, etc.). Ces pièces doivent présenter une forme appropriée (objets de révolution, facilement démoulables dans certains cas).

L'intérêt économique d'un tel procédé est évident. Il s'apparente à celui des "technologies propres" (peu ou pas de pollution, les boues de rinçage sont recyclées). Quelques tentatives de développement ont eu lieu dans notre pays. A notre connaissance, aucune d'entre-elles n'aurait débouché.

2.1.2.2. Les traitements anodiques

Les traitements électrolytiques de caractère anodique se répartissent dans deux familles distinctes : les traitements de dissolution et les traitements de conversion. Dans le premier cas, on modifie la forme géométrique du matériau métallique, sans affecter sa composition superficielle ; dans le second cas, on cherche au contraire à modifier la composition chimique superficielle sur quelques dizaines de µm, sans affecter la forme de la pièce, mais en modifiant (légèrement) toutefois ses cotes.

2.1.2.2.1. Les traitements de dissolution

Ils sont locaux et profonds dans l'usinage électrolytique (où ils peuvent atteindre plusieurs millimètres) et superficiels dans les opérations d'ébavurage, de polissage et/ou brillantage électrolytiques.

L'usinage électrolytique [11] : Cette technique, brevetée en 1929 (W. Gussef), porte en réalité le nom d'usinage électrochimique (UEC). Elle n'a pas tenu les promesses du développement prévu par ses précurseurs. En France par exemple, il n'existe que quelques unités d'UEC en cours d'exploitation : la lourdeur des investissements et des coûts annexes (traitement des effluents) en sont les causes essentielles.

L'UEC se pratique néanmoins à l'échelle industrielle, sur des alliages difficilement usinables par la voie mécanique traditionnelle ; en particulier pour l'usinage des métaux durs ou tenaces. La méthode n'affecte pas la plupart de leurs propriétés mécaniques (limite élastique, charge de rupture...), mais peut présenter l'inconvénient de réduire leur résistance à la fatigue : contrairement à l'usinage mécanique en effet, l'UEC supprime (ou plus précisément n'induit pas) l'écroutissage superficiel de l'interface métallique ainsi traitée.

Les principales applications de l'UEC sont le perçage, le copiage (ou le défonçage), le tournage, le tronçonnage et le fraisage.

Le principe consiste en une dissolution anodique du métal à usiner. La pièce est placée en anode et l'outil, en cathode. La dissolution s'effectue au fur et à mesure de l'avance de l'outil, qui pénètre dans la pièce.

La structure géométrique de l'entrode (espace inter-électrodes) fixe la répartition des lignes de courant et par conséquent la forme et la régularité de l'attaque. D'une manière générale, on s'efforce de concentrer les lignes de courant dans la zone à usiner : on parvient ainsi à maximaliser les densités de courant sur ces zones et à les annuler ailleurs.

Dans le perçage et le copiage par exemple, on choisit de préférence une cathode-outil de forme tubulaire et on isole sa paroi externe. L'électrolyte, maintenu en circulation forcée, est introduit par l'intérieur du tube sous une vitesse linéaire particulièrement élevée (30 à 60 m/s). Comme l'épaisseur de l'entrode est réduite à quelques dixièmes de millimètres, il est nécessaire que les pompes de circulation soient en mesure de fournir les pressions requises (typiquement 15 à 30 kgf/cm²). Dans l'entrode, le régime d'écoulement, d'une turbulence extrême, rend négligeable les polarisations de transport autres que la migration. Ainsi, peut-on parvenir à atteindre des valeurs de densités de courant considérables (quelques centaines à plusieurs milliers d'ampères par centimètre carré), sous un rendement faradique de dissolution variable, entre 70 et 100 %. Pour respecter l'épaisseur de l'entrode, il ne faut pas que des dépôts métalliques soient susceptibles de se former sur l'outil en cours d'usinage. On cherche donc à privilégier le dégagement d'hydrogène à la cathode ; ce qui se induit deux inconvénients d'exploitation : la création d'un intense rideau de bulles (H₂) dans l'espace inter-électrodes (augmentation de la résistance ohmique) et l'augmentation progressive du pH dans la réserve d'électrolyte (qui s'accompagne de la précipitation d'hydroxydes métalliques). Il est donc nécessaire d'assurer une ventilation efficace (risques d'accumulation d'hydrogène), le refroidissement de l'électrolyte, ainsi que la rectification du pH.

Afin de limiter l'effet Joule, les électrolytes sont maintenus au voisinage de leur maximum de conductivité. Il s'agit en général d'électrolytes neutres ou peu acides, dont le choix s'avère primordial vis-à-vis de la qualité de la finition : certains sont inadaptés pour l'UEC (les carbonates et les phosphates passent la plupart des interfaces anodiques des aciers à caractère inoxydable ou des alliages spéciaux) ; d'autres permettent d'obtenir des vitesses appréciables (NaCl, NaNO₃, NaClO₃), mais peuvent altérer la rugosité et la précision de la réplique.

Dans le cas du perçage, la vitesse d'avance de l'outil dépend de la densité de courant efficace et varie avec le matériau traité. Pour les bases nickel, l'ordre de grandeur de la vitesse de perçage est de 1 mm.min⁻¹, sous des densités de courant de l'ordre de

200 A/cm². Elle se réduit à 0,25 mm.min⁻¹ pour les bases cobalt ou le carbure de tungstène, car la fourchette des densités de courant admissibles doit être "réduite" (15 à 100 A/cm²) ; en revanche, celle-ci peut atteindre des valeurs extrêmes dans le cadre de l'usinage des ferreux (typiquement 800 à 1 500 A/cm²).

A titre d'exemple, l'intensité efficace, nécessaire pour percer l'équivalent d'un orifice d'environ 20 mm de diamètre dans un acier "dur", est égale à I = 2 500 A. Sachant que la vitesse de perçage, exprimée en cm³/min, est donnée par :

$$\frac{dV}{dt} = \frac{Me}{n} \frac{I}{\mu F}$$

Me/n masse équivalente (environ 30 g/F), μ masse volumique du métal (7,8 g/cm³), F = 1 608 A.min.

On en tire la valeur numérique (proche de 6 cm³/min), et l'on voit qu'il suffit de 5 minutes environ pour percer un tube de 100 mm d'épaisseur (vitesse de perçage = 20 mm/min).

La tension nécessaire est de l'ordre de 20 V ; ce qui représente une puissance électrochimique de 50 kW, dont l'essentiel (80 % au moins) se trouve dissipé sous forme de chaleur (chute ohmique dans l'électrolyte). Pour éviter l'ébullition, il faut non seulement disposer de la puissance nécessaire pour maintenir l'électrolyte en circulation forcée, mais également prendre en compte la puissance de refroidissement.

L'infrastructure des installations annexes est beaucoup plus conséquente que celle qui est dédiée au traitement proprement dit. D'autant plus que la réaction cathodique, qui s'accompagne du dégagement d'hydrogène et de l'alcalinisation progressive de la réserve d'électrolyte, engendre des boues d'hydroxyde qu'il faut éliminer. L'une des solutions consiste à filtrer en continu sur filtre-pressé : ce qui pénalise davantage encore, la souplesse et le coût d'exploitation des procédés d'UEC.

Une curiosité technologique, variante de l'usinage électrochimique, mérite d'être évoquée ici : il s'agit de l'élimination par voie électrolytique d'embouts d'outils rompus. Il est fréquent que les tarauds se cassent lorsqu'on opère sur des matériaux tendres, tels que les alliages d'aluminium par exemple. Si la pièce ne peut pas être rebutée (exemplaire unique, ou à haute valeur ajoutée), il faut la restaurer ; c'est-à-dire parvenir à dissoudre sélectivement le taraud, sans altérer l'alliage. La plupart des tarauds sont en acier et l'on peut utiliser un électrolyte à base de sulfate d'ammonium : en plaçant la pièce en anode, on épargne l'aluminium par "anodisation", au fur et à mesure que l'on dissout l'acier (cf. la suite de l'article pour plus d'information sur l'anodisation).

L'ébavurage électrolytique : le principal avantage de l'UEC est l'absence de copeaux en fin de perçage. Certains exploitants ont alors eu l'idée d'appliquer la technique dans l'ébavurage des pièces métalliques, après usinage traditionnel. Il s'agit d'une opération de finition qu'on peut pratiquer soit à partir d'une cathode de forme soit, de manière indirecte, par projection d'une poudre de graphite sur les zones à ébavurer.

Une "machine à poudre" se compose de deux réacteurs électrochimiques : un réacteur d'activation et un réacteur d'ébavurage.

Dans un premier temps, la poudre de graphite est "activée" dans l'anolyte d'une cellule à deux compartiments, séparés par une membrane échangeuses d'ions. L'anode, inattaquable, est le siège de l'oxydation du solvant. De l'oxygène se dégage et s'adsorbe progressivement sur le graphite. Dans un deuxième temps, la poudre, "saturée" d'oxygène, sert de véhicule à l'oxygène, qui corrodera le métal. Dans le cas d'un divalent, la réaction s'écrit :



La cinétique, généralement gouvernée par le processus de réduction cathodique, est limitée par le transport de matière (diffusion de l'oxygène dissous en l'occurrence).

Le couple de corrosion se déclenche au moment de l'impact. Si la poudre est projetée sur les pièces à ébavurer, une turbulence locale se développe au moment du choc. Les densités de courant de couplage sont transitoirement élevées (quelques dizaines d'A/

dm²). L'attaque est intense et la durée du traitement brève (une dizaine de secondes en moyenne). Cette technique se prête au traitement simultané d'un grand nombre de pièces.

Une variante a fait l'objet de la présentation d'un système de gravure chimique du cuivre (fabrication des pistes de circuits imprimés), au salon Innova (Paris, 1980). Le système présenté devait théoriquement permettre, non seulement de graver le métal et de "régénérer" la poudre de graphite, mais aussi de récupérer le cuivre dissous (par dépôt électrolytique simultané dans le compartiment cathodique de la cellule de régénération). Quelques prototypes ont fait l'objet d'essais industriels, mais les performances attendues (principalement liées à la finesse de gravure et à la tenue mécanique des poudres) n'ont pas donné satisfaction.

Polissage et brillantage électrolytiques [12]

Le polissage et le brillantage électrolytiques des métaux sont utilisés pour préparation et la finition des surfaces métalliques. Contrairement à l'UEC, ces deux techniques se pratiquent à grande échelle ; leur champ d'application s'étend de la décoration des métaux (brillantage de bouchons de parfum en alliage d'aluminium : objets manufacturés à haute valeur ajoutée), à l'assainissement des interfaces métalliques (polissage électrolytique d'une fraction de la partie interne des générateurs de vapeur, dans l'industrie nucléaire).

La plupart des métaux supportent le polissage électrolytique (éventuellement assorti à un effet de brillantage), à condition toutefois que leur structure le permette. Tel est le cas des métaux ou alliages métalliques polycristallins, monophasés.

Sous polarisation anodique, la vitesse moyenne de dissolution d'un métal pur, monophasé, peut dépendre de la taille, ainsi que de l'orientation cristalline de ses grains. Si l'on parvient à uniformiser cette vitesse sur chacun d'entre eux, alors on observera une corrosion anodique homogène et l'on constatera que le polissage s'accompagne d'un effet de brillantage électrolytique. Dans le cas contraire, il y aura polissage, sans brillance [13].

En revanche, si le matériau métallique est polyphasé, la différence des vitesses locales ne peut que s'accroître. Il devient difficile, voire impossible quelques fois, de parvenir à réaliser un polissage électrolytique sur ce type d'interface. Il en est ainsi pour les alliages de cuivre polyphasés (bronzes), ou bien pour la plupart des nuances d'acier inoxydable à caractère ferritique.

On pratique non seulement le polissage et le brillantage électrolytiques sur les aciers inoxydables (austénitiques de préférence), les alliages d'aluminium et les cuivreux (laitons), mais aussi sur des matériaux métalliques aussi difficiles à usiner que l'uranium ou ses alliages.

Il existe de nombreuses formules d'électrolytes : toutes tournent autour d'une même idée : l'exploitation de mélanges d'acides forts (le plus souvent des acides minéraux, dilués dans un minimum d'eau), dans lesquels on ajoute des additifs organiques, généralement réputés pour leur aptitude à former des liaisons hydrogène (glycol, alcools, glycérine...).

Le squelette de base d'un tel électrolyte fait intervenir au moins deux constituants : l'acide phosphorique et l'acide sulfurique, dans des proportions qui dépendent de la nature du métal traité.

Dans le cas d'une nuance d'acier inoxydable type Z10CN 18-10, on préconise la formule suivante : H₃PO₄ : 440 g/kg, H₂SO₄ : 440 g/kg, alors qu'on préconise une formule moins concentrée en acide sulfurique, dans le cas d'un alliage d'aluminium à 0,8 % de magnésium (500 g/kg H₃PO₄, 150 g/kg H₂SO₄, 60 g/kg CrO₃).

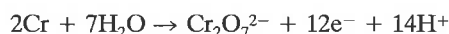
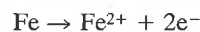
Les électrolytes de polissage sont exploités à une concentration largement supérieure à celle de leur maximum de conductivité. Ils sont peu dissociés et se présentent sous la forme d'associations d'ions hydratés. Ainsi se trouvent-ils dépourvus d'agressivité corrosive à l'égard des métaux (l'aluminium n'est pratiquement attaqué lorsqu'on abandonne le métal dans un électrolyte de polissage). Il n'en est plus de même lors du rinçage, au moment où les pièces, aspergées d'eau, sont sorties du polissage. Par dilution locale, les électrolytes s'ionisent davantage ; leur conductivité et leur pouvoir corrosif augmentent.

Une corrosion généralisée peut alors se développer, dont la conséquence se traduit généralement par une perte de brillance. Pour pallier l'inconvénient, on rince en présence d'inhibiteur : c'est pour cela qu'on ajoute de l'acide chromique dans l'électrolyte de brillantage de la plupart des alliages d'aluminium.

La qualité d'un polissage électrolytique, souvent appréciée en termes de rugosité finale, dépend (notamment) de l'état de surface initial de l'électrode, de la durée moyenne du polissage et de la densité de courant appliquée.

La réaction électrochimique de base est une dissolution anodique. Le processus est simple si l'on se trouve en présence d'un métal pur (Cu → Cu²⁺ + 2e⁻ par exemple) ; il se complique avec les alliages.

Dans le cadre de l'application au brillantage des couverts en "inox", la nuance requise est une base fer, à 18 % de chrome et 10 % de nickel (Z10CN 18-10, selon les normes). Au fur et à mesure que l'on augmente la tension aux bornes des cellules d'électropolissage, l'analyse de la caractéristique courant-tension permet d'identifier trois réactions de base successives :



La dernière est prépondérante. On considère qu'elle contribue à l'essentiel du polissage, mais pas forcément au brillantage. La brillance serait due à l'action catalytique de percomposés engendrés à l'anode, simultanément à la dissolution des composés métalliques. La thèse est défendable, dans la mesure où, d'une part, on préconise l'addition de percomposés (eau oxygénée, persulfate, ...) dans les formules de brillantage chimique des aciers inoxydables et, d'autre part, on détecte la présence d'ozone au-dessus des cuves d'électro-brillantage (propriétés organoleptiques, caractéristiques des effluves).

Les courbes courant-tension sont très proches les unes des autres, lorsqu'on compare les alliages Z10CN 18-10 et l'inconel 600 (Ni-Cr14-Fe6). Ceci explique la raison pour laquelle ces deux matériaux présentent la même aptitude, tant au polissage qu'au brillantage électrolytiques. Tel n'est pas le cas du fer pur, qui se polit mais se ternit très rapidement, si l'on ne parvient pas à inhiber l'interface au moment du rinçage. De la même façon, il est difficile de polir du nickel pur par voie électrolytique. Le métal se passive et, si l'on augmente la tension aux bornes, il se pique (corrosion inter-granulaire).

D'une manière générale, la vitesse de polissage et la brillance varient avec la densité de courant de travail. Plus on augmente celle-ci, plus le rendement faradique de dissolution du métal tend à diminuer, mais meilleure est la brillance. Ceci est en accord avec l'idée selon laquelle on pourrait engendrer des percomposés.

Les applications les plus récentes du polissage électrolytique concernent l'industrie nucléaire. L'objectif est de limiter la rugosité superficielle des infrastructures métalliques (avant mise en service des matériels), afin d'éviter la rétention des produits de corrosion et de diminuer les débits de dose au moment des interventions (intérieur des boîtes à eau de générateurs de vapeur) [14].

Une des machines de polissage, conçue pour cela, est autonome. Sa surface nominale d'action est de l'ordre du dm². La densité de courant de travail est de l'ordre de 150 A/dm² et la tension aux bornes, voisine d'une dizaine de volts.

L'installation est robotisée. La cellule d'électrolyse proprement dite se compose d'une ventouse et d'une cathode en forme de grille, jouant le rôle de promoteur de turbulence. Elle est reliée à la réserve d'électrolyte et se déplace automatiquement sur la structure à polir. La durée de traitement est courte (2 à 3 minutes suffisent pour diminuer le facteur de rugosité arithmétique d'un rapport 2, sur une nuance d'acier inoxydable type 304, laminé à chaud). La vitesse de polissage est de l'ordre de 350 μm/h, le rendement faradique de dissolution, proche de 60 % (compte tenu de la composition de l'acier).

2.1.2.2. Les traitements de conversion [15]

Les traitements de conversion électrolytique ont pour but de modifier la nature chimique de l'interface métallique, afin de conférer des propriétés de surface particulières au substrat. L'opération consiste à former une couche superficielle insoluble, sans (trop) affecter les cotes de la pièce d'origine. L'anodisation en est l'exemple type.

"L'anodisation" d'une interface métallique permet d'élaborer une couche d'oxyde protecteur, généralement déshydratée. L'oxyde est dur, adhérent et non poreux. C'est pourquoi les applications du procédé visent non seulement l'anticorrosion (souvent assortie à la décoration, après coloration des pièces), mais également la lubrification, la résistance à l'abrasion et aux frottements, ainsi que l'électronique (certains condensateurs électrochimiques sont toujours fabriqués à partir d'aluminium ou de tantale anodisés). Enfin, il convient de souligner qu'une interface anodisée constitue une (remarquable) base d'accrochage pour les peintures, vernis et autres colorants [16].

L'aluminium et ses alliages sont les matériaux les plus utilisés en matière d'anodisation. Le titane, le magnésium, le zinc et, plus rarement encore, le tantale ou le niobium le sont également.

Le principe de l'anodisation consiste à réaliser la conversion superficielle par polarisation anodique du métal de base, immergé dans un électrolyte approprié. On choisit de préférence une solution aqueuse d'acide minéral (acide sulfurique ou bien acide chromique dans la majorité des cas), qu'il faut nécessairement maintenir à basse température.

La réaction proprement dite met en jeu plusieurs étapes successives :

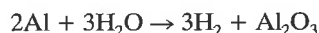
- (i) une étape de dissolution du métal sous rendement faradique unitaire ($\text{Al} \rightarrow \text{Al}^{3+} + 3\text{e}^-$), au cours de laquelle la composition locale de l'anolyte se déséquilibre (enrichissement en sulfate d'aluminium ; appauvrissement simultané en acide sulfurique) ;
- (ii) une étape chimique de précipitation de sulfate d'aluminium à l'interface ($2\text{Al}^{3+} + 3\text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$). Le sulfate est (sans doute) hydraté et le précipité, gorgé d'eau ;
- (iii) enfin, une dernière étape électrochimique, qui se déroule en deux temps : oxydation de l'eau et électro-osmose.

L'oxydation de l'eau se matérialise par un dégagement d'oxygène (rendement faradique pratiquement unitaire). Elle s'accompagne d'une acidification locale, ultérieurement assortie à une déshydratation électro-osmotique.

La composition chimique du précipité se modifie pendant la déshydratation : le sulfate se transforme progressivement en oxyde. On admet généralement que la réaction se développe sous l'effet du champ électrique intense qui règne au sein du film. Elle s'écrit :



Comme la réaction cathodique n'engage que la réduction du solvant, le bilan de la cellule est :



trois équivalents sont mis en jeu par atome-gramme d'aluminium et la nature chimique de l'électrolyte n'intervient théoriquement pas.

La succession des étapes est facilement observable en pratique ; notamment si l'on travaille à intensité constante (analogie avec la chronopotentiométrie) : dans un premier temps (durée de une à dix secondes), le courant circule et l'électrolyte s'opacifie au voisinage de l'anode. Par la suite, l'interface se trouble, puis un violent dégagement d'oxygène se manifeste. Enfin, l'intensité décroît, à mesure que le dégagement d'oxygène s'atténue.

L'élaboration du film d'oxyde s'accompagne de la "pénétration" de l'anodisation dans les parties creuses d'une pièce de forme tourmentée. Le phénomène contribue à un remarquable effet de régulation des épaisseurs.

Le film d'alumine formée n'est pas conducteur. L'essentiel de l'énergie dépensée en fin d'électrolyse se dissipe en son sein, par

effet joule. Une compétition peut alors s'engager de part et d'autre de ses deux faces : sa formation côté anodique, à partir duquel Al^{3+} est engendré par voie électrochimique et sa destruction, côté électrolyte, à partir duquel il peut se dissoudre par réaction acide-base :



Si la vitesse d'apparition de l'oxyde est prépondérante, la déshydratation électro-osmotique est quasiment complète et le film finit par se comporter comme un isolant parfait : l'anodisation ainsi effectuée est une anodisation "dure", peu poreuse mais d'épaisseur limitée ($< 10 \mu\text{m}$). L'anodisation "dure" concerne typiquement les alliages d'aluminium, à base de magnésium. Elle leur confère des propriétés superficielles d'anti-usure et améliore leur aptitude au frottement. C'est ce que l'on parvient à réaliser en travaillant à froid plutôt qu'à chaud (0 à 5 °C au lieu de 15 à 20 °C), en choisissant un acide dilué et/ou un acide faible de préférence à acide fort.

Si l'on privilégie, au contraire, la cinétique de dissolution, la déshydratation n'est pas totale. Le film, plus poreux, peut croître en épaisseur. Deux flux d'eau sont en mesure de s'opposer : la déshydratation électro-osmotique du film et son hydratation osmotique (diffusion du solvant depuis l'électrolyte) ; c'est leur contribution relative qui détermine finalement les caractéristiques de la conversion.

La gestion de l'épaisseur des films d'anodisation est délicate. Théoriquement en effet, il faut prendre en compte la quantité d'électricité nécessaire à sa formation, ainsi que la vitesse de sa dissolution. La quantité d'électricité se mesure facilement, à l'aide d'intégrateurs de courant (compteurs d'ampère-heures ou d'ampère-minutes) ; en revanche, on ne dispose d'aucun appareil simple pour évaluer la vitesse de dissolution. Dans la pratique, il faut procéder par étalonnage et gestion (extrêmement) rigoureuse des paramètres de travail.

Le traitement est réalisé sous densité de courant moyenne constante (quelques A/dm²). Dans ces conditions, le champ électrique varie pendant l'anodisation et il est nécessaire d'augmenter progressivement la tension aux bornes de la cellule (de quelques volts au début, la tension atteint 120 à 150 V en fin de traitement), mais si la valeur du champ électrique est trop intense, le film peut "claquer".

La structure du film d'anodisation dépend des éléments d'alliage du matériau de base. La composition des joints de grains d'un alliage a donc une très grande importance sur son aptitude à l'anodisation.

Coloration-colmatage des films d'anodisation : Les films d'anodisation présentent une structure chimique qui n'est pas sans rappeler celle des supports de certaines colonnes chromatographiques. Pour cette raison ils en possèdent les propriétés générales, et, en particulier, la faculté d'adsorber de nombreux colorants. Cette propriété est mise à profit dans la pratique pour la coloration des films, après anodisation.

L'opération peut se faire de deux manières différentes :

- (i) directement, par immersion des structure anodisées dans une solution aqueuse de colorant organique (après avoir soigneusement rincé les pièces anodisées dans de l'eau désionisée) ;
- (ii) indirectement, par coloration électrolytique. Après avoir été rincées, les pièces sont immergées dans un électrolyte minéral peu conducteur, puis polarisées en cathode. Le cation (coloré) pénètre dans la couche, par électrophorèse (analogie avec les méthodes d'intercalation ionique).

La qualité des couleurs (nuance, intensité, stabilité au cours du temps) dépend de la nature des colorants et de l'alliage. D'une manière générale, la coloration minérale est toujours plus stable qu'une coloration organique (propriété intéressante pour l'industrie du bâtiment). D'autre part, certains éléments d'alliage (de l'aluminium) tendent à "assombrir" les teintes (Cu, silicium).

Pour stabiliser la coloration, il faut procéder à une ultime opération : le colmatage du film. Le principe consiste à "boucher" les

pores par réhydratation du film, dans le but d'engendrer un oxyde d'aluminium monohydraté (stable). Pour cela il faut immerger les pièces colorées dans une eau de très grande pureté. Le colorant est piégé, mais la dureté initiale du film est amoindrie.

Dans de nombreuses applications (aéronautique en particulier) on souhaite que les films d'anodisation soient en mesure de concilier deux qualités antagonistes : une forte épaisseur (50 à 100 μm) et une microdureté élevée (400 HV).

Pour augmenter l'épaisseur, il faut augmenter la quantité d'électricité spécifique et diminuer la température de l'électrolyte (il n'est pas rare que la température des bains soit maintenue en dessous de 0 °C). La microdureté du film est attribuée à l'efficacité de l'électro-osmose, c'est pourquoi on doit opérer sous forte densité de courant (4 A/dm²), afin d'augmenter la valeur moyenne du champ électrique dans la couche de conversion. Mais comme l'augmentation de la densité de courant moyenne s'accompagne de celle de l'effet Joule, il est quelquefois nécessaire d'amplifier à l'extrême la puissance de refroidissement des bains.

Certains alliages, enfin, sont réputés pour la difficulté de leur anodisation (alliages d'aluminium à haute teneur en cuivre par exemple). C'est pour pallier cet inconvénient qu'on a été amené à développer des procédés électrochimiques en courant périodique [17]. Le procédé Durkalu est un de ceux-là. Mis au point en France, il y a moins de dix ans, son principe est fondé sur la superposition d'un courant alternatif (fréquence du secteur) et d'un courant continu, d'amplitude mutuellement adaptée. Le but est de parvenir à trouver un compromis entre les phases consolidation électro-osmotique (dureté du film) et de réhydratation par osmose (augmentation des épaisseurs). Les amplitudes s'ajoutent : l'effet d'électro-osmose est à son maximum au moment de l'alternance positive. Il est minimum dans l'autre cas.

Le procédé est simple de mise en œuvre..., dans quelques cas triviaux, il suffit d'utiliser un générateur de (très) bas de gamme, équipé d'un redresseur monophasé, que l'on débarrasse de ses filtres !

2.2. Les traitements chimiques

Les traitements chimiques que l'on est amené à réaliser dans les opérations de traitement de surface sont fondés sur le principe du développement de réactions d'oxydo-réduction à l'interface métallique. Le matériau joue un rôle essentiel, selon qu'on exploite le caractère cathodique (dépôts métalliques), ou anodique des réactions (usinage chimique, conversions, ...).

2.2.1. Traitements chimiques à caractère cathodique [18]

Ils sont mis en œuvre dans l'élaboration de dépôts métalliques, à travers deux variantes distinctes : les dépôts chimiques et les dépôts par déplacement.

Dépôts par déplacement

Ils ont de multiples applications industrielles :

(i) dans la "métallisation par déplacement" : d'une part à titre temporaire, afin de servir d'interface lubrifiante (déformation à froid - tréfilage - sur certaines nuances d'acier inoxydable), d'autre part, servir de base d'accrochage à des traitements de finition sur acier doux ("métallisation par déplacement" de nickel, avant "émaillage électrophorétique") ;

(ii) comme "promoteur d'adhérence" avant traitement électrolytique : le nickelage ou le chromage électrolytiques sont difficiles à réaliser sur des alliages légers (aluminium et surtout magnésium) : les dépôts sont dépourvus d'adhérence. Pour pallier l'inconvénient, il faut exécuter au préalable un "zingage par déplacement" selon les modalités suivantes : après décapage, l'éprouvette est immergée dans un électrolyte, constitué à partir d'un mélange de cyanure de zinc, de cyanure de sodium et de soude

(quelques secondes, à la température ambiante). Immédiatement après, le dépôt est dissous dans une solution d'acide nitrique suffisamment concentrée (400 mL/L par rapport à la solution commerciale), éventuellement additionnée de fluorure de sodium si l'alliage contient du silicium. Selon le cahier des charges on doit, ou non, renouveler l'opération avant de pratiquer le traitement final (nickelage ou chromage électrolytiques). On a peu d'informations sur les raisons théoriques d'un tel traitement, mais on peut avancer l'hypothèse que des atomes de zinc seraient amenés à jouer un rôle de modérateur rédox sur l'interface, au moment du traitement électrolytique. On pense en effet que tout le zinc ne serait pas dissous après la seconde étape ; les atomes "résiduels" pourraient contribuer à "anoblir" (augmenter) le potentiel de l'interface, avant le traitement électrolytique final. Les conséquences bénéfiques du déplacement préalable sont toutefois indiscutables : sans cette opération, les dépôts électrolytiques sont dépourvus d'adhérence (ou ils la perdent progressivement).

Le principe de la "métallisation par déplacement" est fondé sur le développement d'un couplage rédox entre deux couples métalliques. Le substrat (couple $\text{Me}_2/\text{Me}_2^{n+}$) doit présenter un potentiel d'équilibre plus faible que celui du matériau qu'on cherche à "déplacer" ($\text{Me}_1/\text{Me}_1^{n+}$).

Deux formes principales de polarisation peuvent limiter la cinétique :

- La passivation de l'interface, si l'on atteint le produit de solubilité d'un composé engendré lors de la dissolution du substrat.
- La limitation par apport diffusionnel de Me_1^{n+} .

En général, on recommande l'utilisation d'électrolytes issus de sels à anion monovalent, à base de chlorure, de préférence aux sulfates (bivalents, moins solubles). On opère à chaud (les électrolytes de "déplacement" sont le plus souvent employés au voisinage de l'ébullition), sous agitation vigoureuse.

Au contraire des revêtements électrolytiques, les dépôts par déplacement sont poreux et souvent très fins. Leur croissance est assujettie aux conditions de débit d'une pile électrochimique locale. Lorsque l'épaisseur atteint quelques μm , le contact direct entre le substrat et l'électrolyte d'origine se ramène à une série de ponts électrolytiques, shuntés par le couple dépôt-électrolyte. Il devient alors difficile d'assurer la restauration de l'électrolyte au sein des pores. Ainsi, la pile se polarise davantage et cesse finalement de débiter.

Cette situation est intéressante dans certains cas (elle contribue à l'uniformité de l'épaisseur du dépôt). Elle peut aussi être source d'inconvénients dans certains autres (fragilité du revêtement, s'il est peu épais).

Pour augmenter l'épaisseur, on préconise le "déplacement par contact", dont le principe s'apparente à celui de la protection cathodique à caractère sacrificiel. En pratique, il faut tout d'abord coupler le substrat (Me_2) avec un tiers métal, plus électro-négatif (Me_3), puis immerger l'ensemble dans un électrolyte constitué à partir d'un sel de Me_1^{n+} .

Deux réactions sont en compétition :

- celle qu'on veut développer : $\text{Me}_2 + \text{Me}_1^{n+} \rightarrow \text{Me}_1 + \text{Me}_2^{n+}$;
- une réaction parasite : $\text{Me}_3 + \text{Me}_1^{n+} \rightarrow \text{Me}_1 + \text{Me}_3^{n+}$.

La réaction parasite contribue à empoisonner l'électrolyte de base (accumulation de Me_3^{n+}), mais son caractère dépolarisant vis-à-vis du substrat favorise en revanche le développement d'un dépôt épais et adhérent (Me_1) ; celui-ci est également fin.

Les déplacements par contact se sont développés dans l'industrie moderne, à travers deux variantes principales : le cuivrage de fils d'acier inoxydable (le fer doux sert d'anode sacrificielle) et l'étamage de l'acier (le zinc est employé comme anode sacrificielle : Me_3).

La **cémentation** est une variante des dépôts par déplacement. Largement développée à l'échelle industrielle, son champ d'application va de la métallurgie extractive des non ferreux (zinc principalement) à l'industrie des TS (épuration sélective des électrolytes).

La cémentation consiste à éliminer les impuretés les plus "nobles" (électropositives), présentes dans un électrolyte, par déplacement direct sur le métal de l'électrolyte de base (cémentation du cuivre ou du nickel, dans un électrolyte de sulfate de zinc concentré, à l'aide d'une poudre de zinc). L'optimisation de la procédure fait intervenir plusieurs facteurs : le pH et la composition de l'électrolyte de base ; la forme physique du ciment (poudre, billes, paillettes métalliques...).

La cinétique est souvent du premier ordre apparent par rapport au temps. Elle est limitée par l'apport diffusif des ions à cémenter. Les conditions d'optimisation consistent non seulement à optimiser la valeur du coefficient de transfert de masse, mais aussi à choisir la taille moyenne d'une poudre par exemple, afin de limiter les pertes de matière première dans les rejets fatals.

L'hydrodynamique possède un caractère essentiel dans la rentabilité des procédés. C'est donc sur cet aspect du problème qu'ont porté les efforts d'amélioration des procédés de cémentation au cours de ces dix dernières années. Parmi les plus récents, il faut citer le procédé "Actimag".

La procédé "Actimag" consiste à utiliser une électrode dispersée, à caractère magnétique (billes de fer) préalablement recouverte de zinc, pour servir de base de cémentation [19]. En cours de service, l'électrolyte à purifier circule à travers le lit de billes, dans un réacteur électromagnétique à flux pulsé. Sous l'effet conjugué de la réaction de cémentation et du champ électromagnétique pulsé, des chocs sont transmis aux billes. L'énergie cinétique contribue d'une part à améliorer la valeur du coefficient moyen de transfert de masse de la charge métallique, d'autre part au détachement du ciment, au moment où celui-ci atteint une taille critique de quelques dizaines de μm .

Si le pH de l'électrolyte est optimisé, la réaction de cémentation peut-être assortie à la décharge d'hydrogène qui sature le ciment. Celui-ci se détache et se rassemble dans une partie haute du réacteur, sous la forme d'une pulpe, facile à éliminer, lors d'une décantation ultérieure.

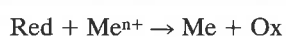
Le revêtement de zinc des billes de fer est consommé au fur et à mesure de la cémentation. On peut le "recharger" par électrolyse. La recharge doit être faite dans des conditions particulièrement soignées, afin d'élaborer un revêtement de zinc le moins poreux possible. Plus la porosité est élevée, moins la durée de vie moyenne des billes d'acier est longue et plus forts sont les risques de pollution du bain par le fer.

La technique se développe peu à peu dans l'industrie des TS, en particulier pour la cémentation d'impuretés majeures dans les électrolytes de zingage les plus modernes (électrolytes "acides" ou les codépôts à base de zinc).

Une dernière application des dépôts par déplacement se situe en marge des traitements de surface. Elle concerne la récupération de l'argent dans les solutions de fixateur utilisées en radiographie médicale. C'est l'un des procédés parmi les plus anciens et triviaux que l'on connaisse. En dépit des innombrables tentatives faites pour élaborer des "machines d'électrolyse" sophistiquées, c'est souvent à la "paille de fer" que l'on fait encore appel pour cémenter l'argent dissous à l'état d'un complexe anionique dans les électrolytes à base de thiosulfate. Si la mise en application est en effet des plus triviales, le rendement des opérations laisse à désirer. D'autre part, il est nécessaire de traiter les effluents après élimination de l'argent et cémentation au fer.

Les dépôts chimiques [20]

Au contraire des dépôts par déplacement, les dépôts chimiques peuvent être élaborés sans limite théorique d'épaisseur. Le couplage oxydo-réducteur mis en œuvre est de la forme :



Red et Ox sont les composants rédox conjugués d'un réactif soluble et Me^{n+} , le cation du métal à déposer. Dans ces conditions, le substrat joue le rôle d'électrode ; le dépôt est dit "autocatalytique".

Les "réducteurs" qu'il convient d'employer dans les électrolytes de dépôt chimique, présentent un potentiel rédox standard faible. Si le réactif est en quantité suffisante (ou si sa composition est convenablement restaurée en cours de travail), la réaction n'est pas limitée dans le temps : le dépôt se développe de façon uniforme ; son épaisseur croît à vitesse constante.

Il existe de nombreuses applications industrielles des dépôts chimiques. La plupart concernent l'élaboration de revêtements à base de nickel. Quelques-unes servent à l'argenture, le cuivrage et la dorure ou enfin (plus rares) à des revêtements de palladium et de cobalt. D'une manière générale, les dépôts "autocatalytiques" sont réputés pour la finesse de leur cristallisation et la faiblesse de leur porosité.

La composition de l'électrolyte de base dépend de la nature du revêtement à élaborer. Dans le cas du nickel, on utilise un sel de base (sulfate de nickel hydraté en général) auquel on associe un "réducteur" approprié (hypophosphite HPO_2^- ou borohydrure BH_4^- , mais aussi dérivé de l'hydrazine N_2H_5^+ ou diméthylaminoborane Me_2NHBH_3).

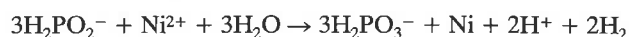
La cinétique de dépôt varie selon les électrolytes, leur température et surtout leur pH. Les vitesses de dépôts sont moins élevées qu'en électrolyse traditionnelle (comprises entre 0,1 et 0,3 $\mu\text{m}/\text{min}$). En revanche, le pouvoir de répartition est bien meilleur (peu ou pas d'effet de pointe, homogénéité des épaisseurs).

L'inconvénient majeur des électrolytes "autocatalytiques" est leur instabilité naturelle. La réaction qui engendre le dépôt est susceptible de se déclencher sur n'importe quel type d'interface à caractère métallique (ou organique, si le matériau a été blessé par exemple) ; d'autre part, elle est capable de "s'emballer" si l'électrolyte est mal filtré (décomposition spontanée, consécutive à la présence de colloïdes).

Afin de stabiliser les bains, on utilise de plus en plus le principe des cuves métalliques polarisées (acier inoxydable ou titane), préalablement passivées. Dans ces conditions, il faut parvenir à maintenir le potentiel électrochimique de l'interface cuve-électrolyte à une valeur supérieure à celle de l'équilibre Ni/Ni^{2+} : on empêche ainsi (ou on limite) le développement de la réaction cathodique et par conséquent celui du dépôt.

Dans la pratique, les conditions de polarisation sont fixées de façon à placer le matériau des cuves dans un domaine de transpassivité (dégagement d'oxygène). Les chlorures sont à proscrire. D'autre part, il faut veiller à la disposition des cathodes, de manière à homogénéiser la distribution des lignes de courant sur la structure à protéger (on travaille souvent à densité de courant constante). On peut enfin ajouter des "poisons catalytiques" aux électrolytes. Il s'agit de composés à base de plomb, cadmium, germanium, indium..., réputés pour leur très forte surtension de décharge d'hydrogène. On explique ainsi leur action : ils inhibent la première étape du processus de revêtement, qui correspond toujours à un intense dégagement d'hydrogène.

Les réactions de base du nickelage chimique sont généralement mal connues et les bilans stoechiométriques, variables selon les auteurs. Ainsi, la réaction de base du procédé Kanigen (Katalitic Nickel Generation) s'écrirait :



L'expérience démontre néanmoins que du phosphore s'incorpore au revêtement (fraction pondérale de l'ordre de 10 %).

Dans le cas des électrolytes à base de bore, cet élément s'incorpore au dépôt dans un rapport pondéral qui dépend du pH (variable entre 5 et 7 % pour les électrolytes alcalins ; entre 1 et 3 % pour les acides).

Les dépôts chimiques de nickel sont réputés pour leur ductilité, leur résistance à l'abrasion et au frottement.

Faciles de mise en œuvre, on peut également élaborer des composites (incorporation de poudres lubrifiantes - Téflon -, de matières colorantes ou de particules abrasives).

2.2.2. Traitements chimiques à caractère anodique

Leur principe s'apparente aux phénomènes de corrosion électrochimique. Comme dans le cas des traitements électrolytiques, on est amené à en distinguer deux formes principales : les dissolutions chimiques (usinage, polissage et/ou brillantage chimique des métaux et alliages métalliques) et les conversions chimiques (phosphatation, chromatisation, colorations et patines).

2.2.2.1. Les traitements de dissolution chimique

Il s'agit de procédés d'enlèvement de métal dans lesquels on utilise le pouvoir corrosif de l'électrolyte de base. Celui-ci peut posséder un caractère acide, basique ou neutre, selon les matériaux à traiter.

Le champ d'application est varié. Il concerne principalement l'industrie aéronautique (usinage chimique de cellules d'avions, engins, moteurs), l'électricité et l'électronique (gravure chimique des contacts électriques, circuits imprimés) et enfin la mécanique de précision (engrenages, feuilles minces, grilles diverses).

Pour la suite, nous nous intéresserons successivement à l'usinage et à la gravure chimique des métaux.

L'usinage chimique des métaux [12]

Opération peu coûteuse et d'entretien simple, la méthode a des avantages (aptitude à usiner de façon homogène des matériaux de dureté différente), mais également des inconvénients (l'usinage chimique reproduit les défauts géométriques du substrat et ne permet (généralement) pas l'amélioration de l'état de surface initial). D'autre part, il est délicat, voire difficile, d'usiner des soudures par voie chimique ; dans de nombreux cas, l'opération se traduit par une fragilisation du substrat (titane ou aciers spéciaux par exemple).

Les matériaux usinables par voie chimique sont les alliages d'aluminium et de titane, les aciers (doux et inoxydables), les bases nickel (Inconel, Hastelloy), les bases cobalt et des métaux divers, parmi lesquels le tungstène, le tantale et le cuivre.

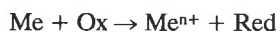
Chacun d'entre-eux occupe une place différente dans l'échelle des potentiels électrochimiques standards. Leurs réactifs sont donc différents. Les uns sont acides (aciers inoxydables, titane), d'autres sont neutres (cuivre) ou alcalins (alliages d'aluminium, cuivre).

Le principe de la méthode consiste à réaliser un couplage corrosion entre le métal (Me) et le réactif (Ox).

Une réaction d'oxydation affecte le substrat et une réduction, le réactif :



Le bilan global s'écrit :



Meⁿ⁺ et Red sont les sous-produits d'usinage.

La cinétique est généralement gouvernée par la réduction cathodique (vitesse d'attaque du réactif). Pour éviter les polarisations de transport, on travaille à chaud (pratiquement 100 °C pour les alliages d'aluminium), avec des électrolytes concentrés et sous agitation vigoureuse. Dans ces conditions, la vitesse de dissolution varie avec la nature du réactif. Les vitesses les plus élevées sont obtenues avec les acides (une centaine de µm/min pour les aciers inoxydables, usinés à l'aide d'un mélange d'acide HCl, HNO₃, H₃PO₄ ; ce qui représente une densité de courant de corrosion de l'ordre 500 A/dm² !). Les plus faibles, le sont à partir des réactifs alcalins (25 µm/min pour l'aluminium, usiné dans la soude caustique ; soit une densité de courant de corrosion de l'ordre de 125 A/dm²).

Il existe trois techniques de mise en œuvre : l'usinage intégral, l'usinage décroissant et l'usinage partiel. Les deux premières sont employées sur le cuivre et l'aluminium. La dernière l'est surtout sur aluminium.

L'usinage intégral se pratique sur des pièces nues. L'usinage partiel se pratique sur des pièces "éparignées", c'est-à-dire préalablement

revêtues à l'aide d'une laque imperméable (masque). Le masque est déposé sur la pièce, puis il est "gravé" et polymérisé (durci) avant traitement. Les parties non masquées du matériau métallique sont gravées à leur tour, par attaque chimique ; après rinçage et séchage, on élimine le masque (sur les parties en saillie) par dissolution dans un solvant approprié (démasquage).

L'usinage décroissant se pratique en particulier sur des pièces d'aviation (voilure). On commence par progressivement immerger la pièce à partir d'un mouvement uniforme, ou par paliers successifs. Lorsque l'immersion est totale, on inverse le mouvement : l'émersion commence alors et l'on procède en continu ou par paliers. Les durées d'immersions successives sont calculées en fonction des épaisseurs à enlever, et par conséquent de la vitesse de corrosion. Si la vitesse de corrosion est (sensiblement) constante, le temps de séjour moyen dans l'électrolyte, de chaque partie de pièce ainsi traitée, est directement proportionnel à l'épaisseur enlevée. Il est donc indispensable de contrôler (et de piloter le cas échéant) les paramètres physico-chimiques de l'électrolyte.

La gravure chimique des métaux

C'est une méthode industrielle également très répandue. Elle se prête aux fabrications en série dans les secteurs les plus divers : étiquetage, cartonnage pour articles de luxe ; cylindre d'impression en acier (imprimerie) ; découpage chimique ou gravure des circuits imprimés, ...

L'industrie des circuits imprimés est probablement la plus concernée par cette application. Le choix des réactifs est large ; il n'a pas cessé d'évoluer au cours du temps (problèmes liés aux contraintes d'environnement).

Il y a une vingtaine d'années, on utilisait le "perchlorure de fer" : réactif à base de chlorure ferrique et d'acide chlorhydrique, puis le mélange sulfo-chromique.

Les vitesses d'attaque étaient élevées (de l'ordre de 10 à 20 µm/min) en raison de l'importance des densités de courant du couplage corrosion entre le métal (Cu) et le réactif (2 à 4 A/dm²).

Le perchlorure de fer est l'un des meilleurs réactifs à usage industriel. En effet, à température constante, la vitesse de gravure du fer présente un maximum en fonction de la concentration en Fe³⁺, ce qui facilite les conditions d'exploitation de l'électrolyte.

Le mélange sulfochromique présente également des avantages, parmi lesquels celui de son entretien et de la restauration de son capital ionique. Les sous-produits de corrosion sont des cations : Fe³⁺ et Cr³⁺, faciles à éliminer par voie chimique (chromatographie ionique) ou électrochimique (couplage électrolyse-électrodialyse par exemple).

Les qualités de la gravure sont liées à la régularité du profil d'attaque. Ce point de vue plaide de nouveau en faveur des électrolytes à base de perchlorure de fer, progressivement abandonnés cependant au bénéfice d'un réactif alcalin moins polluant : sulfate de cuivre (cuivrique) en solution ammoniacale.

La réaction de couplage s'écrit :



Elle résulte de la réduction du cuivre bivalent en cuivre monovalent et de l'oxydation du métal en Cu⁺, stable sous la forme d'un complexe ammoniacal.

Au cours du vieillissement, le bain se charge en cuivre monovalent. Lorsqu'il est épuisé (contrôle densitométrique), il suffit d'insuffler de l'air pour éliminer l'ammoniac (NH₃), libérer Cu⁺ de son complexe et le réoxyder en Cu²⁺. Par la suite, l'excès de cuivre sera récupéré par électrolyse. Le bain est rechargé en ammoniaque, l'électrolyte est recyclé.

2.2.2.2. Les traitements de conversion [21]

Ce sont des traitements chimiques à caractère anodique. On les utilise pour la décontamination des métaux (aciers inoxydables, dans l'industrie nucléaire), pour la décoration (patines) et surtout dans les opérations de phosphatation.

La phosphatation se pratique en particulier sur les aciers, à condition qu'ils ne soient pas passivables (les nuances à caractère inoxydable, contenant plus de 5 % de Cr sont donc exclues). Deux domaines d'application se trouvent concernés par cette forme de TS : la lubrification avant déformation à froid et la préparation avant peinture ; dans ce dernier cas, on peut pratiquer une phosphatation cristalline (industrie automobile), ou une phosphatation amorphe (industrie ménagère).

Le principe de la phosphatation consiste à conjuguer l'action d'un couplage corrosion et la précipitation d'un phosphate métallique.

Les composants de base sont l'acide phosphorique dilué, un phosphate métallique, un "accélérateur" (généralement un nitrite NO_2^-) et un sel de nickel.

Le couplage initial est réalisé entre le réactif de base (acide phosphorique, environ à $\text{pH} = 3$ à l'ambiante) et le métal. De l'hydrogène se dégage puis, sous l'effet progressif de l'augmentation de pH , un dépôt de FeHPO_4 s'amorce à l'interface. Le dépôt est poreux. Le dégagement d'hydrogène cesse rapidement, sans toutefois que ni l'abaissement local de pH , ni la corrosion ne cessent de progresser (rôle des nitrites).

Le nickel est un catalyseur de germination (0,5 à 1 g/l en Ni^{2+}). Par déplacement sur l'acier, cet élément joue le rôle de régulateur et contribue à homogénéiser la densité de germination.

Les phosphates métalliques sont à base de manganèse (Mn^{2+}) pour la déformation à froid, et de zinc (Zn^{2+}) pour la préparation avant peinture. Dans le premier cas, les épaisseurs sont élevées (10 à 20 μm), alors qu'elles ne sont que de 1 à 5 μm dans le second. D'un strict point de vue pratique, on préfère substituer la notion "poids de couche" à celle d'épaisseur (1 à 3 g/m^2 pour la phosphatation au zinc, 10 à 30 g/m^2 pour la phosphatation au manganèse) ; ceci permet d'évaluer la porosité moyenne et s'explique par le fait que le dépôt de phosphate s'accompagne de la dissolution du substrat et de la formation de boues (à base de phosphate ferrique). Le rendement de phosphatation n'est donc pas unitaire (80 % du fer dissous se retrouvent dans les boues).

2.3. Les autres formes d'applications

L'électrochimie présente d'autres formes d'applications dans le secteur du traitement et de la protection des surfaces métalliques : d'une part dans le cadre de la préparation ou de la restauration des interfaces, d'autre part dans celui de la protection anticorrosion (protections cathodique ou anodique, par courant imposé).

2.3.1. Les préparations et les restaurations de surface

Le décapage est l'une des méthodes de préparation parmi les plus connues. L'objectif est d'assainir l'interface et de préparer le matériau à des traitements ultérieurs (mécaniques et/ou chimiques, ou électrolytiques).

Le décapage ne se pratique que si l'interface est polluée par une gangue épaisse ; lorsque la pollution ne présente qu'un caractère superficiel, on ne procède qu'à un simple "avivage". L'opération est banale ; elle se ramène à la dissolution d'un hydroxyde superficiel (engendré à l'occasion d'un dégraissage alcalin par exemple) et ne fera pas l'objet d'un commentaire particulier dans le cadre de cet article.

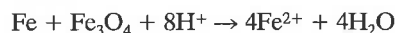
Le décapage des métaux est probablement l'une des opérations de traitement de surface parmi les plus pratiquées, mais aussi les plus mal connues dans l'industrie mécanique, que l'on présente généralement comme un résultat de la dissolution de gangues superficielles (les "calamines" dans le cas des aciers). La dissolution est pratiquée dans une liqueur de décapage (acide ou basique selon les métaux), sous deux formes possibles : le décapage chimique et le décapage électrolytique.

Les mécanismes mis en jeu sont complexes et le choix du réactif doit être adapté à la nature physico-chimique des gangues interfaciales. Dans le cas des aciers, le matériau de base a généralement subi un traitement thermique préalable, dont la nature (caractère

oxydant ou réducteur) détermine celle du polluant (mélange d'oxyde(s) dans le premier cas ; de carbures ou de nitrures dans le second).

Phénoménologiquement très proches, les principes respectifs des décapages chimique et électrolytique sont intéressants à analyser.

Ainsi, le *décapage chimique* d'un acier doux est une opération qui met en jeu le développement d'une réaction électrochimique entre les calamines (épaisseur typique : une dizaine de micromètres, principalement constituées de magnétite) et le fer. Cette étape débute par la percolation de l'acide à travers le réseau des calamines. Elle se poursuit par un couplage oxydo-réducteur entre la magnétite (matériau conducteur de structure type spinelle, formule proche de celle de Fe_3O_4) et le fer. La conséquence est de désacidifier l'électrolyte de percolation, au sein des calamines :



Pendant que le générateur débite, la concentration locale en Fe^{2+} augmente ; d'autre part, une compétition se manifeste entre l'apport des protons (diffusion) et leur consommation.

Si la température est trop faible, un sel de fer peut précipiter à l'interface métal-calamines : le décapage se ralentit (probable difficulté de pénétration du proton dans le réseau cristallin du sel hydraté). Lorsque le proton finit par atteindre l'interface métallique, il corrode le métal de base et engendre un brutal dégagement d'hydrogène. Celui-ci provoque à son tour l'éclatement de la gangue.

D'un point de vue pratique, il est connu que l'acide sulfurique présente un moins bon pouvoir de décapage que l'acide chlorhydrique. L'explication tient dans la différence des solubilités : les sulfates sont moins solubles que les chlorures.

Après l'éclatement de la gangue, il faut (en général, mais pas toujours) s'efforcer d'éviter la dissolution du métal de base afin de limiter le sur-décapage. Pour cela, on ajoute des "inhibiteurs" de corrosion dans les électrolytes. Ces composés sont d'origine organique. Ils possèdent une structure colloïdale et peuvent s'adsorber au métal de base ; en conférant à celui-ci des propriétés superficielles hydrophobes, ils contribuent à ralentir sa cinétique de dissolution.

Le *décapage électrolytique* se pratique généralement sur les aciers à caractère inoxydable, en milieux sulfurique, neutre ou bien alcalin. La méthode est très empirique et sa théorie fait encore l'objet de nombreuses polémiques. La technique semble en voie de disparition, dans la mesure où la plupart des exploitants déclarent envisager à en abandonner l'usage (le surcoût énergétique de l'électrolyse ne compenserait pas le gain de productivité).

D'une façon générale, le principe consiste à alterner les fonctions anodique et cathodique sur une même éprouvette. L'objectif est triple. D'une part, on s'efforce d'activer la pénétration électrophorétique de la gangue par le proton (le champ électrique est intense au sein de la gangue, mais pour qu'il soit convenablement orienté, il faut polariser le métal en cathode) ; d'autre part, on cherche à réduire les calamines en FeO (le plus soluble de tous les oxydes en milieu acide) ; enfin, on favorise l'éclatement de la gangue par le dégagement gazeux (hydrogène et oxygène) à l'interface métallique.

Outre le fer, les (principaux) sous-produits de décapage sont le nickel et le chrome ; ce dernier se trouve généralement présent sous sa forme hexavalente, ce qui contribue à pénaliser davantage le développement du procédé (contrainte environnementale).

La *restauration électrolytique* a fait l'objet d'une médiatisation récente de la part d'EDF (élimination des gangues minérales sur des superstructures métalliques portées par des bateaux coulés en mer). En réalité le procédé n'est pas récent, mais en dehors de "l'imprégnation électrolytique", il n'a plus beaucoup d'applications industrielles (l'imprégnation électrolytique consiste à incorporer des ions dans une structure poreuse par voie électrophorétique ; les techniques d'intercalation ionique en sont l'une des variantes).

Les gangues dont il est question sont des agglomérats minéraux, à base de calcium et de sodium, de chlorures et de carbonates. Pour les détruire, il suffit théoriquement d'éliminer l'un des ions de l'édifice. Comme ces ions sont mobiles, on peut les déplacer par électrophorèse. Si la pièce est polarisée en cathode, le sens du champ tend

à extraire les anions de la gangue (en particulier les chlorures) et à déstabiliser l'édifice minéral. Le matériau métallique est alors mis à nu, mais le dégagement d'hydrogène auquel il est soumis présente toutefois le risque de le fragiliser.

2.3.2. Les protections électrolytiques

Les protections électrolytiques représentent le dernier aspect des applications que nous souhaitons décrire dans le cadre de cet article.

Placées à la lisière des traitements de surface, on les exploite dans de nombreux secteurs de l'industrie traditionnelle, sous deux formes différentes : la protection cathodique et la protection anodique.

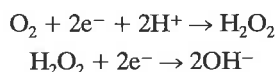
La *protection anodique* est la moins répandue. On la met surtout en œuvre dans le domaine des dépôts chimiques autocatalytiques, afin de protéger les infrastructures métalliques du dépôt de nickel par exemple (les cuves sont en acier inoxydable classique ou en titane).

Le principe consiste à polariser la cuve métallique dans un domaine de potentiel propice à la passivation de l'acier ou du titane et à la corrosion simultanée du nickel. Pour cela, il est d'une part nécessaire de disposer localement des cathodes de très petite dimension et, d'autre part, de régler la tension aux bornes en fonction de la nature du matériau que l'on veut protéger, afin de se placer au pied de la zone anodique de transpassivité.

La *protection cathodique* des infrastructures métalliques est très pratiquée en revanche (pipe-lines, cuves enterrées pour le stockage des gaz liquéfiés, coques de bateaux, portes d'écluses, etc.) [22].

Au contraire de la protection anodique, la méthode s'applique sur tous les substrats métalliques et consiste schématiquement à utiliser ceux-ci comme des électrodes sur lesquelles on réduit l'oxygène dissous par voie électrolytique.

L'oxygène dissous est à l'origine de la plupart des corrosions aqueuses. Il est électro-actif et se réduit en eau oxygénée, puis en ion hydroxyle OH^- :



D'un point de vue théorique, il suffit de se placer au potentiel de la deuxième vague de réduction pour consommer le réactif et éviter la corrosion du métal.

C'est ce que l'on fait, en pratique, après avoir pris soin de polariser le métal à des valeurs de potentiel appropriées. On utilise pour cela des anodes inattaquables (contre-électrodes de titane platiné ou de titane recouvert d'oxyde de ruthénium) et l'on impose une différence de potentiel continu aux bornes de l'ensemble. Si la cathode est de grande longueur (ou de grande surface), on doit s'assurer que la protection reste localement efficace ; il est nécessaire de parvenir à contrôler les valeurs locales du potentiel cathodique par rapport à une série d'électrodes de comparaison régulièrement espacées (Cu immergé dans du sulfate de cuivre, ou bien électrode d'argent immergée dans l'eau de mer).

Le contrôle du potentiel cathodique alourdit la procédure, mais elle sécurise l'exploitant ; notamment si le métal que l'on souhaite protéger est déjà peint (coque de bateau par exemple). Dans ces conditions, il faut éviter le risque de sur-protection, susceptible d'induire des décollements rédhitoires. L'un de ces risques consiste à mal choisir la zone géométrique d'implantation de la cathode et à la placer dans une zone à risque, favorable une amplification exagérée du dégagement d'hydrogène : par exemple, face à une zone en saillie, siège des densités de courant les plus élevées. Le décollement de la peinture peut se produire sous l'effet conjugué de l'alcalinisation locale et du dégagement d'hydrogène.

3. Nature et aspects électrochimiques des différents procédés

La qualité d'un traitement de surface dépend souvent du procédé choisi pour son élaboration. L'exemple typique est celui de la phosphatation des carrosseries automobiles.

Pour des raisons d'économie d'énergie, les électrolytes récents sont conçus pour une exploitation à basse température (40 °C au lieu de 90 °C), mais le choix de leur procédé d'application détermine la structure cristalline du revêtement protecteur : au trempé (immersion des carrosseries dans une cuve d'électrolyte), on favorise la germination bidimensionnelle et le développement de cristaux de phosphophyllite en forme de pavé (formule générale $\text{Zn}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$). Par pulvérisation (passage des carrosseries dans un tunnel d'aspersion), on favorise au contraire la germination tridimensionnelle ; les cristaux se développent sous la forme d'aiguilles d'hopéite ($\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$). Les propriétés des revêtements sont différentes, tant en terme de protection anticorrosion (l'hopéite se dissout plus facilement que la phosphophyllite dans un environnement alcalin), qu'en termes d'aptitude à l'emboutissage, au soudage, ou à l'accrochage des peintures.

D'une façon schématique, on convient de distinguer trois procédés principaux : les traitements à "l'attache", en vrac et en continu.

3.1. Les traitements à "l'attache"

Probablement les plus connus, ils consistent à disposer les épreuves sur un porteur métallique (montage), par accrochage (picots ou de pinces), ou bien par simple appui (barrettes), puis à immerger l'ensemble dans un réacteur électrochimique (la cuve d'électrolyse).

Sans pour autant faire l'objet d'une norme, les réacteurs industriels présentent toutefois des dimensions quasiment standardisées. Les capacités des "standards" les plus classiques sont 600, 1 200 et 2 400 litres. Certaines installations peuvent cependant avoir des capacités largement supérieures : des installations de chromage "dur", de nickelage chimique ou bien de décapage peuvent par exemple atteindre 30 à 90 m³.

De nombreux problèmes technologiques se posent dans ces conditions, parmi lesquels l'homogénéité de la distribution du champ électrique dans les réacteurs d'électrolyse.

L'homogénéité de la distribution du champ électrique au sein des électrolytes induit la valeur des densités de courant locales de travail (donc celle des épaisseurs et des propriétés locales d'un revêtement électrolytique) ; le phénomène est d'autant plus amplifié que le dépôt est épais (chromage ou électroformage). On définit trois formes principales de distribution du champ électrique dans une cuve d'électrolyse : primaire, secondaire et tertiaire.

La distribution primaire ne prend pas en compte l'aspect électrochimique du problème. Le réacteur est considéré comme un conducteur ohmique homogène. On peut accéder à son réseau d'équipotentielles à l'aide de méthodes analogiques simples (papier conducteur, cuves rhéologiques). Ces méthodes ne sont qu'approximatives mais, d'un point de vue technique, elles sont suffisantes pour réaliser "l'anodage" ou le "cathodage" de pièces de formes tourmentées, lorsque celles-ci doivent être traitées aux cotes. Le principe consiste à modifier la répartition du champ électrique local en conjuguant l'utilisation d'anodes annexes (ou de cathodes, utilisées en "voleur" de courant) et de "caches", qu'il faut convenablement implanter, dans les zones de moindre densité de courant (pour les anodes) et au voisinage des zones en saillie (pour les caches).

Les distributions secondaire et tertiaire (efficaces) tiennent respectivement compte de la polarisation des électrodes, de la conductibilité locale de l'électrolyte et du rendement faradique. Enfin, l'hydrodynamique peut contribuer à modifier les composi-

tions locales : l'électrolyte perd son homogénéité et des réactions annexes peuvent se développer ; celles-ci perturbent la distribution secondaire et/ou la distribution tertiaire du potentiel, à l'interface électrode-solution. La modélisation est difficile dans ces conditions, tant d'un point de vue théorique que pratique (choix de la méthode de calcul, difficulté dans la précision des réelles conditions aux limites). Les outils disponibles sont peu nombreux et les logiciels manquent (encore) cruellement de convivialité.

3.2. Traitements en "vrac"

Les traitements en "vrac", plus connus sous l'appellation de traitement "au tonneau", sont utilisés depuis plus de cent ans. Ils concernent principalement les pièces métalliques de petit format (épingles, vis, écrous...) et conviennent parfaitement aux formes les plus tourmentées (ce qui n'est pas le cas des traitements à "l'attache").

L'outil de base est le réacteur : un tonneau horizontal en rotation, de forme (généralement) hexagonale et dans lequel on place une charge de pièces métalliques (entre 1 kg et 1 tonne, selon les modèles). Cette forme de réacteur est la version industrielle la plus triviale des électrodes dispersées (voire pulsante et percolante dans certains cas). En effet, les parois (isolantes) des tonneaux sont percées d'orifices et un contact tournant permet de polariser la charge métallique pendant la rotation. Lorsque le tonneau est immergé, l'électrolyse se développe et le renouvellement de l'électrolyte est assuré.

Les traitements en vrac présentent de nombreux avantages. Du fait de la rotation de la charge, la distribution moyenne des densités de courant locale est homogène (les dépôts ont une épaisseur sensiblement constante, même sur des pièces de forme tourmentée). Les chocs sont favorables à l'homogénéisation locale de l'électrolyte (anfractuosités, trous borgnes, ...). D'autre part, contribuant à diminuer l'épaisseur des couches de diffusion, ils engendrent la brillance et la compacité des dépôts.

Cette forme de traitement présente néanmoins deux inconvénients majeurs. Le premier concerne la possible situation de dépolarisation transitoire de certaines pièces pendant la rotation du tonneau ; deux situations peuvent se présenter dans ces conditions : la pièce se passive ou bien elle se comporte comme une électrode bipolaire (placée entre la charge cathodique et les anodes). Dans les deux cas, le dépôt sera dépourvu d'adhérence. C'est pour cette raison, qu'on ne pratique pas le chromage au tonneau.

Le second inconvénient est d'origine technique : en dépit du nombre, de la taille et de la disposition des orifices, on ne parvient pas à s'affranchir de la chute ohmique, consécutive à la contribution des parois de l'infrastructure des tonneaux, qui contribuent à augmenter (dans une large mesure) la résistance équivalente du réacteur. Il est donc nécessaire d'augmenter la tension aux bornes si l'on veut travailler sous des intensités suffisantes. La chute ohmique se traduit par un effet Joule quelquefois rédhibitoire.

3.3. Les traitements en continu

Les traitements en continu sont le fleuron des traitements de surface modernes. On les met en pratique sous trois formes différentes : les traitements en ligne, hors cuve et aux jets ; on les exploite tant sous des basses que sous des hautes densités de courant.

Les *traitements en ligne* sont appliqués sur des bandes minces, des tôles et des fils, dans des installations de faible ou de très forte capacité d'accueil.

Les plus fortes capacités d'accueil sont celles de la sidérurgie (élaboration des tôles pré-revêtues pour l'industrie automobile). On y réalise des dépôts protecteurs d'étain, de chrome, de zinc, et/

ou des codépôts "d'alliage" (zinc-fer, zinc-nickel, zinc-cobalt, ...). Les lignes sont conçues pour procéder à toutes les formes de revêtement (simple ou double face, zinc pur ou zinc "allié"). Les tôles sont préalablement assemblées par soudage. Elles se présentent sous la forme d'un ruban, qui défile en continu, à travers plusieurs réacteurs placés en série (6 à 8 cellules élémentaires). Les densités de courant de travail sont importantes (100 à 200 A/dm²) et l'épaisseur moyenne du revêtement est de l'ordre de 10 µm. Si l'on se souvient que l'ordre de grandeur d'une vitesse de dépôt (métaux divalents, rendement faradique unitaire) est de 0,2 µm.min⁻¹/(A.dm²), on déduit facilement la valeur du temps de séjour moyen dans chaque cellule : 2 à 3 secondes environ.

Les traitements en ligne sont également exploités dans des installations de faible capacité d'accueil (petites et moyennes industries). Par exemple, sur des feuillards de quelques centimètres de largeur (traitements sélectifs de nickelage, dorure, argenture de connecteurs) ou sur des fils.

Dans ce dernier cas, on parvient ainsi à élaborer des revêtements techniques sur des fils utilisés comme électrodes inattaquables dans des machines d'électro-érosion. Le marché est actuellement très porteur et le produit, à haute valeur ajoutée. On procède en deux temps : tout d'abord, on procède à deux dépôts électrolytiques successifs (zinc, puis cuivre), sur un fil de quelques centaines de µm d'épaisseur ; ensuite, on réalise un traitement thermique d'alliation (Zn + Cu → laiton). La composition des électrolytes, ainsi que la valeur des densités de courant de travail déterminent la structure cristalline des deux revêtements. Leur choix doit être judicieux, car la qualité de l'alliation (composition et homogénéité de l'alliage) dépend de la structure.

Les *traitements hors cuve* consistent à procéder à un traitement électrolytique sélectif, à l'aide d'une cellule de petite dimension, convenablement appliquée et solidaire de la pièce à traiter. L'électrolyte est prélevé dans une réserve, soit en circuit ouvert, soit en recyclage.

L'industrie nucléaire est à l'origine des applications les plus modernes : nickelage de rechargement interne des tubes d'Inconel (générateurs de vapeur), ou bien polissage électrolytique des boîtes à eau. Dans ce dernier exemple, le matériau de base est une nuance austénitique d'acier inoxydable. Le réacteur est une ventouse de faible capacité (environ 1 litre), munie d'une cathode-grille dont l'aire utile est d'environ 1 dm² (voir plus haut, pour la description du système) ; les densités de courant de travail sont de l'ordre de 120 A/dm².

L'industrie automobile, ainsi que l'aéronautique ont contribué au développement des traitements hors cuve : d'une part, dans le cadre de la rénovation des traitements "au tampon", d'autre part, dans celui des traitements localisés [23,24].

Les traitements "au tampon" consistent à exécuter une électrolyse locale, à l'aide d'une contre-électrode portable, munie d'une bonnette en tissu constamment imbibée d'électrolyte. La technologie est rustique. Elle consiste finalement à "badigeonner" une pièce métallique, convenablement polarisée par rapport à la contre-électrode. Le maniement de l'outil est délicat et les spécialistes, peu nombreux, sont fort prisés. Il s'agit d'un procédé de chantier, que l'on utilise aussi bien dans les recharges électrolytiques (nickelage, mais surtout chromage sur acier), que dans la restauration des dégâts d'oxydation anodique (sur alliages d'aluminium).

Les traitements localisés consistent à adapter une cellule d'électrolyse aux pièces à traiter. La cellule est alimentée sous un fort débit d'électrolyte, dans le but de réduire l'épaisseur de la couche hydrodynamique. On parvient ainsi à minimiser la polarisation de diffusion et à augmenter la valeur des densités de courant limites. D'autre part, si à l'aide d'une épargne isolante (résine organique), on masque les zones qui ne doivent pas être concernées par le traitement électrolytique, on peut effectuer des traitements sélectifs sur une série de pièces d'un même berceau, comme le ferait une machine-outil multipostes. Ces installations sont de plus en plus nombreuses. Elles sont utilisées pour le chromage, le nickelage et des traitements de démétallisation sélective.

Les *traitements au jet* sont principalement développés dans le cadre des traitements anodiques (phosphatation ou usinage chimique par exemple). Dans les applications en usinage chimique, on optimise la distribution de jets multiples (émergés ou immergés). On parvient ainsi à limiter l'épaisseur (moyenne) de la couche hydrodynamique et à favoriser l'établissement d'une turbulence, propice à la dépoliarisation de la couche de diffusion. Pour éviter des ondes stationnaires de surgravure, il faut conjuguer la distribution des flux d'aspersion et le déplacement (latéral ou horizontal) des pièces.

Parmi les technologies les plus récentes en la matière, il faut citer celle du jet stationnaire. Connue des analystes (polarographie sous jet continu), la méthode a été revue et adaptée aux dépôts continus et localisés (nickel ou cuivre sur feuillard défilant en continu). Le principe consiste à pratiquer l'électrolyse à partir d'une goutte d'électrolyte, placée entre un tube (anode creuse) et un feuillard cathodique. La goutte s'apparente à un jet, de sorte que les lignes de courant sont régulières et convergentes. Si l'électrolyte est convenablement choisi, les densités de courant peuvent atteindre des valeurs considérables (on indique qu'elles dépassent parfois 300 A/dm² dans des électrolytes de nickelage, à base de sulfamate). L'inconvénient majeur se trouve du côté anodique : les densités de courant élevées n'autorisent pas l'utilisation d'anodes solubles, mais elles favorisent en revanche la formation de percomposés. Le bain s'acidifie et se déstabilise ; ceci est préjudiciable pour la structure cristalline du revêtement.

4. Conclusion

Cet article avait pour but de décrire quelques-unes des principales applications de l'électrochimie dans le traitement de surface des matériaux à caractère métallique. Nous avons cherché à montrer qu'elles sont nombreuses et variées.

D'un point de vue industriel, la discipline des TS se trouve en pleine mutation, sur le plan des techniques comme sur celui des technologies. Les enjeux sont de taille. Economiques bien sûr, mais également techniques : améliorer la qualité des protections (anticorrosion), augmenter la productivité (électrolyses grande vitesse, courants pulsés...), intégrer les traitements de surface dans les chaînes de production (la "machine outil des TS")... On peut donc penser que les électrochimistes pourraient avoir un rôle à jouer dans un tel cadre : ils sont suffisamment armés en effet pour contribuer au développement de la qualité des procédés et à leur compétitivité économique.

Les solutions envisageables sont nombreuses. La difficulté majeure est de savoir les adapter aux contraintes d'exploitation. Ceci suppose une souplesse d'adaptation et une vue suffisamment large des problèmes posés, tant pour les électrochimistes que pour leurs partenaires !

II. Traitement des effluents par voie électrochimique

1. Introduction

Le point de départ de l'antipollution en France remonte à 1964, année du décret de création des Agences Financières de Bassin. Depuis, de nombreux efforts ont été entrepris dans l'ensemble des secteurs industriels et en particulier dans tous ceux qui, de près ou de loin, concernent la chimie. D'une manière générale, ils ont débouché sur deux voies principales : la prévention et la guérison.

L'objet de cet article est de montrer que l'électrochimie est souvent mise en œuvre dans les procédés industriels d'antipollution

et qu'elle le sera sans doute davantage avec l'avènement des "technologies propres".

2. Traitements des déchets par voie électrochimique

Toute production (ou transformation) d'origine chimique s'accompagne d'une émission de rejets. Certains d'entre eux présentent un caractère "obligatoire" (sous-produits de procédés) ; d'autres, au contraire, sont "accidentels" (fortuits ou systématiques). Dans les deux cas, ils pénalisent l'exploitant, tant par la diminution des rendements (matière et énergie) que par le surcoût occasionné par l'obligation qui lui est faite de traiter les déchets qu'ils engendrent (contrainte environnementale).

Le "traitement des déchets" peut être résolu de plusieurs façons, selon qu'on cherche à les détruire (aspect curatif du problème) ou à les recycler (aspect préventif).

Si l'opération est conduite en phase aqueuse (ce qui est vrai dans neuf cas sur dix), on constate que l'électrochimie est souvent mise à contribution. Nous illustrerons ces propos à l'aide d'exemples appropriés, en insistant toutefois sur les aspects préventifs : là où l'avenir des "technologies propres" semble le plus prometteur.

2.1. La destruction des effluents

Après leur installation en France, les Agences de Bassin ont été amenées à préciser les normes en matière de rejets industriels. D'autre part et à leur initiative, une enquête nationale a été menée dans le but d'identifier les principales sources de pollution d'origine industrielle : la palme revenait à l'industrie chimique en général et à celle des traitements de surface en particulier, qui se trouvaient ainsi placées, bien malgré elles, sous les projecteurs de l'actualité... et dans la ligne de mire des pouvoirs publics.

Entre 1965 et 1972 ont ainsi été implantées un grand nombre de "stations d'épuration". Celles-ci étaient théoriquement conçues pour neutraliser les acides et les bases ; réduire les oxydants (parmi lesquels le chrome hexavalent) ; limiter la DCO (demande chimique en oxygène) ou la DBO (demande biologique en oxygène) par oxydation des espèces concernées ; enfin, précipiter les métaux lourds sous forme de boues.

Les stations d'épuration de la première génération n'ont pas donné les résultats escomptés. Elles étaient disproportionnées, mal exploitées et onéreuses, en fonctionnement comme en maintenance.

Pour cette raison, les pouvoirs publics ont été amenés à rectifier leur point de vue initial : plutôt que de "tout envoyer" à la station d'épuration, il s'est avéré préférable de traiter le problème à sa source et de privilégier les procédés de destruction sélective.

C'est dans ce contexte qu'ont été mis en place la plupart des procédés de destruction par voie électrochimiques actuellement exploités.

De tels procédés ne sont rentables que s'ils sont suffisamment rapides en termes de vitesse de traitement. Pour cela, deux conditions sont théoriquement nécessaires : densités de courant élevées (généralement supérieures à 5 A/dm²), rendement faradique unitaire.

Ces conditions sont rarement réunies dans la pratique, car les effluents sont généralement dilués. On sait néanmoins pallier la difficulté par l'augmentation de la surface spécifique des électrodes (électrodes poreuses, dispersées, volumiques...) et la mise en œuvre d'énergie mécanique supplémentaire (circulation forcée de l'électrolyte, agitation de l'électrode...).

C'est sur ces bases simples que sont fondés les principes d'utilisation des réacteurs électrochimiques décrits par la suite. Deux formes de procédés de destruction d'effluents divers seront successivement examinées : les procédés d'oxydation et de réduction.

2.1.1. Destruction des effluents par oxydation électrochimique

L'oxydation électrochimique d'un effluent à caractère électrolytique peut être réalisée par voie directe ou indirecte.

Oxydations directes

(i) Destruction des cyanures concentrés (métallurgie, traitements de surface)

La technique, déjà ancienne, reste encore largement utilisée à l'échelle industrielle. L'électrolyte est généralement concentré (plusieurs g/l en cyanure libre) et, selon son origine, il peut être à base de cyanure simple ou bien associé à des complexes métalliques (plus difficiles à détruire).

Le principe consiste à oxyder directement les cyanures en cyanates (ces derniers s'hydrolysent par la suite en carbonates et ammonium). L'opération se fait en milieu alcalin (excès de soude libre par rapport aux cyanures totaux), sur des électrodes inattaquables (anodes en carbone ou en acier, selon les circonstances).

La cellule d'électrolyse se compose de plaques planes et parallèles, distantes de quelques millimètres. L'électrolyte est en circulation forcée et les densités de courant sont de l'ordre de quelques A/dm². Dans ces conditions, le rendement faradique demeure unitaire jusqu'à des niveaux de concentration de l'ordre de 500 mg/l en cyanure libre. Sous 1 A/dm², la vitesse de destruction est de 0,5 g/h en cyanure libre (environ 1 g/h en NaCN) [25].

(ii) Destruction des effluents dilués

Le traitement électrolytique d'un effluent dilué nécessite l'utilisation de grandes surfaces d'électrodes. Une cellule originale a été mise au point dans cet esprit, vers les années 1975 ; son principe a été emprunté à celui des générateurs zinc-air à électrode dispersée et rechargeable [26].

Il s'agit d'un réacteur cylindrique, muni d'un séparateur d'électrodes et d'une structure conductrice dans l'un de ses compartiments (compartiment anodique en l'occurrence). Les électrodes sont des matériaux composites, faits à partir de particules organiques (sphères creuses de quelques millimètres de diamètre), métallisées sur leur surface externe. Ainsi, la masse volumique de l'électrode dispersée est faible (voisine de celle de l'eau) ; l'énergie de circulation l'est également.

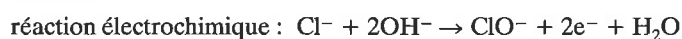
Les applications sont de tous ordres. Parmi elles : l'oxydation d'effluents de poudreries, de raffineries...

Oxydations indirectes

Les normes en vigueur fixent à 0,1 mg/l la concentration maximale admissible en CN⁻ dans les rejets. L'électrolyse directe n'est pas envisageable dans ces conditions ; c'est pourquoi, on a été amené à mettre au point des procédés électrolytiques d'oxydation indirecte.

Le principe consiste à générer un composé capable de réagir sur l'effluent dilué.

Dans le cas des cyanures, on génère l'anion ClO⁻ (hypochlorite), par oxydation directe des chlorures (Cl⁻) en milieu neutre ou alcalin :



Les cyanates sont difficiles à réduire, de sorte qu'il est inutile d'utiliser un séparateur d'électrodes.

Le procédé est appliqué dans de nombreux ateliers de traitements de surface [25]. Son principe a été étendu aux générateurs de chloration : pour les eaux de refroidissement [27], les eaux de piscine ou l'assainissement des plages (dans ce cas, le réacteur est embarqué) [28].

Tant en raison de ses propriétés organoleptiques que corrosives, on cherche à remplacer l'hypochlorite par des ions lourds, tels que Cu²⁺ et Ag⁺, dans un bon nombre d'opérations d'assainissement de fluides divers (eaux de piscine et autres fluides assujettis à la prolifération bactérienne). Dans certains cas, on préconise l'utilisation de générateurs électrochimiques à anodes solubles. De taille restreinte, ils doivent fonctionner dans des conditions très strictes pour ce qui concerne les eaux de piscine (limitation de la concentration en ions lourds) [29] et dans des conditions beaucoup plus lâches, lorsqu'il s'agit par exemple d'inhiber la prolifération d'algues sur des circuits d'eau de refroidissement, en bord de mer [30].

2.1.2. Destruction des effluents par réduction électrochimique

Les contraintes d'exploitation sont identiques aux précédentes. Deux domaines d'application sont évocables : la réduction (directe ou indirecte) et la démétallisation des effluents.

Réductions directe et indirecte

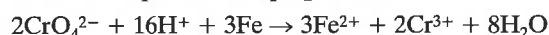
La panoplie des réacteurs électrochimiques à réduction directe est riche ; en particulier dans le cadre de la destruction directe d'effluents à base de chrome hexavalent.

Le principe consiste à réduire Cr^{VI} en chrome trivalent, puis à précipiter, floculer et décanter les boues de Cr(OH)₃.

Les réacteurs électrochimiques les plus triviaux [25] ne permettent pas de respecter les normes visées (0,1 mg/L en Cr^{VI}). Dans ces réacteurs, en effet, la réduction électrochimique du chrome hexavalent n'est pas irréversible ; elle s'accompagne d'une réaction inverse (oxydation du chrome trivalent) qui finit par induire l'existence d'un équilibre de distributions des concentrations en Cr^{VI} et Cr^{III} dans l'effluent [31].

Pour modifier le rapport des concentrations d'équilibre, on est amené, soit à interposer des séparateurs (sélectifs ou non) entre les électrodes, soit à utiliser des réacteurs à réduction indirecte.

Le principe de ces réacteurs est fondé sur le développement d'un couplage oxydo-réducteur entre un matériau métallique (billes d'acier en général) et Cr^{VI}. Il s'apparente aux procédés de cémentation chimique et le couplage s'écrit :



La réaction est quantitative en présence d'un excès de réactif (billes d'acier), mais elle contribue à augmenter la teneur en métaux lourds dans les effluents et par conséquent le volume des boues dans la station d'épuration.

Une installation originale a été récemment implantée dans une société de la région de Besançon (spécialisée dans l'électrozingage) [32]. Il s'agit d'un réacteur à billes d'acier, maintenu sous une agitation induite à partir d'un champ électromagnétique pulsé (procédé Actimag).

Démétallisations

Le principe des réacteurs à cathode volumique a été étendu à la démétallisation des effluents (traitements de surface, photographie...).

Ceux-ci sont généralement optimisés et disposent d'une grande surface cathodique, ainsi que des éléments nécessaires pour augmenter la valeur moyenne des coefficients de transfert de masse sur la cathode.

C'est ainsi qu'ont été développés des réacteurs munis de séparateurs (généralement sélectifs) et de cathode diverses : en mousse métallique, pour traiter les rinçages après décapage du cuivre (procédé Rétec) [33] ; à grilles, pour le traitement des effluents de bains de fixation photographique [34] ; enfin, poreuse, percolante et pulsée (réacteur E3P), pour la plupart des effluents métallifères) [35].

2.2. Le recyclage des effluents par voie électrochimique

Lorsqu'on examine plus précisément la structure technique d'une boucle de production industrielle, on constate souvent que les rejets s'accompagnent d'une autre forme de dégénérescence : la dilution progressive des effluents.

L'industrie des traitements de surface peut fournir de nombreux exemples dans ce domaine. En particulier dans les opérations de rinçage, placées entre deux séquences successives.

Si l'opération de base n'induit pas de rejets fatals, les bains de rinçages ne représentent en somme qu'une image diluée de l'effluent amont. Pour limiter les effluents de l'atelier, il suffit de concentrer l'effluent de rinçage, puis de le recycler. En revanche, si l'opération de base induit des déchets fatals, il faudra opérer en deux temps : séparer le déchet du reste de l'effluent, puis concentrer avant recyclage.

La séparation peut-être réalisée par des procédés de dialyse ou d'électrodialyse, dans lesquels des matériaux membranaires, les membranes échangeuses d'ions, jouent un rôle déterminant. Nous décrirons tout d'abord le matériau, avant d'en illustrer l'emploi à l'aide de quelques exemples d'applications industrielles.

2.2.1. Les membranes échangeuses d'ions

Les membranes échangeuses d'ions (MEI) sont des matériaux organiques artificiels, qui se présentent sous la forme de feuilles souples et renforcées, de quelques dixièmes de millimètres d'épaisseur lorsqu'elles sont sèches. Le matériau proprement dit est généralement constitué d'une enduction de copolymère, peu ou pas réticulé et ionisable.

L'ionisation résulte d'une hydrolyse. Elle s'accompagne d'un gonflement qui confère au matériau des propriétés acides, lorsqu'on a affaire à des membranes échangeuses de cations (MEC), ou basiques, pour les membranes échangeuses d'anions (MEA). La nature chimique des sites ionisables (principalement aminés pour les MEA, sulfonés ou carboxylés pour les MEC) leur confère, d'autre part, des propriétés d'échangeurs "forts" ou "faibles" par rapport aux électrolytes avec lesquels ils seront mis en contact.

Les propriétés physico-chimiques des MEI sont mieux connues depuis les travaux de Grot (Du Pont de Nemours), à l'origine du développement spectaculaire des plus connues d'entre elles : les MEC "Nafion", formées à partir d'un squelette perfluorocarboné sur lequel sont greffées des fonctions sulfonées [36]. Leur homologue MEA n'est proposée que depuis peu de temps à l'échelle industrielle (Morgane). Il s'agit d'un polymère perfluoré, sur lequel on pratique un greffage par peroxydation radiochimique [37].

D'autres membranes sont utilisées dans l'industrie (Sélémin, Néospta, Ionac...). Leur comportement électrochimique, sans être identique aux précédentes, est (au moins) qualitativement comparable, tant sous champ électrique, que hors champ électrique imposé.

Sous champ électrique, le comportement d'une MEI s'apparente à celui d'une "diode à ions". La conduction est assurée par la migration sélective des contre-ions au sein du matériau (électrodialyse) et s'accompagne d'un mouvement d'eau associé (électro-osmose), dont on attribue l'existence à la couronne de solvation des contre-ions (anions pour les MEA, cations pour les MEC).

La migration s'effectue à travers le réseau d'eau d'hydratation des sites ionisables (eau de "gonflement"). Selon la nature du matériau, les sites pourraient se regrouper sous la forme de canaux cylindriques grossiers, dont la partie interne serait occupée par l'eau d'hydratation, ou bien adopter une structure globulaire (de type "micellaire inversée"), formée par un réseau de "clusters" hydratés et pontés par de fins canaux (également hydratés) [38].

A l'évidence, la sélectivité des MEI dépendrait ainsi du diamètre des canaux hydratés. Et l'on comprend que les membranes "clustérisées" soient en mesure de présenter une (bien) meilleure sélectivité que les autres.

Sous champ électrique imposé, la sélectivité se traduit en termes de "nombre de transport" apparent du contre-ion. Il s'agit d'une grandeur qui représente en somme le rendement de migration d'une espèce ionique donnée. Plus le nombre de transport des contre-ions est grand (voisin de l'unité), meilleure est la sélectivité de la membrane.

Hors champ électrique, le défaut de sélectivité s'accompagne d'une diffusion intempestive des électrolytes à travers le matériau (dialyse), éventuellement assortie à un mouvement d'eau qui résulte d'une compétition entre la diffusion du solvant pur (osmose) et l'hydratation des ions de dialyse.

Le phénomène, généralement considéré comme rédhibitoire, présente un intérêt particulier dans le cas des membranes échangeuses d'anions, placées au contact d'un mélange d'électrolytes forts. Si le mélange se compose d'un sel et d'un acide, certaines formes de MEA peuvent se révéler quasiment imperméables au sel, mais présenter en revanche une perméabilité importante à l'égard des acides (faibles ou forts). Le phénomène résulte d'une "fuite H⁺", qui accompagne la diffusion de l'anion à travers l'édifice [39].

2.2.2. Exemples d'application

La sélectivité des membranes échangeuses d'ions est mise à profit dans les procédés d'électrodialyse. La "fuite H⁺" des MEA l'est dans les procédés de séparation par dialyse acide.

Dialyse acide

C'est est un procédé de séparation sélective, qui s'accompagne de la dilution de l'acide que l'on cherche à récupérer. Pour recycler celui-ci, il est (souvent) nécessaire de le concentrer au préalable.

Le principe de la dialyse acide consiste à faire circuler l'effluent pollué dans l'un des deux compartiments d'une cellule élémentaire, munie d'une MEA comme séparateur. La cellule peut comporter plusieurs centaines de cellules élémentaires, assemblées dans des structures de type filtre-pressé, horizontales ou verticales. La vitesse de traitement dépend de la nature des MEA, de la surface installée, ainsi que de la différence des concentrations de part et d'autre du séparateur. Typiquement, l'ordre de grandeur se situe aux alentours de 2 moles.h⁻¹/m² (cas des acides minéraux).

En France, les premières applications datent des années 78. Elles ont été mises en œuvre dans le cadre des activités du CEA (Commissariat à l'Énergie Atomique) et portent sur la récupération d'effluents à base d'acide nitrique [40].

D'autres applications sont maintenant développées à l'échelle industrielle : la récupération de l'acide sulfurique dans un mélange à base de sulfate de fer (industrie du pigment) ou bien de sulfate d'aluminium (électrolyte d'anodisation) ; la récupération des acides de décapage d'aciers inoxydables (acides nitrique et fluorhydrique) ; ou enfin, la récupération de la soude [41].

Électrodialyse

L'électrodialyse est un procédé de concentration d'effluents à caractère électrolytique. Son principe consiste à associer en alternance deux cellules élémentaires : une cellule de déminéralisation, dans laquelle circule l'effluent à traiter et une cellule de concentration, dans laquelle circule l'effluent traité.

Ces cellules, formées à partir d'un empilement alterné de MEA et de MEC, présentent une faible épaisseur (généralement inférieure au millimètre). Elles sont montées en série électrique, mais en parallèle hydraulique. Elles sont alimentées sous une tension continue (quelques centaines de volts), dont la valeur est

réglée en fonction de la densité de courant de travail admissible sur les membranes (le plus souvent inférieure à 1 A/dm²). L'intensité totale débitée est rarement supérieure à 1 ampère.

Les applications les plus citées (qui sont aussi les plus anciennes) concernent le "dessalement" de l'eau mer (ou plutôt son adoucissement). En dépit d'une littérature abondante, consacrée pour l'essentiel à des études théoriques ou à des travaux de laboratoire, on s'aperçoit que, dans notre pays, il n'y a finalement pas beaucoup d'installations connues (ou tout au moins décrites), spécifiquement dédiées au traitement des effluents.

L'exemple classique est celui de chez Legrand, à Limoges. Il se rapporte à un effluent de rinçage alcalin (cyanuré), placé après argenture et traité par ED [42].

2.3. La régénération des effluents par voie électrochimique

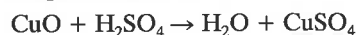
Si le principe de la destruction d'un effluent est satisfaisant d'un point de vue environnemental, il se révèle en revanche aberrant en termes d'économie de matière et d'énergie. En effet, il faut non seulement restaurer le capital des matières premières détruites, mais également celui des réactifs.

C'est à ce titre que les techniques de l'électrochimie moderne présentent à nos yeux un intérêt évident. Bien souvent, l'eau et de l'énergie électrique suffisent pour régénérer un effluent chargé de déchets fatals. Selon les cas, on pourra procéder par électrolyse directe, ou bien par couplage EED (électrolyse-électrodialyse).

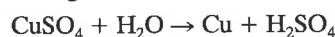
Électrolyse directe

Le cas le plus connu est celui de la régénération des liqueurs de décapage du cuivre.

L'opération de décapage se ramène à une réaction acide-base :



La régénération consiste à réaliser la réaction suivante :



résultat de la conjugaison entre

- la réduction cathodique : $\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Cu}$
- et l'oxydation du solvant : $\text{H}_2\text{O} \rightarrow 1/2\text{O}_2 + 2e^- + 2\text{H}^+$

Ce type de traitement est largement développé dans l'ensemble des secteurs de l'hydrometallurgie. On le met en œuvre dans des réacteurs simples (cuves parallélipipédiques, électrodes planes et parallèles). Le cuivre métallique est recyclé (son coût à la tonne dépasse celui de l'argent) ; le dépôt est fait sous rendement faradique unitaire tant que l'électrolyte est suffisamment concentré (typiquement 5 à 6 g/L en Cu^{2+}). L'énergie consommée est faible (< 10 kWh/kg Cu) et la vitesse de traitement élevée (environ 1 kg/h pour 1 000 A dépensés). L'intérêt du procédé réside dans l'exploitation simultanée du décapage et de la cellule de régénération. La méthode permet ainsi de maintenir le bain de décapage dans un état quasi stationnaire de composition. Pendant la production, son indice d'agressivité (IA = vitesse de décapage) peut demeurer sensiblement constant.

Procédés d'EED

Ils ont été introduits, en France, au milieu des années 70. Les premiers brevets sont d'origine américaine (Lancy) et datent de 1973 [43]. Le laboratoire d'électrochimie du CNAM a été précurseur en la matière [44, 45].

Les procédés d'EED sont séduisants dans leur principe. Théoriquement, ils permettent en effet d'associer les résultats du transfert irréversible des ions dans les MEI et les réactions aux élec-

trodes. Les membranes peuvent ainsi jouer un double rôle : interdire le contact direct entre une électrode et un électrolyte électroactif (susceptible de se détruire); favoriser la récupération d'un effluent concentré. Trois exemples d'application seront successivement évoqués :

(i) Régénération de l'acide chlorhydrique dans les électrolytes de décapage des aciers doux

Le procédé porte le nom de "Séprac" (système d'épuration de l'acide chlorhydrique). Son principe consiste à associer deux MEI dans un même réacteur électrochimique. Une MEC, côté anodique et une MEA, côté cathodique. L'anolyte (entre anode inattaquable et MEA) est conditionné par de l'acide sulfurique ; les compartiments médian et cathodique le sont par la liqueur de décapage.

Sous champ électrique imposé, la composition de l'anolyte ne varie pas, car la vitesse d'acidification (consécutive à la réaction anodique de dégagement d'oxygène) équilibre la vitesse de désacidification (migration du proton dans la MEC). Le catholyte subit une déminéralisation progressive : d'une part, l'hydrogène se décharge seul dans un premier temps (désacidification jusqu'à pH voisin de 2), puis avec un dépôt de fer dans une deuxième temps ; d'autre part, les chlorures migrent à travers la MEA. Enfin, le compartiment médian s'enrichit constamment en HCl. Globalement, tout se passe comme si :



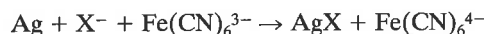
Plusieurs cellules pilotes ont été installées (4 kA/cellule) ; leur rendement faradique de déferrage était de l'ordre de 35 à 40 % et l'énergie consommée, légèrement supérieure à 20 kWh/kg Fe extrait (composition type de bains : Fe=120 g/l, HCl=80 g/l).

Ces cellules ne tournent plus et le procédé est dans le domaine public. L'échec n'est pas d'origine technique ; ce qui a permis à l'auteur de vérifier le principe connu, selon lequel une idée n'est bonne que si elle ne vient ni trop tard... ni trop tôt.

(ii) Régénération d'un effluent de blanchiment

Contrairement au précédent, le procédé décrit par la suite est de taille réduite, mais concerne un produit à (très) haute valeur ajoutée (ferricyanure de potassium). D'autre part, il n'a jamais fait l'objet d'aucune publication (confidentialité décennale).

Le ferricyanure de potassium est utilisé dans l'industrie photographique, dans l'une des phases de traitement des pellicules cinématographiques. Mélangé à une solution d'halogénure de potassium (KX), il sert d'agent de corrosion douce à certains grains d'argent métallique, noyés dans la gélatine. La réaction s'écrit :



L'halogénure d'argent demeure dans la pellicule (il sera solubilisé ultérieurement), mais l'effluent s'enrichit en ferrocyanure (diminution de la cinétique de blanchiment), c'est pourquoi l'exploitant a été amené à régénérer ce dernier par couplage EED.

La cellule est à deux compartiments, séparés par une MEC. Elle est équipée d'une anode inattaquable, maintenue sous faible densité de courant. Dans ces conditions, l'halogénure est électrochimiquement stable et le rendement faradique d'oxydation du ferrocyanure en ferricyanure unitaire. Le potassium migre à travers la membrane; le catholyte s'enrichit en potasse (effluent "perdu").

Pour maintenir le bain de blanchiment dans un état stationnaire de composition, il suffit de le recharger en KX. L'opération se pratique avec une pompe doseuse, réglée sur la quantité d'électricité dépensée.

L'intensité débitée est de quelques ampères et la tension aux bornes, de l'ordre de 3 volts. Le rendement matière de la régénération est pratiquement unitaire (à condition de traiter simultanément les eaux de rinçage).

(iii) Régénération d'un effluent chromique

Le chromage électrolytique est largement employé dans l'industrie des traitements de surface. Le chrome est coûteux (12 kF/t de CrO₃) et réputé pour sa toxicité, c'est pourquoi, dès 1976, nous avons été amené à mettre au point un procédé de régénération du Cr^{VI} par EED, à partir d'un effluent de rinçage chromique.

Ce procédé a été testé pendant plusieurs mois sur un pilote industriel (site de la Polymécanique, une filiale de Motobécane). Globalement, il s'agissait d'introduire l'effluent de rinçage dans le catholyte d'une cellule à deux compartiments, séparés par une MEA. Sous l'effet conjugué du champ électrique et des réactions aux électrodes, on parvient à inhiber la réduction du chrome hexavalent (anionique), qui migre dans la MEA. Il s'accumule dans l'anolyte à l'état d'acide chromique, forme sous laquelle on pratique le chromage. Les rendements de migration sont de l'ordre de 40 % et l'énergie nécessaire, de l'ordre de 20 kWh/kg de CrO₃ récupéré.

L'intérêt économique du système est évident quand on compare les coûts de fonctionnement de la cellule avec ceux qui résultent de l'achat du produit de base (restauration des bains) et du traitement des effluents. Dans l'ensemble le procédé s'est révélé efficace, sans pour autant prendre l'essor attendu.

3. Conclusions

L'objet de cet article était de montrer que l'électrochimie reste une discipline vivante et qu'elle s'intègre parfaitement dans le concept des "technologies propres".

Pour que l'effort d'intégration ait une chance de réussite, il est toutefois nécessaire que les électrochimistes fassent l'effort de "franchir le Rubicon" : analyser les problèmes sous leur vraie dimension industrielle et proposer des solutions qui soient adaptées à la préoccupation (et aux moyens) des exploitants.

Bibliographie

- [1] J. Amblard ; G. Maurin ; R. Wiart, Electro-cristallisation ; aspects fondamentaux, *Techniques de l'Ingénieur* ; D-906.
- [2] B. Nguyen ; E. Chainet, L'électrolyse en courant pulsé, *L'Actualité Chimique* ; 3^e trim. 1990.
- [3] Plating Chemicals for optimum brightness and leveling, Documentation technique (1990), Raschig AG (Ludwigshafen).
- [4] Recueil des communications des journées du chrome dur, Collection de l'AFTS (Association Française des Traitements de surface ; 5, rue Le Bua 75020).
- [5] J.C. Catonné ; C. Verrel, Peinture par électrophorèse : principe, perspectives, Journées d'études industrielles, Versailles, mai 1981, Comité Français d'Electrothermie.
- [6] S.A. Watson ; L. Vintrou, L'électroformage : un outil de production, *Moules et modèles*, n° 40, 3^e trim. 1974.
- [7] Documentation technique (1990), Metclad ; Lannemezan.
- [8] Documentation technique (1988), Syndicat de l'Emailage, 16, av. Hoche, 75008 Paris.
- [9] S. Chronberg, Les possibilités de l'électrophorèse pour le façonnage des produits céramiques, *Industrie céramique*, n° 718, juin 1978.
- [10] H. Van der Poorten, Caractérisation de l'électrodéposition et des électro-dépôts de pâtes céramiques, *Silicates industriels*, n° 9, sept. 1981.
- [11] A.E. de Barr ; D.A. Olivier, L'usage électrochimique (traduit par J.Deilles), Eyrolles Ed., Paris 1971.
- [12] W.J. Mc.G. Tegart, Polissage électrolytique et chimique des métaux (traduit par A. Robillard), Dunod Ed., Paris 1960.
- [13] J.C. Catonné, Le polissage électrolytique des aciers inoxydables, Surmat 90 ; Recueil des conférences, Collection de l'AFTS.
- [14] J.P. Cizel, Traitement de surface par électropolissage à grande vitesse, Interfinish 88 ; Recueil des conférences, Collection de l'AFTS.
- [15] Auteurs collectifs, Manuel des traitements de surface à l'usage des bureaux d'études, Collection du CETIM (Centre d'études techniques des Industries Mécaniques), Senlis.
- [16] C.Brault, Les anodisations des alliages d'aluminium, Colloque AITE 1983 ; Recueil des conférences, Collection de l'AFTS.
- [17] J. Bru, Anodisation dure, Colloque AITE 1983 ; Recueil des conférences, Collection de l'AFTS.
- [18] L. Lacourcelle, Dépôt chimiques, Manuel des Traitements de surface à l'usage des bureaux d'études, Collection du CETIM (Centre d'études techniques des Industries Mécaniques), Senlis.
- [19] Documentation technique Actimag (1990), Extramet ; Annemasse.
- [20] S. Alpérine ; P. Steinmetz, Dépôts chimiques et autocatalytiques des métaux. Traitements de surface et protection contre la corrosion. Ecole d'été, Aussois 1987, Les Ed. de Physique.
- [21] Th.Guégan, Traitements de conversion, Traitements de surface et protection contre la corrosion, Ecole d'été, Aussois 1987, Les Ed. de Physique.
- [22] Guide pratique de la protection cathodique, Collection du CEBELCOR (Centre Belge de la corrosion).
- [23] J.P. Pernoud, La métallisation électrochimique sélective, Surmat 89 ; Recueil des conférences, Collection de l'AFTS.
- [24] D. Prioux, Revêtements métalliques par voie électrolytique ; revêtements localisés au tampon, *Techniques de l'Ingénieur* ; M 1 592.
- [25] J.P. Divin, Destruction électrolytique des cyanures et du chrome hexavalent, Mémoire d'ingénieur CNAM ; Paris 1971.
- [26] R. Rouget, Traitements électrochimiques d'effluents industriels, Actes du colloque technologies propres ; CETIM Senlis (1981).
- [27] Documentation technique (1989), Krebs, Trappes.
- [28] J.M. Fresnel ; M. Fresnel ; E. Dubois, Actes du colloque Mer et littoral; Biarritz 1987.
- [29] T.Paul ; B. Serpaud ; C. Caullet, Traitement des eaux de piscine par un procédé électrochimique, Actes du colloque Electrochimie et environnement ; Gif-sur-Yvette 1991.
- [30] Documentation technique DCAN-Toulon (1990), (direction des constructions de l'arme navale).
- [31] J.C. Catonné ; J. Royon, Electrolytic and Electrolytic Association used as Regeneration Technic in Metal Finishing Industry, Actes du X^e Congrès de l'International Union of Metal Finishing ; Kyoto 1990.
- [32] Documentation technique (1991), Société Rivex ; Ornans.
- [33] Documentation technique (1991), F-Tec St. Genis-Pouilly.
- [34] C.Molina ; G. Lacoste, *Informations Chimie*, 308, 1989.
- [35] G.Valentin ; M. Giro ; J.P. Guerlet ; A. Stork, Un nouveau réacteur électrochimique pour la récupération de l'argent dans les bains de fixation photographique, Actes du colloque Electrochimie et environnement ; Gif-sur-Yvette 1991.
- [36] W.G.F. Grot ; C.E. Munn ; P.N. Walmsley, Perfluorinated Ion Exchange Membrane (XR Membranes), *J. Electrochem. Soc.* ; 119 (1972), 1050.
- [37] T. Cohen ; G. Catton, Nouvelles membranes échangeuses d'ions pour la récupération des acides et des métaux, Actes du colloque Traitement des effluents par les procédés à membranes. Montpellier, 1990.
- [38] T.D. Gierke ; W.Y. Hsu, The Cluster Network Model of Ion Clustering in Perfluorinated Membranes, ACS. Symp. SER. (1982), 180.
- [39] J.C. Catonné, Thèse d'Etat, 1986.
- [40] L. Barnier, Actes du colloque technologies propres ; CETIM Senlis (1981).
- [41] B. Gillery, Application de la dialyse à la récupération et au recyclage des acides et des bases, Actes du colloque Traitement des effluents par les procédés à membranes. Montpellier, 1990.
- [42] Actes du colloque technologies propres ; CETIM Senlis (1981).
- [43] Brevet d'invention n° 73 02946.
- [44] Brevet d'invention n° 74 18478.
- [45] Brevet d'invention n° 75 29044.

INTERFILTRA EUROMEMBRANE



PARIS 6-8 OCTOBRE 1992

HÔTEL-PULLMAN SAINT-JACQUES - PARIS

CONGRÈS et EXPOSITION INTERNATIONALE de la
FILTRATION, des TECHNIQUES SÉPARATIVES, des
TECHNOLOGIES PROPRES,
DES MEMBRANES et des PROCÉDÉS à MEMBRANES

**INTERNATIONAL FILTRATION CONGRESS
AND EXHIBITION, SEPARATION PROCESSES,
CLEAN TECHNOLOGIES,
MEMBRANES AND MEMBRANE TECHNOLOGIES**

a joint event organised by
S.F.F. Société Française de Filtration and
E.S.M.S.T. European Society of Membrane Science and Technology

AVANT-PROPOS

Le générateur électrochimique fut la seule source commode de courant électrique de 1800 à 1870 avant l'invention de la dynamo. Il reste une source coûteuse mais indispensable par l'autonomie qu'il assure au système qu'il alimente.

Imagine-t'on, en effet, de "brancher" son automobile pour la démarrer, et quels succès connaissent la télécommande des téléviseurs, celle de la fermeture des portières des voitures, les radiocassettes portables, le téléphone portable, les appareils de photo automatiques, le camescope et, de plus en plus, les outils portables pourtant gourmands en énergie et exigeants en puissance !

Les principaux types de générateurs en service correspondent aux différents types d'applications. Ce sont :

- Les générateurs boutons qui alimentent les dispositifs électroniques ;
- Les générateurs cylindriques, notamment les piles usuelles, qui alimentent les appareils portables ;
- Les batteries de démarrage ;
- Les batteries industrielles et les générateurs spéciaux ;
- Enfin, les "piles à combustible" constituent une classe à part.

Il nous a paru cependant plus judicieux de présenter les générateurs électrochimiques en fonction de leur importance économique et industrielle d'une part et des couples électrochimiques d'autre part.

Après quelques indications permettant de situer l'importance économique du secteur, nous examinerons successivement les accumulateurs au plomb, puis les accumulateurs alcalins, les piles usuelles puis les générateurs spéciaux. Enfin, nous terminerons par un aperçu sur le développement et les potentialités des piles à combustible. Dans tous les cas, nous mettrons l'accent sur les évolutions industrielles récentes, notamment en France.

A. IMPORTANCE ÉCONOMIQUE

1. Les chiffres d'affaires en France

Le syndicat des piles et accumulateurs, organisme professionnel français, regroupe les générateurs électrochimiques selon trois rubriques :

- 1) Les accumulateurs non alcalins,
- 2) Les accumulateurs alcalins,
- 3) Les piles.

Il est donc naturel de présenter en premier lieu quelques chiffres aimablement fournis par ce syndicat.

En 1989 en France, le volume de production était :

Accumulateurs non alcalins	3 026 MF
Accumulateurs alcalins	1 024 MF
Piles	1 080 MF
Total	5 130 MF

Dans les accumulateurs non alcalins la répartition par usage était :

Démarrage	2 052 MF
Traction	494 MF
Autres	480 MF

Pour les batteries de démarrage ces chiffres correspondent à la fabrication de 4 100 000 batteries de premier équipement et de 6 370 000 batteries de renouvellement soit 10 470 000 batteries de démarrage fabriquées en 1989 en France.

La consommation française pourra s'apprécier en examinant les chiffres d'affaires en exportation et en importation, connus pour certaines rubriques en 1990.

	Importations	Exportations
Accumulateurs de démarrage	920 MF	1 200 MF
Accumulateurs alcalins	293 MF	794 MF
Piles	738 MF	482 MF
	1 951 MF	2 476 MF

Le bilan est donc légèrement favorable à la balance commerciale, mais son montant est assez faible par rapport à la consommation intérieure.

Le marché des accumulateurs étanches est en forte progression. Cela est vrai aussi bien pour les accumulateurs au plomb, qui peuvent être de grande capacité, que pour les accumulateurs alcalins, très demandés pour les applications portables. Le marché des piles représente 500 millions d'éléments grand public vendus en France, de plus en plus sous la marque de centrales d'achat et non sous la marque du fabricant.

Pour les piles, la proportion actuelle : salines 42 %, alcalines 53 %, boutons 5 %, a tendance à évoluer en faveur des piles alcalines.

2. Les constructeurs implantés en France

En France, les principaux constructeurs sont :

La Compagnie Européenne d'Accumulateurs CEAC, producteur d'accumulateurs au plomb, société filiale du groupe Fiat et du groupe Alcatel Alsthom.

La Société des Accumulateurs Fixes et de Traction, SAFT, producteur d'accumulateurs alcalins et de générateurs spéciaux, société filiale du groupe Alcatel Alsthom, en passe d'être incorporée au groupe.

Parmi les producteurs signalons encore Delco Rémy du groupe General Motors qui exporte toute sa production pour le premier équipement des véhicules Opel en Allemagne, la présence de T. S. Batteries, des producteurs allemands Varta et Hoppecke, et de quelques petites sociétés produisant des batteries de démarrage : Huitric, Clément et enfin le groupe agro-alimentaire américain Ralston qui a racheté Ucar aux USA et les usines de Wonder (marques Mazda et Cipel) en France. Outre les produits de ces fabricants, sont également commercialisées en France les marques japonaises (Sanyo, Panasonic, ...), américaines et européennes (Duracell, Philips, Ray-O-Vac, Kodak, etc.).

La CEAC

La situation industrielle et financière est actuellement en pleine évolution. Les sociétés "françaises" deviennent de moins en moins "nationales" et de plus en plus européennes ou internationales. La CEAC, (3 700 personnes, 11 usines) le plus important producteur "français" a vu son chiffre d'affaires passer de 1,2 milliards de francs (GF) en 1986 à 2,6 GF en 1990 grâce à de nombreuses acquisitions qui ont marqué sa volonté d'europanisation : achat de SAEM en 1987, de l'anglais Chloride Traction en 1989, du belge ATSA (marque Tudor) en 1990, de Sonnenschein, fabricant allemand, qui a fait l'objet d'une procédure d'achat en juin 1991. La CEAC est maintenant implantée à Nanterre - Auxerre - Nîmes - Florival (Belgique) - Monza (Italie) pour les batteries de démarrage, à Vierzon pour le plomb étanche, à Lille et à Manchester (GB) pour les batteries industrielles et s'implante en Allemagne.

Pour ses besoins propres, la CEAC possède également une usine de transformation de matières plastiques (capacité 6 600 t/an) à Péronne et depuis peu une usine moderne d'affinerie de plomb inaugurée en décembre 1990 à Pont-Sainte-Maxence (Oise) actuellement capable de traiter 20 000 t/an de plomb récupéré sur d'anciennes batteries, capacité qui devrait encore augmenter dans le futur.

Le coût des batteries dépend beaucoup du prix du plomb, actuellement stabilisé aux environs de 4 F le kg, après une pointe de 7,50 F/kg en mars 1990.

Avant l'entrée de l'Espagne dans la C.E.E., les fabricants de batteries espagnols bénéficiaient d'une situation privilégiée, grâce à des aides à la production du plomb en Espagne, ils pouvaient vendre le kg de batterie entre 7 et 8 F contre 12 à 15 F pour les autres pays de la Communauté Européenne.

Maintenant, c'est la concurrence avec les Pays de l'Est d'une part et avec le Japon d'autre part qui maintient le prix des batteries relativement bas. Le kWh d'énergie stocké reste de loin le plus économique avec les batteries au plomb, au minimum 500 F pour les batteries de démarrage les plus économiques, environ 1 000 F pour les batteries de traction et industrielles. Ce coût passe au minimum à 2 000 F pour les accumulateurs alcalins.

En 1990, le bénéfice consolidé de CEAC atteint 76 MF.

La SAFT

Récemment encore filiale à près de 70 % du groupe Alcatel Alsthom, la SAFT est en passe d'être intégralement incorporée au groupe par rachat des actions.

Son activité concerne les accumulateurs alcalins et les générateurs spéciaux. Une faible part de sa production est vendue au public. En 1985, SAFT a vendu son activité "pile grand public" pour se consacrer principalement aux besoins militaires et professionnels. Elle a cédé en 1989 sa participation minoritaire dans CIPEL.

Comme la CEAC, SAFT est une société en pleine évolution : elle vient d'acquérir la société suédoise NIFE, héritière des travaux de Jungner, ce qui lui ouvre le marché de l'Europe du Nord et de

l'Amérique du Sud où cette société était bien implantée. Elle avait acquis récemment "Batteries Aviation" de Gates et l'Usine de Valdese (Caroline du Nord) de Duracell (piles au lithium).

Son chiffre d'affaires consolidé en 1988 était de 2,6 GF avec un bénéfice de 96,2 MF.

La SAFT maison mère emploie environ 3 800 personnes plus 2 600 dans les filiales étrangères.

Les principales unités industrielles de la SAFT sont situées à Bordeaux - Angoulême - Nersac pour les accumulateurs nickel-cadmium, à Poitiers pour les piles et accumulateurs au lithium, à Romainville pour les générateurs spéciaux.

Les principales installations à l'étranger se situent en Grande Bretagne à Hampton (Saft UK) et Redditch (Alcad), aux USA à Valdosta - Georgie (Ni-Cd) et Cockeysville - Maryland - piles au lithium, à Singapour, à Kyoto (GS-Saft) et au Mexique. L'activité de SAFT à l'étranger représente maintenant les 2/3 de son chiffre d'affaires. Les productions de SAFT en France sont réparties entre *accumulateurs portables*, en très vive augmentation (usines à Nersac et Saint Yrieix), très concurrencées cependant par les fabricants japonais, *accumulateurs industriels* pour lesquels SAFT dispose d'une usine de récupération des batteries usagées, *énergie* qui fabrique le matériel électronique associé à la charge et à l'utilisation des batteries (onduleurs, armoires d'énergie (usines à Tours et Troyes), dispositifs d'éclairage autonome de sécurité,...) et *générateurs de technologies avancées* implantés à Poitiers et Romainville.

Aux USA, SAFT America Inc a enregistré en 1988 une commande record de 26 millions de dollars de piles Li-SO₂ pour les télécommunications de l'armée américaine (722 000 batteries de piles).

Au Japon GS - SAFT, filiale à 50 % de SAFT poursuit son entrée sur le marché de ce pays (CA 4,3 GY (milliards de Yens) en 1988). A Singapour l'activité concerne principalement les accumulateurs nickel-cadmium. L'essai d'implantation d'une usine en Chine populaire a échoué.

SAFT est leader mondial pour les batteries nickel-cadmium industrielles et leader européen pour les générateurs spéciaux.

3. Écologie

Le dernier point économique à souligner concerne les astreintes qui vont peser de plus en plus sur les producteurs vis-à-vis de l'environnement et de la sécurité au travail. Les normes européennes imposent, depuis le 26 mars 1991, 50 µg de plomb par litre d'air au maximum dans les ateliers contre 150 précédemment. Le recyclage des accumulateurs au plomb est déjà effectué à 80 - 85 %, il sera amélioré avec la récupération du plomb et de l'acide.

Les piles grand public contiennent de moins en moins de mercure, 0 % pour certaines (Green Power de Wonder). Les piles à oxyde de mercure sont de moins en moins utilisées pour les appareils auditifs, elles sont toutes récupérées et pour le moment stockées en attendant un procédé économique de retraitement. Le plus gros problème reste celui du cadmium. Cela ne concerne pas les accumulateurs industriels, qui sont recyclés, mais les accumulateurs portables utilisés par le grand public. Il est question de limiter leur usage, et pour cette raison les sociétés concernées sont très actives à rechercher des produits de remplacement pour la masse négative (hydrures métalliques) et pour la petite quantité de cadmium présente dans la masse positive. Cela ne sera pas sans incidence sur le coût de ces générateurs, mais il est ainsi espéré qu'à terme l'environnement sera protégé contre une trop forte pollution par le cadmium. Heureusement, ces accumulateurs étant bien cyclables (plus de 1 000 cycles possibles), ils sont beaucoup moins souvent évacués dans les ordures ménagères.

4. Conclusion

SAFT et CEAC ne sont pas les seuls fabricants de générateurs

électrochimiques en France et d'autres constructeurs mériteraient des indications plus substantielles, mais la place manque actuellement pour leur consacrer une étude approfondie, peut-être ultérieurement dans le cadre d'une enquête sur la situation de l'Électrochimie en Europe.

A tout le moins, ces quelques indications montrent que la France est très active dans le domaine des générateurs électrochimiques, mais l'évolution est claire, l'Hexagone est trop petit : CEAc veut être européen et SAFT, mondial, échelle où les marchés restent significatifs. Ces ambitions imposent des progrès techniques permanents et une part importante du C.A. est consacrée à la recherche (4,7 % pour SAFT) et au développement. Ce sont ces évolutions techniques que nous allons examiner maintenant.

B. ACCUMULATEURS AU PLOMB

Ils représentent en France 60 % du marché des générateurs électrochimiques et, parmi eux, les accumulateurs de démarrage représentent les 2/3 des accumulateurs au plomb. Le projet de

regroupement des industries françaises concernées au sein du groupe Fiat constitue un élément important de l'évolution industrielle du secteur. Les évolutions techniques les plus marquantes sont l'introduction de techniques de coulées continues pour la fabrication des grilles, l'abaissement du taux d'antimoine dans les grilles, l'empâtage automatique permettant d'obtenir des plaques plus minces et donc plus de puissance, le développement du plomb étanche, sans entretien, particulièrement dans l'optique du véhicule électrique, la technologie "Pulsar" et peut-être l'apparition des batteries bipolaires. A cette évolution technique se superpose une évolution de la législation pour diminuer le taux de poussières de plomb dans les ateliers et une meilleure organisation de la récupération des batteries usagées. Mentionnons pour finir l'inauguration fin 1990 d'une usine de retraitement fournissant actuellement 20 000 t/an de plomb soit 30 % environ de la consommation française annuelle pour les batteries. Cette évolution technique est accompagnée d'une évolution des prix, plutôt à la baisse, à cause de la concurrence du Japon et des pays de l'Est, ce qui ne facilite pas les innovations, le consommateur n'étant pas disposé à payer sa batterie plus cher (figure 1).



FIGURE 1. - Évolution des générateurs électrochimiques : 1) pile de Volta ; 2) accumulateur de Planté, modèle 1860 ; 3) accumulateur de Planté, modèle 1868 ; 4) batterie de démarrage, 1990 ; 5) accumulateur nickel-hydrogène haute pression pour satellites, 1990.

(1, 2 et 3 : Musée National des Techniques - CNAM/Paris).

1. Principe et historique

Les premiers accumulateurs au plomb, construits par Gaston Planté à partir de 1859, sont visibles au Musée National des Techniques au CNAM. Ils avaient déjà beaucoup de qualités pour l'époque : construction spiralée, électrolyte au maximum de conductivité (H_2SO_4 6M), séparateur en tissu, charge en parallèle, décharge en série. Ils répondaient à un besoin de puissance, mais pas de stockage d'énergie, car il n'y avait pas à l'époque d'autres générateurs électriques que ceux électrochimiques. L'accumulateur au plomb est remarquable d'abord par sa tension, 2,08 V, bien supérieure à la tension correspondant à la stabilité thermodynamique de l'eau : 1,23 V.

En effet, la tension du couple $\text{PbSO}_4/\text{Pb} + \text{H}_2\text{SO}_4$ (5M) est d'environ 0,4 V de moins que celle du couple H_2SO_4 5M/ H_2 , grâce à l'excellente "surtension de dégagement d'hydrogène" du plomb pur. De même la surtension du couple $\text{PbO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$ 5M/ PbSO_4 vaut environ 0,6V par rapport à la tension normale de dégagement d'oxygène. La très mauvaise réversibilité des réactions électrochimiques liées à l'oxygène, qui nécessite 4 électrons pour être formé ou réduit, en est une des causes.

Une autre cause réside dans la coexistence possible à l'électrode positive comme collecteur de courant d'alliage de plomb, peu corrodé par H_2SO_4 et de PbO_2 qui forme avec le plomb une interface conductrice électronique, relativement stable dans le temps, malgré la possibilité théorique de voir Pb et PbO_2 réagir ensemble, et de former PbSO_4 , avec H_2SO_4 , insoluble et isolant électrique.

Depuis son invention l'accumulateur au plomb a vu beaucoup d'améliorations

L'alliage Pb-Sb (1-5 %) mécaniquement plus robuste fût proposé en 1881 par Sellon pour les grilles.

Après l'invention de la dynamo par Gramme en 1872, il devenait utile d'augmenter la *capacité spécifique* sans perdre de puissance. Ce fut acquis grâce à l'*empâtage*, introduit en 1881 par Faure. Les masses négatives et positives sont constituées en remplissant les grilles alvéolées par une pâte d'acide sulfurique et d'oxyde de plomb, dont la capacité optimum est obtenue, avant la vente, par charge dans des conditions bien définies. (C'est toujours le principe de construction des batteries de démarrage). L'empâtage pose le problème de l'intégrité physique du système. Au cours du cyclage, la masse spécifique de la matière cyclée varie beaucoup, elle passe de 6,2 pour PbSO_4 à 9,4 pour PbO_2 et à 11,3 pour le plomb.

Pendant les cyclages profonds, les modifications de volume des masses actives entraînent une décohésion avec chute de matière active au fond des bacs, avec perte de capacité et risque de court-circuit entre les plaques et donc d'autodécharge. Ce phénomène est particulièrement sensible sur la masse positive, les cristaux de PbSO_4 et de PbO_2 étant assez compacts.

L'ensachage de la positive dans un séparateur adapté apporte une amélioration, mais une solution fut introduite en 1890 par Philibert et, fortement améliorée depuis, sous la forme de la construction tubulaire. La masse positive est constituée par des épines de plomb entourées de matière active maintenue en place par des tubes poreux généralement en *thermoplastique* synthétique, de section droite souvent circulaire. Ces tubes sont souvent assez résistants aux chocs et aux vibrations. Ils permettent d'effectuer un grand nombre de cycles profonds et les batteries ainsi construites sont adaptées aux applications "traction" alors que les batteries de démarrage supportent mal les décharges profondes. La construction tubulaire apporte donc longévité et cyclabilité à l'accumulateur au plomb. (35 à 40 Wh/kg - 1 000 à 1 500 cycles à 80 % de décharge en régime - décharge en 5 heures - recharge en 8 heures, 1 000 à 3 000 F le kWh).

Les applications "stationnaires" utilisent encore parfois des plaques positives de type "Planté". La masse positive y est obtenue par oxydation électrochimique en PbO_2 de la surface d'une plaque de plomb pur. Les surfaces des plaques sont en général gra-

vées en surface par des sillons parallèles qui multiplient la surface géométrique de la plaque d'un facteur 3 à 10. Ces plaques sont normalement très fiables, mais de faible capacité et trop molles pour résister aux chocs et vibrations. Ces générateurs sont conçus pour durer 25 ans.

Les plaques négatives sont presque toujours empâtées. Leur bon fonctionnement dépend du fait que le plomb se forme à la recharge sous forme de fines aiguilles de métal enchevêtrées formées à partir de la faible quantité de Pb^{2+} en solution. Cette morphologie cristalline est obtenue grâce à la présence de tensioactifs particuliers, les "expandeurs", macromolécules réticulées de type lignosulfonates, présentes dans les anciennes batteries grâce aux séparateurs ou aux bacs en bois. Leur addition dans la masse négative a été rendue nécessaire quand les constructeurs se sont convertis à partir de 1930 aux séparateurs synthétiques. En l'absence d'expandeurs, on observe l'agglomération progressive des grains de plomb et une perte importante de capacité au bout d'un nombre de cycles relativement faible.

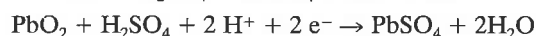
Depuis cette période, la masse positive vieillit plutôt plus rapidement et les batteries de démarrage sont le plus souvent construites avec une capacité limitée, en début de vie, par la masse négative.

2. Evolution actuelle

Batteries de démarrage

L'évolution à la CEAC, le plus important constructeur français, porte en particulier sur l'augmentation de puissance à capacité constante. Elle est très sensible pour les batteries Fulmen de la série 30 dont la puissance a été augmentée récemment de 30 %. Cette progression est due à l'utilisation de plaques plus minces (plus de plaques dans un même volume) et de séparateurs pochettes en matériaux synthétiques poreux à bonne conductivité électrique.

La puissance de l'accumulateur au plomb est en effet liée en bonne partie à la diffusion de l'acide sulfurique vers les masses actives où il est consommé :



La situation est particulièrement critique dans la masse positive où les ions H^+ sont consommés, d'où les ions SO_4^{2-} s'éloignent par diffusion, et où l'eau formée diminue la concentration et donc la conductivité de l'électrolyte. Cet aspect est très sensible à -20°C et en dessous, car l'eau formée gèle autour des grains et les isole électriquement. Les performances en puissance à froid dépendent donc très fortement de la vitesse avec laquelle l'acide sulfurique présent dans le séparateur peut venir remplacer par diffusion celui consommé principalement dans la masse positive.

Depuis plusieurs années, l'ensemble des constructeurs vise à fabriquer des batteries demandant moins d'entretien, ceci est obtenu en diminuant la teneur en antimoine dans les grilles ou en utilisant des alliages plomb calcium. La teneur en antimoine initialement de 8 % (plomb d'imprimerie) est maintenant de 1 à 2 %. L'antimoine était ajouté pour améliorer la résistance mécanique de la grille de plomb, mais il provoque des problèmes d'autodécharge. En effet, lors de la corrosion de la grille positive à la recharge, l'antimoine passe en solution et va se déposer sur la négative où il crée des zones de dégagement d'hydrogène. La charge de la batterie doit être prolongée d'autant, ce qui correspond à une électrolyse de l'eau, donc à une consommation d'eau en charge, en outre la présence d'antimoine induit une autodécharge de la batterie au repos.

De meilleurs résultats encore sont obtenus avec l'alliage Pb-Ca, plus facile à mettre en œuvre par moulage. Son usage devient indispensable pour certaines applications (sous-marins, batteries

étanches). A la CEAc, les grilles négatives en plomb faiblement allié sont maintenant obtenues par coulée continue, ce qui assure une production plus homogène, avec un dessin optimisé de la collection de courant (depuis 1988) obtenu par C.A.O. avec plus de plomb là où les courants sont les plus intenses. Certains constructeurs utilisent également des collecteurs en plomb déposé.

Pour les poids lourds, l'évolution tend vers la fabrication de batteries durantes, capables, en particulier, d'être utilisées pour d'autres applications que le seul démarrage, par exemple pour le fonctionnement d'un hayon élévateur. Dans ce cas, la qualité du séparateur conditionne beaucoup la durée de vie de la batterie.

Batteries de traction

CEAc est devenu leader mondial en acquérant la production de Chlorure de batteries industrielles et de traction (CMP Batteries Ltd). Elles sont essentiellement utilisées pour les chariots élévateurs et la traction à l'intérieur des bâtiments.

La grille positive y contient beaucoup d'antimoine qui ralentit la corrosion et améliore la cyclabilité. La capacité peut être très importante, elle varie de 50 à 1 200 Ah. L'équipe anglaise de la CEAc a travaillé plus de 10 ans pour mettre au point leurs meilleures batteries de traction, qui ont été acceptées par l'état de Californie pour les véhicules électriques.

Les évolutions récentes concernant les batteries de traction portent principalement sur la cyclabilité. Celle-ci est très liée à l'homogénéité du fonctionnement de la batterie. A la charge, l'acide sulfurique se forme principalement à la positive, l'électrolyte formé est dense et tend à descendre vers le fond de batterie, où la conductivité devient meilleure ce qui accentue la densité de courant. Il y a tendance à "stratification" de l'acide, donc à faire plus "travailler" la partie basse des plaques qui vieillit plus vite. La durée de vie dépend beaucoup en définitive de la distribution des matières actives, et de la conduite de la recharge. De son comportement en cyclage peut dépendre l'avenir de la batterie au plomb pour le véhicule électrique, dont le coût doit être en partie calculé en fonction de kWh cumulé en cyclage.

Plomb étanche

Les batteries étanches au plomb sont de développement récent et leur qualité s'améliore continuellement. En Europe, les meilleures sont probablement fabriquées par la firme allemande "Sonnenschein". En France, STECO-CFEC (Magneti-Marelli) développe une excellente gamme du nom de Saphir, de 24 Ah à 160 Ah. La CEAc en construit de 2 à 450 Ah. Au Japon, Yuasa commercialiserait des éléments de 1 000 Ah. Comme pour les accumulateurs nickel-cadmium, l'étanchéité assure aux batteries au plomb des qualités essentielles pour certaines applications : pas de fuite d'électrolyte, très peu de gaz générés en surcharge et donc risque limité d'explosion, pas ou peu de maintenance.

La compétition est vive avec le nickel-cadmium dans le domaine des petites capacités, inférieures à 10 Ah. Le nickel-cadmium a, en effet, la réputation d'être plus puissant (1 kW/kg en format sub-C qui équipe les outils portables), plus robuste (charge rapide, surdécharge, stockage à l'état déchargé), plus capacitif (45 Wh/kg) et surtout plus cyclable.

Mais la construction du nickel-cadmium en élément spiralé limite la capacité actuelle des éléments à 7 Ah (format F) et son prix est plus élevé.

Le plomb étanche est construit normalement en prismatique (Gates aux USA fabrique du spiralé de petite capacité) et sa capacité par élément peut être très importante (500 à 1 000 Ah). Comme pour le nickel-cadmium, l'étanchéité en surcharge est assurée grâce au principe de recombinaison : à la fin de la charge, de l'oxygène se forme sur la masse positive, diffuse par voie gazeuse, atteint la masse négative où il est réduit.

Les théories actuelles considèrent que l'oxygène est réduit principalement par voie électrochimique à l'interface triple : plomb, acide et gaz, plutôt que par combinaison chimique directe :



La recombinaison suppose donc un passage facile de l'oxygène par voie gazeuse, donc une quantité limitée d'électrolyte maintenu en place par capillarité. Entre les plaques, Sonnenschein utilise un gel de silice, la majorité des autres constructeurs utilisent un séparateur en fibre de verre pour maintenir l'électrolyte en place.

Dans l'accumulateur au plomb la surdécharge conduit à une inversion de polarité des plaques, la plaque positive devenant négative avec formation de plomb dans de mauvaises conditions de cyclage, surtout en recharge. La surdécharge nuit donc beaucoup à la cyclabilité.

Les batteries étanches au plomb ont toujours leur capacité limitée par l'acide sulfurique ; en fin de décharge, la résistance interne augmente fortement et le courant s'arrête de passer, même si les autres éléments en série sont encore chargés, tout au moins pour autant que les éléments fonctionnent de façon homogène sur toute la surface de la plaque ! Ce dernier point définit en définitive la cyclabilité et la durée de vie de la batterie, il constitue un des points clé de l'amélioration des batteries étanches. Actuellement, il semble que l'électrolyte gélifié de Sonnenschein permette une meilleure homogénéité de fonctionnement aux dépens d'une puissance et d'une énergie spécifique plus faibles.

Les batteries au plomb étanches, plus coûteuses que celles au plomb ouvert, occupent de plus en plus le marché de la batterie de secours de forte capacité pour les "armoires d'énergie", les sécurités de fonctionnement des centraux téléphoniques, les onduleurs pour le fonctionnement des ordinateurs, etc., applications où les décharges profondes sont très rares. Les batteries nickel-cadmium occupent plutôt le marché des faibles capacités pouvant être déchargées à fond et donc, pour les éléments les moins capacitifs, surdéchargées : outils portables, éclairage portable, caméscopes, modèles réduits et jouets...

Naturellement, le plomb "étanche" est candidat pour le marché éventuel du véhicule électrique grand public, son succès dans ce domaine est lié bien sûr à l'absence d'entretien, mais dépendra considérablement du respect strict des procédures de recharge et du stockage à l'état chargé, qui seul peut supporter les basses températures (attention ! une batterie étanche déchargée gèle et peut éclater en dessous de 0 °C).

3. L'évolution future

Il est difficile de prévoir à l'avance les percées technologiques pour des systèmes aussi anciens que celui de l'accumulateur au plomb. Depuis longtemps les constructeurs savent qu'ils restent encore loin de la capacité théorique du couple.



soit 107 Wh

pour	Pb	414 g
	H ₂ SO ₄	196 g
	O ₂	32 g
	H ₂ O	<u>324 g</u>
		966 g

donc 110 Wh/kg au mieux.

Le résultat actuel (environ 35 à 40 Wh/kg) est déjà remarquable ; pour l'améliorer, il faut supprimer collecteurs de courant et cloisons : 2 technologies nouvelles sont en cours d'évaluation : le montage bipolaire et la technologie "Pulsar". Le montage bipolaire est bien adapté aux systèmes étanches à électrolyte immobilisé (figure 2). Les éléments peuvent être placés en série dans le même boîtier, séparés par une feuille mince de plomb qui évite

toute conduction ionique entre éléments. L'auteur ne connaît pas d'exemple commercialisé, mais il est admis que les principaux industriels développent des batteries de ce type, dans le cadre notamment de projets européens.

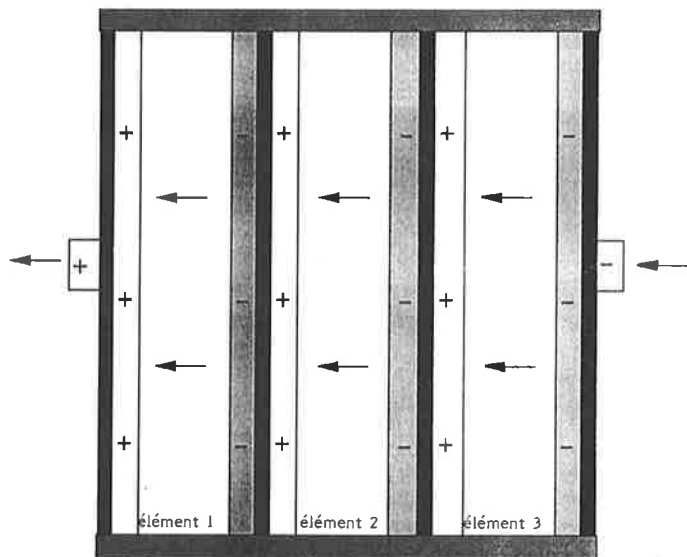


FIGURE 2. - Configuration bipolaire d'une batterie de 6 V. Le sens du courant est indiqué par les flèches.

La technologie Pulsar est développée par Pacific Dunlop qui construit des batteries 60 Ah - 12 volts dans un même boîtier, commercialisées en France par Steco-CFEC.

Chaque plaque contient six secteurs verticaux, alternativement positif et négatif. Un élément contient 2 plaques dont les éléments de polarité opposée se font face.

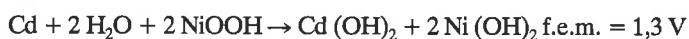
Beaucoup de recherches sont conduites pour l'amélioration des batteries au plomb et de leur utilisation. Il faut bien garder en mémoire cependant que le marché est difficile et les clients n'acceptent pas de payer plus cher pour une meilleure batterie. L'essentiel de la compétition industrielle repose sur la diminution des coûts de production, une plus grande exigence de fiabilité dans la qualité et la prévision plus précise des performances d'une batterie, surtout en durée de vie. Les techniques révolutionnaires et donc coûteuses n'ont leur place que sur les nouveaux marchés. La France est incontestablement bien placée pour la production de bonnes batteries au plomb et, contrairement aux idées souvent reçues, ces batteries ne manquent pas d'évoluer.

C. LES GÉNÉRATEURS ALCALINS

Dans les générateurs alcalins, l'électrolyte est une solution aqueuse principalement de potasse à la concentration correspondant au maximum de conductivité (30 à 40 % en poids), les masses actives sont des métaux et / ou des oxydes ou hydroxydes métalliques. Les métaux sont naturellement conducteurs électroniques, certains oxydes et hydroxydes métalliques le sont également tels que NiOOH, MnO₂, ... mais parfois insuffisamment, ce qui impose d'ajouter aux masses actives des conducteurs électroniques : noir de carbone, graphite, nickel, etc.

Le bilan du fonctionnement de nombreux générateurs alcalins ne fait pas intervenir l'électrolyte, contrairement aux cas de la pile saline Zn/MnO₂, ou de l'accumulateur au plomb.

Ex :



La base n'est pas consommée au cours de la décharge, ce qui a deux conséquences importantes :

1) L'électrolyte reste bon conducteur, même à -40 °C quel que soit l'état de charge du générateur. Les limitations diffusionnelles sont bien moindres également et les générateurs alcalins sont donc logiquement plus puissants que leurs analogues salins ou acides. Il en est ainsi pour Zn - MnO₂ alcalin comparé à Zn - MnO₂ salin, et pour Ni - Cd comparé au plomb.

2) La base n'étant pas consommée, il suffit d'en mettre le minimum nécessaire à l'imprégnation des masses actives et du séparateur. Ceci confère aux générateurs alcalins un avantage au niveau de l'énergie massique.

Le développement des accumulateurs alcalins repose sur un fait technologique simple : le nickel présente l'avantage d'être le seul métal usuel non corrodé dans les conditions de fonctionnement des accumulateurs alcalins. Il est toujours utilisé comme collecteur de courant, à l'état massif ou sous forme d'acier nickelé.

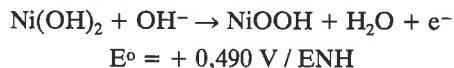
1. L'accumulateur nickel-cadmium

L'accumulateur nickel-cadmium est le plus utilisé des accumulateurs alcalins. D'autres masses cathodiques que l'hydroxyde de nickel peuvent être envisagées, mais elles sont plus coûteuses (AgO, HgO) ou cyclent mal (MnO₂).

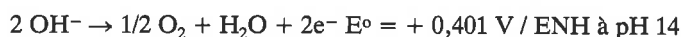
D'autres masses anodiques que le cadmium ont été ou sont utilisées, avec des inconvénients variés : du fait de sa forte solubilité le zinc cycle mal, le fer subit une forte autodécharge en raison de sa faible surtension au dégagement d'hydrogène. A terme, les négatives à base d'alliages hydrurables et les électrodes à hydrogène trouveront également des débouchés et constituent des substituts potentiels du cadmium.

La masse positive

La masse positive est à base d'hydroxydes de nickel



A titre de comparaison



La masse positive a donc tendance à oxyder l'eau, ce qui provoque une autodécharge, lente à basse température et rapide à plus de 50 °C.

En pratique, le système NiOOH / Ni(OH)₂ est complexe, mais les cristallites ne se détruisent pas pendant le cyclage, et la modification électrochimique correspond à une migration de protons dans la structure solide et à un échange d'ions à la surface. L'état d'oxydation du nickel varie simultanément avec l'insertion de "protons" dans la masse active. Le nickel passe pas en solution pendant la charge ou la décharge. L'insolubilité presque absolue des hydroxydes de nickel est responsable pour une grande part de sa cyclabilité, la meilleure semble-t-il de toutes les masses positives actuellement utilisées. La puissance des générateurs à positive en nickel dépend, en contre-partie, beaucoup de la vitesse de diffusion des protons dans le solide et peut être limitée par le manque de conductivité de Ni(OH)₂ ; pour cette raison, il est nécessaire de très bien disperser la masse positive et le conducteur électronique qu'elle contient. La capacité et la cyclabilité peuvent dépendre également de transformations allotropiques se produisant au cours de surcharges prolongées. L'addition d'hydroxyde de cadmium syncrystallisé stabilise certaines structures et améliore la durée de vie de l'électrode. En charge, l'oxygène commence à se dégager avant la charge complète de l'électrode. La présence d'ions lithium ralentit l'oxydation de l'eau et améliore ainsi la chargeabilité de l'électrode à chaud.

La masse négative



Ce potentiel ne dépend pas de l'état de charge puisque l'activité des ions OH^- est pratiquement constante et que les autres espèces sont solides.

A titre de comparaison à pH 14



Il n'y a donc pas d'autodécharge de l'électrode négative par réduction de l'eau, d'autant moins que la surtension d'hydrogène est très forte sur ce métal.

Associée à l'électrode d'oxyhydroxyde de nickel, le potentiel théorique en circuit ouvert est donc voisin de 1,3 volt. Il varie en pratique, selon l'état de charge et le temps écoulé depuis la charge, entre 1,35 et 1,30 volt, mais cette variation est trop faible pour permettre la connaissance de l'état de charge d'après la tension en circuit ouvert.

Comparativement l'électrode de fer présente des défauts considérables :

Alors que l'électrode de cadmium est stable vis-à-vis de la réduction de l'eau, il n'en est pas de même pour le fer dont le potentiel standard est plus bas et dont la surtension d'hydrogène est beaucoup plus faible. Le potentiel en circuit ouvert à 25 °C est cette fois de 1,41 volt. Par rapport à l'électrode de cadmium, l'électrode de fer est moins coûteuse, plus capacitive (masse atomique plus faible) et cycle mieux. En revanche, la puissance à froid est moins grande et l'autodécharge à chaud (50 °C) est très rapide, ces derniers défauts ont considérablement gêné le développement de l'accumulateur nickel - fer pour l'application véhicule électrique, car l'accumulateur chauffe pendant la charge et pendant la décharge, l'autodécharge diminue très fortement le rendement faradique et donc en pratique la capacité utile et impose une maintenance lourde pour remplacer régulièrement l'eau consommée par électrolyse en surcharge.

La réversibilité électrochimique de l'électrode de cadmium est excellente et la cinétique très rapide car, au cours de la réaction, il y a passage en solution d'ions Cd^{2+} . On peut donc craindre une modification géométrique de la masse active négative en cyclage. Ce problème est très aigu pour les négatives en zinc, les ions zincates étant assez solubles. A l'inverse la cyclabilité des négatives à base de fer est excellente, car le fer à l'état bivalent est très peu soluble en milieu basique. Les constructeurs d'accumulateurs ont réussi à résoudre de façon satisfaisante le problème de la cyclabilité de l'électrode de cadmium, cependant c'est souvent elle qui limite le nombre de cycles. Pour cela et pour d'autres raisons (notamment pour la réalisation d'accumulateurs étanches), la capacité négative est habituellement excédentaire. Il est en effet possible de réaliser des accumulateurs parfaitement hermétiques en utilisant, à l'électrode de cadmium, la réduction de l'oxygène dégagé au chargement de l'électrode positive. Cela explique aussi leur autodécharge. L'électrode de cadmium est un remarquable compromis entre l'électrode de zinc qui a un meilleur potentiel (-1,245 V / ENH à pH 14) mais qui cycle mal, et l'électrode de fer qui a un potentiel un peu meilleur (-0,877 V / ENH) mais qui s'autodécharge rapidement. Malheureusement, le cadmium est relativement lourd 112 g pour 2F, et considéré comme toxique et relativement peu abondant.

Pour les applications spatiales, l'électrode de cadmium tend à être remplacée par l'électrode à gaz hydrogène, électrode très bien cyclable et très fiable.

Dans les accumulateurs portables, il est envisagé de remplacer le cadmium par des alliages métalliques hydrurables de capacité volumique plus élevée, mais vraisemblablement moins bien cyclables, en attendant que des progrès décisifs soient réalisés sur l'électrode de zinc !

Évolution

Dès le début (1899 Jungner, 1900 Edison), les accumulateurs alcalins ont été envisagés pour la traction électrique, car ils étaient, et sont toujours, plus puissants, plus capacitifs et plus robustes que les accumulateurs au plomb.

Dans les premières versions les masses actives étaient contenues dans des pochettes en acier nickelé perforé, la conductivité électronique des masses positives étant assurée par du graphite. Edison s'est aperçu rapidement que l'oxydation progressive du graphite conduisait à la formation de carbonate de potassium beaucoup moins conducteur que la potasse, au détriment des performances de la batterie. Vers 1908 le graphite fut remplacé par des paillettes de nickel. L'échec du véhicule électrique arrêta le développement du nickel-fer et seul a subsisté le nickel-cadmium, plus coûteux, mais mieux adapté que le plomb pour les applications où la cyclabilité, la fiabilité et la puissance l'emportaient sur le prix.

L'électrode en nickel fritté

Peu avant la deuxième guerre mondiale, les allemands inventèrent le support poreux en nickel fritté. La poudre de départ est obtenue par décomposition thermique de $\text{Ni}(\text{CO})_4$ qui fournit un nickel très pur, très divisé et fortement aciculaire. La poudre est liée par un épaississant organique et la barbotine, déposée sur des collecteurs en acier nickelé, est séchée au four puis frittée en atmosphère réductrice.

Les plaques de nickel fritté ainsi obtenues sont très poreuses, > 80 %, à grande surface spécifique et assurent de façon excellente la collecte du courant à partir des matières actives dont elles ont été imprégnées par imprégnation chimique ou électrochimique. Cette technologie permet de réaliser les plaques négatives et positives. Elles sont montées, isolées par des séparateurs adaptés, éventuellement enséchées. Dans un fritté de nickel, chaque grain d'hydroxyde est électrochimiquement actif, la positive fonctionne donc plus près de 100 % de sa capacité. La technologie "fritté" a permis de faire des progrès considérables au niveau de la puissance qui atteint 1 kW/kg en continu, et de la capacité massique qui atteint 55 Wh/kg.

Toutefois, la technologie est coûteuse. Ces batteries Ni - Cd de forte puissance sont devenues indispensables à bord des avions modernes, notamment pour assurer l'alimentation des servomoteurs des gouvernes et le redémarrage des réacteurs après un arrêt intempestif, ou, au sol, si l'avion n'est pas relié à une source de courant. En particulier ce sont les seuls accumulateurs au fonctionnement fiable à -40 °C, et les seuls rapidement rechargeables sans dommage.

Pour des applications de plus faible puissance spécifique, la technologie "pochettes", bien que moins puissantes et moins capacitives, reste d'actualité du fait de sa robustesse et de son moindre coût.

Les générateurs étanches

Il a fallu attendre après la 2^e guerre pour voir se développer le nickel-cadmium étanche. Il nécessite une électrode de cadmium surcapacitive. Quand la plaque positive de nickel est complètement chargée, le courant de charge y provoque la formation d'oxygène qui diffuse par voie gazeuse vers la plaque négative où il est réduit. Il est donc possible de surcharger indéfiniment et cette surcharge n'est pas préjudiciable pourvu que la pression interne reste suffisamment faible. En pratique, cela limite le courant de surcharge à une valeur voisine du 1/5^e de la capacité exprimée en Ah. Cela n'empêche pas la charge rapide de ce type d'accumulateur en une heure et même dans certains cas en 15 minutes, à l'aide de chargeurs adaptés qui éviteront les courants de surcharge élevés.

Il n'est pas encore aisé de construire des accumulateurs étanches de forte taille car le signal de fin de charge est difficile à détecter

sur le nickel-cadmium et un trop fort courant de surcharge pourrait faire chauffer l'accumulateur et provoquer son ouverture. Les plus gros accumulateurs étanches Ni - Cd vendus dans le public sont de format SF : 10 Ah. Il existe des accumulateurs de 50 Ah parfaitement étanches pour les applications spatiales où le processus de charge est rigoureusement contrôlé. En Allemagne, Hoppecke, qui utilise la technologie Daug, développe des éléments étanches prismatiques de 20 à 45 Ah avec un collecteur contenant des fibres de nickel pour des applications aviation. A la fin d'une recharge rapide, la recombinaison de l'oxygène fait chauffer la batterie, ce qui diminue l'impédance et le courant de charge peut se mettre à croître si le chargeur n'est pas adapté. Il est donc nécessaire de bien détecter cette situation et d'arrêter la charge pour éviter la destruction de l'élément [1].

Fonctionnant de -40 °C à +50 °C, rechargeables rapidement, très puissants (1 kW/kg est possible quand ils sont montés en éléments spiralés), robustes, ne craignant ni la surcharge, ni la surdécharge (dans des limites acceptables), pouvant rester indéfiniment à l'état déchargé, ou indéfiniment en légère surcharge (floating), habituellement capables de 1 000 à 1 500 cycles profonds, très fiables, les accumulateurs étanches Ni - Cd ont conquis le marché du portable notamment celui de l'outillage et de l'électronique (comescope, calculateur). Ce type de marché se développe très rapidement, à l'avantage cependant, il faut bien le dire, de quelques constructeurs japonais, incorporés dans les sociétés qui fabriquent elles-mêmes le matériel portable (Matsuchita, Sanyo) et qui ont développé, eux aussi, des produits de grande qualité.

Les techniques d'imprégnation

L'évolution récente au plan mondial tend à remplacer la technologie du fritté imprégné par de nouvelles technologies permettant d'augmenter les énergies massiques et volumiques de l'accumulateur.

Actuellement, la majeure partie des plaques positives frittées sont réalisées par imprégnation chimique. Pour réaliser un électrode positive, la plaque de nickel est plongée dans une solution d'un sel de nickel puis dans une solution de soude qui précipite Ni(OH)₂ retenu dans les pores. L'opération est répétée jusqu'à obtenir la capacité voulue. Puis l'électrode est formée par cyclage électrochimique.

Lors de l'imprégnation électrochimique, la plaque de nickel fritté est plongée dans la solution de sel de nickel et polarisée négativement. La réduction électrochimique de l'eau fournit à la surface des électrodes des ions OH⁻ qui réagissent avec les ions Ni²⁺ attirés par migration. Il se forme un dépôt très régulier de Ni(OH)₂ en quantité ajustable et connue d'après la quantité de courant. Ces électrodes, bien que de capacité volumique un peu moins bonnes, présentent des caractéristiques de durée de vie excellentes. La technologie est cependant plus coûteuse et réservée aux applications spatiales [2].

Les techniques en cours de développement concernent l'empâtage par des pâtes d'hydroxydes de nickel, de mousses ou de feutres de nickel. Cette technique est évidemment beaucoup plus rapide et moins coûteuse en investissements (mais les mousses de nickel coûtent encore fort cher !). La surface spécifique des mousses et des feutres de nickel étant beaucoup plus faible que celle du nickel fritté, les performances en puissance seront diminuées. La capacité dépendra beaucoup de la qualité de Ni(OH)₂ qui doit être produit sous forme de grains sphériques, de taille uniforme de quelques microns, et de densité élevée. L'hydroxyde de nickel n'étant pas conducteur électronique la capacité cyclée serait très faible si les constructeurs n'y ajoutaient des additifs appropriés, hydroxyde de cobalt postdéposé en particulier.

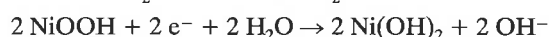
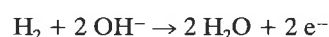
En France, les techniques d'empâtage sont mises en œuvre par la SAFT sur des mousses Sorapec développées grâce à des recherches soutenues par l'AFME. La SAFT annonce une capacité de 0,85 Ah au format R6 [3], alors que la capacité habituelle dans ce format est de 0,5 Ah. Au Japon, Yuasa annonce une augmentation de la capacité de 50 % grâce à l'empâtage de feu-

tres de nickel permettant d'obtenir une capacité de 0,8 Ah pour le format R6 et 3 Ah pour le format R14 [4]. Matsuchita obtient des performances analogues.

2. Les hydrures métalliques

L'électrode de cadmium fait également l'objet de travaux, soit pour réduire son coût de fabrication par de nouvelles techniques d'empâtage, soit pour augmenter ses performances. Mais la principale évolution concerne son remplacement par les hydrures métalliques dans les petits éléments destinés aux applications portables grand public. Cette substitution a deux objectifs : augmenter la capacité volumique du générateur, qui atteint maintenant 1 Ah en format R6, et éviter la dispersion du cadmium dans l'environnement, car le recyclage des éléments "grand public" n'est pas envisagé.

Lors de la recharge, la réduction de l'eau forme de l'hydrogène qui s'insère dans un alliage métallique pour former un hydrure. A la décharge l'hydrogène diffuse vers la surface où il est réoxydé :



Les OH⁻ consommés à l'anode sont reformés à la cathode et la concentration moyenne de l'électrolyte ne change pas. Il existe deux filières différenciant par le type d'hydrure utilisé : la filière dite AB2 et celle dite AB5.

La filière AB2 dérive des hydrures de FeTi₂. Ovonic aux USA utilise un alliage V₂₂Ti₁₇Zr₁₆Ni₃₉Cr₇ capable de stocker 300-350 mAh/g. Ovonic annonce une capacité de 3,5 Ah en format R 14 en régime C/2, pour la charge et la décharge, et 250 cycles possibles [5]. Ovonic a vendu une licence d'exploitation à Hitachi au Japon.

La filière AB5 dérive des matériaux de type LaNi₅. En France SAFT développe un accumulateur, non encore commercialisé, de 1 Ah en format R6 à base de Mm Ni Mn Al Co de 300 mAh/g (Mm : misch-metal, alliage résiduel de l'extraction des lanthanides, contient surtout du cérium). Les problèmes associés au développement de cet accumulateur sont relatifs à la très importante modification de la taille de la maille sous l'effet de l'insertion d'hydrogène, l'électrode négative gonfle fortement et se délite, et à la corrosion de l'alliage (formation d'oxydes) lors de la décharge et surtout en cas de surdécharge. Les études, soutenues par l'AFME et l'ANVAR, portent sur la préparation de nouveaux alliages, de type AB5 ou AB2, sur la granulométrie et "l'encapsulation" des grains d'alliage par une mince couche de métal résistant à la corrosion et perméable à l'hydrogène. 500 cycles ont pu être obtenus à ce jour. De façon générale, ces nouveaux accumulateurs présentent un gain important en énergie volumique par rapport au nickel-cadmium, mais peu d'améliorations en énergie massique. Son aspect écologiquement "vert" le rend attrayant pour les applications "portables" et "grand public". Ces études associent la SAFT, la Sorapec et le CNRS [6].

3. Les accumulateurs au zinc

Tous les fabricants de batteries rêvent du nickel-zinc depuis l'abandon vers 1900 des accumulateurs oxyde de cuivre - zinc du Français Desmazes. Tout est lié à la mauvaise cyclabilité de l'électrode de zinc. Si la concentration en zincate est trop faible, des dendrites se développent, percent le séparateur et créent des courts-circuits ; si la concentration en zincate est forte, l'électrode de zinc se compactionne à la recharge et perd toute puissance.

De plus, il est nécessaire d'insérer un bon séparateur sélectif entre les électrodes car la présence de zincates nuit au bon fonctionnement de l'électrode de nickel. En circuit ouvert, la tension aux bornes est voisine de 1,78 V à 25 °C, promesse d'énergie spécifique élevée.

Des prototypes de 300 Ah ont été réalisés avec une capacité spécifique de 73 Wh/kg. 90 Wh/kg est un objectif accessible. Malheureusement, le nombre de cycles ne dépasse pas 100 ou 200 selon les conditions. La cyclabilité est améliorée par addition de plomb et de surfactants fluorés de type Forafac conçus pour la fabrication de piles Zn-MnO₂ sans mercure.

En utilisant des courants pulsés pour la charge, impulsions cathodiques de 2,75 s à 5 mA/cm² suivies d'impulsions anodiques de 0,15 s à 45 mA/cm² (pour dissoudre les dendrites formées), la Sorapac annonce 920 cycles sans dégradation de la capacité d'éléments de 60 Ah [7]. Mais ce n'est pas vraiment une procédure de charge commode et rapide !

Au Japon, il est possible d'acheter de petits accus Ni-Zn étanches qui ne dépasseront vraisemblablement pas 10 cycles.

Il existe moins cyclable encore que l'électrode de zinc, c'est l'électrode positive d'argent ! C'est elle en effet qui limite la cyclabilité de l'accumulateur argent-zinc, commercialisé car il possède presque toutes les qualités sauf deux : l'économie et la cyclabilité. Sa puissance est phénoménale : facilement plus de 2 kW/kg sur les objets commerciaux, sa capacité atteint sans difficulté 110 Wh/kg. Après la charge normale qui transforme l'argent fritté en Ag₂O (au potentiel théorique de 1,6 V) conducteur, se forme le peroxyde Ag₂O₂ non conducteur (au potentiel théorique de 1,85 V). L'accumulateur est considéré comme chargé quand la tension aux bornes atteint 2 V. Il n'y a pas, cette fois, de problème de signal de fin de charge et la recharge peut être très rapide (au détriment de la cyclabilité). Cette fois non seulement le zinc forme des composés solubles mais encore l'argent en forme également, l'autodécharge avec transport de l'argent sur l'électrode négative n'a pu être limitée que grâce à l'introduction vers 1938 de séparateurs en cellophane développés en France par André.

L'accumulateur argent-zinc est développé pour un nombre limité d'applications en raison de son coût : l'alimentation des torpilles d'exercice car il est aussi puissant que les piles aluminium-argent et, lui, il peut être réutilisé puis recyclé, et certaines applications spatiales où le poids compte beaucoup et le nombre de cycles est limité (accumulateur du vaisseau spatial lunaire "Ranger"). En France, il est commercialisé par la SAFT. Aux USA, Westinghouse étudie le développement de batteries argent-fer.

Deux autres types d'accumulateurs au zinc ont été étudiés sans succès commercial, l'accumulateur Zn - HgO dérivé de la pile du même type, auquel font défaut les qualités élémentaires de capacité massique et de cyclabilité, et l'accumulateur Zn -MnO₂, en principe très économique. Ce dernier a beaucoup souffert de la mauvaise cyclabilité du bioxyde de manganèse. L'identification par Mme C. Poinsignon à Grenoble, en 1990, des variétés de MnO₂ cyclables pourrais sans doute améliorer la situation, cependant la réduction du MnO₂ devient en tout état de cause irréversible au-delà d'une certaine capacité et ce type d'accumulateur ne peut donc pas supporter la surdécharge, une solution économique à ce problème est nécessaire à son développement éventuel.

4. Les applications des accumulateurs alcalins

(les applications spatiales seront examinées dans le cadre des générateurs spéciaux)

Le démarrage

Le couple nickel-cadmium à plaques frittées permet la fabrication de batteries de démarrage très puissantes, même à -20 °C, température à laquelle les accumulateurs au plomb ne fonctionnent plus.

A -50 °C, il devient nécessaire de réchauffer la batterie de démarrage par un tapis chauffant qui maintient la température de l'ensemble au-dessus de -40 °C. Les principales applications concernent l'aviation : batteries de démarrage de 24 V, 40 Ah, 32 kg, 20 kW au démarrage, utilisées sur tous les types d'avions et d'hélicoptères. Les avions de chasse ont des réacteurs qui s'échauffent facilement et nécessitent des batteries qui puissent se recharger rapidement et dans n'importe quelle position. Pour ce type d'application la qualité du séparateur est très importante, car elle conditionne la détection du signal de fin de recharge, donc son arrêt et, par conséquent, évite la destruction de la batterie en surcharge rapide prolongée. Les plus exigeants en puissance et gamme de température sont les hélicoptères qui sont normalement prévus pour pouvoir démarrer à -50 °C et ne tolèrent pas des surcharges de poids.

Le secteur ferroviaire et le secteur maritime utilisent des batteries de 30 à 370 Ah à plaque positive frittée et négative plastifiée. La batterie doit pouvoir fournir des pointes de courant de 1 000 A pendant quelques dixièmes de seconde pour "décoller" le moteur de la motrice, puis plusieurs centaines d'ampères pendant quelques minutes pour le démarrage proprement-dit, et cela à toutes les températures que peut rencontrer un train depuis la Sibérie jusqu'à l'Irak (-50 à +60 °C). Leur construction est prévue de façon à limiter l'entretien et à augmenter la durée de vie (15 à 20 ans minimum).

Secours

La plaque positive sera en nickel fritté si la puissance est nécessaire (démarrage de groupe électrogène de secours), en plaque pochette, moins coûteuse, si la décharge est prévue à bas régime (signalisation, éclairage de secours des immeubles et des voitures de voyageurs, onduleurs, alarmes incendies etc.).

Les qualités principales sont la fiabilité et une maintenance limitée. Bien qu'il ne s'agisse pas toujours d'accumulateurs étanches, le séparateur permet la recombinaison, ce qui limite considérablement les besoins d'ajouts d'eau.

Solaire

Les accumulateurs nickel-cadmium sont bien adaptées aux exigences du solaire, au moins dans les pays froids, grâce à leur robustesse et à leur cyclabilité ; la SAFT indique une durée de vie de 20 ans si la décharge est limitée à 30 % de la capacité maximum en moyenne. Le prix élevé d'acquisition de la batterie reste un handicap certain.

Traction

Les études sur le nickel-fer n'ont pas abouti, mais ont permis d'assurer le développement de batteries nickel-cadmium adaptées aux applications "véhicules électriques" : 55 Wh/kg, 92 Wh/dm³, 210 W/kg, recharge rapide à 50 % de la capacité en moins d'une heure, 2 000 cycles de charge-décharge complète. Le coût du kWh, plus de 3 000 F, bien que supérieur à celui des batteries au plomb, permet un coût de la batterie inférieur au km parcouru par rapport au plomb. L'absence de moyen de connaître l'état de charge reste, par contre, un handicap. Les batteries Ni-Cd sont actuellement utilisées sur les bennes de collecte d'ordures ménagères au Japon et en Italie, sur des camions de transport suédois au fond de mines, ainsi que sur toutes sortes d'engins spéciaux comme les robots autonomes, chariots filoguidés et les sous-marins d'exploration. Les batteries au plomb étanches sont naturellement leur principal concurrent.

Le portable

Il s'agit en général de petits éléments étanches de 0,5 à 7 Ah, qui peuvent remplacer les piles usuelles R6, R14, et R20. Bien cyclables, ils sont appréciés par tous ceux qui utilisent fréquemment

leur radiocassette ou leur baladeur. Très puissants, grâce à la construction spiralée, ils sont utilisés pour le modélisme et les outils portables (dans ce cas le format le plus courant "sub C" fournit plus de 1 kW/kg). Les recherches pour améliorer encore leur capacité les feront apprécier des propriétaires de caméscopes et des reporters qui transportent à la ceinture leur batterie de 20 éléments F de 7 Ah pour alimenter leurs lampes d'éclairage pour filmer des scènes de nuit. Leur fiabilité les rend utiles pour les télécommunications et le téléphone portable. Mais la qualité la plus appréciée est la possibilité de supporter une surcharge permanente de faible intensité (C/10) donc d'être stockée en charge permanente, jusqu'au moment de l'utilisation. Elles ne sont pas dangereuses. Sous la forme boutons elles sont très utilisées pour le maintien des mémoires des ordinateurs pendant les périodes de coupure de courant.

L'ensemble des applications "portables" présente la progression la plus importante en termes de marché des accumulateurs (20 à 30 % par an).

D. LES PILES "grand public"

1. Présentation

La "pile électrique" est un objet banal, manipulé par les mains les moins averties, dans les lieux les plus rustiques. La facilité d'emploi, son coût relatif faible la mettent à la portée du "grand public". Dix milliards d'éléments sont utilisés chaque année dans le monde, dont environ un tiers en Europe et environ 500 millions en France. Les usages sont très variés, 3 principaux types de marché se détachent : "grand public", "professionnel" et "militaire".

Les applications professionnelles et militaires, sophistiquées, ne représentent qu'une part d'activité modeste : 5 % du marché grand public, mais très dynamique et novatrice.

Dans le domaine "grand public" les principales applications couvrent :

- l'éclairage portable (lampe de poche, ...),
- les sonneries domestiques,
- les loisirs et particulièrement radiocassettes, photos, modélisme, jouets, ...,
- l'horlogerie et l'électronique individuelle : calculateur, télécommande ...

Le domaine professionnel est caractérisé par l'existence de "niches" demandant des générateurs spéciaux, ou spécialement montés :

- prothèses médicales : appareils auditifs, stimulateurs cardiaques, ...,
- capteurs, ex. : alimentation des capteurs en tête des tiges de forage de puits de pétrole,
- téléphone portable et radiotéléphone,
- maintien de mémoires,
- balises radio - secours - signaux de détresse en mer ou en montagne.

Le domaine militaire est très exigeant, tant par les performances demandées que par la gamme étendue. Outre les applications "classiques" de type télécommunication et portable, secours en mer, balises, le domaine militaire a développé des piles spécifiques, parfois de grosse taille et de grosse puissance pour l'alimentation des munitions "intelligentes" et des missiles, la propulsion des torpilles et l'alimentation électrique des silos de la force de dissuasion.

Dans les domaines professionnels et militaires, les générateurs sont souvent très spécifiques, ils sont alors appelés "générateurs spéciaux" et pour cette raison seront examinés dans un chapitre à part. On y trouvera en particulier la description de l'ensemble des piles au lithium dont certaines variétés commencent à être accessibles au grand public.

Pour chaque application, il faut mettre en regard les contraintes d'utilisation et les caractéristiques de la pile :

Contraintes	Caractéristiques
Coût	Prix et disponibilité
Consommation	Courbe de décharge
Puissance	Courbe de polarisation
Conditions d'emploi	Domaine de température
Poids et volume	Énergie spécifique et volumique
Durée de service	Autodécharge
Sécurité	Matériaux utilisés
Durée de vie de l'équipement	Choix entre pile et accumulateur

La demande "grand public" vise une grande énergie volumique, sans danger et à bas prix. Il n'existe, en pratique, qu'un seul couple électrochimique qui satisfasse à ces exigences : le couple Zn/MnO₂ qui a permis de développer deux types principaux de piles "grand public" : la pile "Leclanché" ou pile saline, et la pile alcaline. Ces générateurs existent depuis longtemps et toute innovation doit apporter une amélioration sans rien concéder aux autres caractéristiques.

2. Le couple Zn / MnO₂

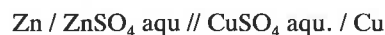
Depuis l'invention de Volta en 1800, plusieurs types de piles ont eu un grand succès :

- La pile "Bunsen" (1830)



qui a fournit toute "l'énergie électrique" industrielle jusqu'à l'invention de la dynamo. La pile "Bunsen" est le véritable ancêtre des piles à combustible et accumulateurs à anodes remplaçables. Elle n'utilise que des produits industriels relativement peu coûteux.

- La pile "Daniell" (1836)

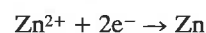


très fiable, dite "impolarisable" liée à l'essor des télécommunications (télégraphe) et des transports ferroviaires (signalisation). Elle est complètement remplacé par les accumulateurs.

- La pile "Leclanché"

Lorsque Georges Leclanché déposa ses brevets en 1866, pour les sonneries et le télégraphe, il prévoyait un bon développement. Ses espérances ont été largement dépassées. Il avait fait un choix technique génial. Malgré toutes les tentatives, les deux matériaux bioxyde de manganèse et zinc n'ont pas été détrônés dans les applications "grand public".

Le zinc est le plus électropositif des métaux courants "rechargeable". La réaction électrochimique :



est réversible. Le courant d'échange est élevé et le métal n'est pas passivé au contact de l'eau. Les anodes en zinc sont donc en principe capables de fournir de la puissance. Le zinc est stable dans un grand domaine de pH grâce à une forte "surtension" de dégagement d'hydrogène. L'autodécharge sera donc limitée.

Il existe des métaux courants plus électropositifs et plus capacitifs, Ex : Mg, Al. Mais leur réactivité est trop grande. Dans une pile aqueuse, ils doivent être passivés pendant le stockage et

après mise en service l'autodécharge devient très importante. On ne peut donc pas envisager de meilleur métal que le zinc pour les piles en milieu aqueux, seul milieu répandu dans le "grand public".

MnO₂ est un oxyde naturel, stable, peu coûteux. Il n'est pas toxique. Son insolubilité absolue dans un grand nombre de milieux, ainsi que celle de ses produits de réduction, évite une autodécharge rapide. Il possède une structure cristalline "ouverte" qui permet la diffusion interne des "cations" H⁺ (ou Li⁺), diffusion nécessaire pour aller au delà d'une simple réduction en surface du matériau. Il est également conducteur électronique. Il possède donc les 2 qualités requises pour une masse active positive : conduction ionique et électronique (cette dernière étant généralement augmentée par addition de carbones ou de graphite, meilleurs conducteurs). Sa grande densité lui confère une capacité volumique importante.

La gélification de l'électrolyte en 1886 par Carl Geissner a permis l'essor de la pile "sèche", utilisable dans n'importe quelle orientation, et l'utilisation des piles dans les matériels "portables".

Le fonctionnement du couple Zn / MnO₂ en milieu alcalin est connu depuis très longtemps (1882), mais ce n'est qu'après 1950 que le besoin de piles de puissance pour l'alimentation des magnétophones a provoqué son développement industriel. Entre temps, la pile "Leclanché" a longtemps gardé une prédominance presque absolue dans le marché des piles "grand public". Les piles alcalines s'imposent progressivement : 50 % du marché aujourd'hui contre 25 % en 1982. Salines ou alcalines les piles "grand public" se présentent essentiellement sous trois formes cylindriques, plates et parallélépipédiques.

En France, toute la série de piles est fabriquée aux formats usuels : R6, R12, R14, R20, par Ralston Energy System qui a racheté Wonder et les marques Mazda et Cipel en 1989. Le format R12 (en France seulement) sert à la fabrication des piles plates de 4,5 V. Les autres formats les plus classiques sont les boutons SR 44, la pile 6 F 22 (9 V) qui contient 6 éléments parallélépipédiques en série et le format cylindrique LR3, plus petit que la R6 et très utilisé dans les télécommandes.

3. Pile Leclanché

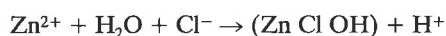
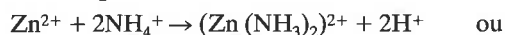
La pile "Leclanché" est toujours le moins coûteux et le moins dangereux des générateurs électrochimiques. Elle utilise le système :

Zn / ZnCl₂, NH₄Cl aqu // NH₄Cl / MnO₂ / carbone, tension nominale : 1,5 volt.

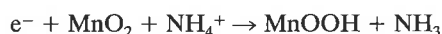
Le boîtier en zinc sert d'anode.

La capacité est limitée par MnO₂ pour éviter que le boîtier ne se perce.

A la décharge, le compartiment anodique s'acidifie par hydrolyse du ZnCl₂ formé :



Cependant le compartiment cathodique devient basique :



La différence de pH peut facilement atteindre 7 unités correspondant à une polarisation de 0,420 volt (60 mV / pH). La tension aux bornes en fonctionnement est donc généralement comprise entre 0,9 et 1,2 volt selon le régime. Après usage, la tension aux bornes remonte progressivement au fur et à mesure que la diffusion diminue puis annule le gradient de pH.

Les performances des piles Leclanché dépendent de deux facteurs principaux : la qualité du MnO₂ et la quantité de ZnCl₂ dans l'électrolyte par rapport à NH₄Cl. Sans ZnCl₂, les performances à froid (0 °C et au-dessous) sont mauvaises, mais NH₄Cl

tamponne mieux que ZnCl₂ le pH au voisinage de l'anode de zinc. Ainsi, avec les électrolytes riches en ZnCl₂, ou lorsque la pile est déchargée, même partiellement, le pH à l'anode devient plus bas, ce qui provoque une accélération de la corrosion, donc du dégagement d'hydrogène. Quand la pile est complètement déchargée, la production d'hydrogène peut augmenter sensiblement la pression interne et provoquer des fuites d'électrolyte par les joints ou par les trous qu'une corrosion par piqûres a pu percer dans le boîtier.

L'électrolyte, corrosif, abîme les connexions électriques si la pile est laissée dans l'emplacement de l'appareil à alimenter. Il n'est donc pas recommandé d'utiliser des piles "Leclanché" dans les appareils électroniques coûteux. Pour cette raison, les constructeurs d'appareils suggèrent d'enlever les piles si l'appareil doit être laissé en stockage prolongé, et les constructeurs de piles veillent à réduire la corrosion.

Pour cela, il faut utiliser un MnO₂ aussi pur que possible. Le minerai naturel est utilisable, mais il contient du fer, du nickel, du cuivre et d'autres métaux. Dissous dans l'électrolyte, le fer diffuse et se dépose sur le zinc où il constitue une zone privilégiée de réduction des protons en hydrogène (accélération de la corrosion). Le minerai MnO₂ est normalement lavé en milieu acide pour éliminer les métaux solubles, mais un meilleur produit est obtenu par traitement chimique.

Un traitement thermique transforme MnO₂ "naturel" en Mn₂O₃, ce qui détruit complètement le réseau cristallin ; Mn₂O₃ est ensuite attaqué à l'acide sulfurique et subit une dismutation en sulfate de manganèse, MnSO₄, soluble et en MnO₂ dit "chimique" de structure très poreuse. En même temps, l'attaque acide dissout beaucoup d'impuretés qui faciliteraient l'autodécharge des piles à MnO₂ "naturel".

Le sulfate de manganèse, purifié, peut être converti à nouveau en MnO₂ dit "électrochimique" par oxydation anodique. Sa structure présente beaucoup de défauts, ce qui le rend très réactif. C'est la plus appréciée des 3 variétés de bioxyde de manganèse.

Pour ralentir encore la corrosion du zinc, celui-ci est parfois légèrement amalgamé. On connaît les méfaits écologiques du mercure. Bien que chacune en contienne peu, les piles font partie des produits de grande consommation et, pour cette raison, se trouvent rejetées dans les ordures ménagères, où le mercure peut se concentrer. Les fabricants ont donc cherché à en minimiser la quantité ou à le supprimer. La société française Wonder a été la première au monde à commercialiser en 1987 une pile dite "verte" dans laquelle le mercure était remplacé par une faible quantité d'un tensioactif organique inoffensif, capable, comme le mercure, de réduire fortement la corrosion du zinc dans les piles salines et alcalines. Le brevet français 2.567.328 du 4 juillet 1984, détenu par Wonder, concerne le remplacement total du mercure des piles salines et celui partiel des piles alcalines par un composé perfluoré éthoxylé dénommé F1 et commercialisé par Atochem. Pour cette action, Wonder a été distingué par un prix de l'environnement en France, puis par les communautés européennes, et a reçu enfin la distinction du Mark d'Or en Allemagne.

Tous les constructeurs ont commencé à réduire les taux de mercure, mais l'enquête récente de "50 millions de consommateurs" (n° 235 de janvier 1991) montre que des piles salines contiennent encore du mercure. Il est vraisemblable qu'il sera prochainement totalement éliminé des piles salines en Europe.

Les performances des piles "Leclanché" ne sont pas excellentes, surtout à fort régime. Outre la polarisation due à la variation de pH, la diffusion des protons dans MnO₂ limite très fortement la puissance disponible et bloque le générateur très rapidement à fort régime avant d'avoir épuisé sa capacité électrochimique. La compétition avec les piles alcalines a conduit les fabricants à améliorer sensiblement les performances des piles "Leclanché". Le mouvement a été principalement provoqué par UICAR en 1983, et porte principalement sur la technologie de fabrication (plus de matière chimique active dans le même volume), la qualité du MnO₂ et l'augmentation de la teneur en ZnCl₂, tout en

conservant un coût modéré. Les fabricants français ont rapidement suivi.

Beaucoup moins chères que les piles "alcalines", les piles "salines" sont très performantes pour les applications intermittentes (sonneries ménagères, lampes de poche) et à très faible régime (horlogerie, décharge en 200 h), avec des capacités comparables aux alcalines. Leurs performances s'effondrent en régime fort (décharge en 5 heures) et continu (radiocassettes, magnétophones), applications pour lesquelles elles ne sont pas adaptées.

Elles sont considérées comme inoffensives en usage normal (sauf la corrosion au stockage des piles déchargées) et très peu dangereuses en usage abusif, par exemple montée à l'envers dans une série, en tentative de recharge, ou jetées au feu.

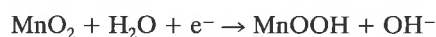
4. La pile alcaline

Elle a été conçue et développée pour fournir de la puissance. Bien qu'utilisant le même couple électrochimique que la pile Leclanché, elle s'en distingue très nettement par sa conception et ses performances.

L'électrolyte, constitué d'une solution de potasse à 40 %, un peu plus concentré que pour l'accumulateur nickel-cadmium, est un bon conducteur ionique, même à froid (-40 °C) ; il est par ailleurs saturé en zincate pour ralentir la corrosion du zinc et gélifié par un épaississant tel que l'hydroxyéthylcellulose, la carboxyméthylcellulose ou des dérivés acryliques.

Le bioxyde de manganèse, plus pur et plus actif que celui utilisé pour la pile "Leclanché", est "activé chimique" ou de préférence "électrochimique". Mélangé à du graphite, il est comprimé sous forme d'anneaux cylindriques qui sont empilés en force dans un godet d'acier nickelé servant de collecteur positif. L'intérieur libre du cylindre de MnO₂, doublé d'un sac séparateur en fibre synthétique, est rempli par la masse négative constituée de poudre de zinc et de la solution de potasse saturée de ZnO. Une tige centrale en laiton sert de collecteur négatif de courant.

A l'électrode positive, la réduction de MnO₂ génère des ions OH⁻ :



à l'électrode négative, ils sont consommés :



Le potentiel en circuit ouvert vaut environ 1,55 volt à l'état initial.

La qualité du bioxyde utilisé, la dispersion du zinc et la conductibilité de l'électrolyte expliquent, pour une part, la puissance disponible. La faible variation de la concentration de l'électrolyte au cours de la décharge explique que la capacité dépende peu de la cinétique de décharge, contrairement à celle de la pile "Leclanché", dont la capacité n'est bonne qu'en décharge intermittente ou à faible puissance. La décharge s'arrête quand la percolation électronique entre les grains de zinc n'est plus assurée. Un compromis judicieux entre la conductance du zinc et celle de l'électrolyte permet d'obtenir une consommation régulière de la masse anodique de l'extérieur vers l'intérieur, et d'obtenir une consommation totale du zinc même à forte puissance.

La corrosion du zinc pur divisé serait très rapide s'il n'était protégé par la présence d'un peu de mercure. Mais la présence de ce métal pose un problème écologique sérieux car les piles usagées sont généralement évacuées dans les ordures ménagères. Un projet de directive du Conseil européen du 7 juin 1990 concernant les piles et les accumulateurs usagés, prévoit l'interdiction au 1^{er} janvier 1993 des piles alcalines contenant plus de 0,025 % en poids de mercure. Les piles alcalines sans mercure commencent à apparaître sur le marché. L'amélioration écologique se fait toutefois aux dépens de la conservation et de la puissance.

A l'état neuf, il est dangereux de court-circuiter une pile alcaline. L'énergie est intégralement transformée en chaleur à l'intérieur

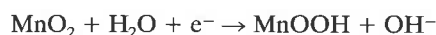
de la pile, et la puissance est suffisante pour que la température monte vite et augmente la pression interne, ce qui provoque l'ouverture de la soupape de sécurité.

En général, la quantité de zinc est limitante, ainsi quand la pile est complètement déchargée, le zinc a disparu, la corrosion cesse, il n'y a donc plus le risque, comme dans le cas de la pile "Leclanché", de surpression interne due au dégagement d'hydrogène provoquant un suintement d'électrolyte corrosif.

Cependant, la vitesse de corrosion du zinc est telle qu'il n'est pas possible de construire la pile complètement étanche. Il est donc prévu que l'hydrogène formé puisse s'échapper par un évent. En principe, l'électrolyte, gélifié, ne peut s'échapper par cet évent. L'autodécharge est en principe assez faible, de l'ordre de 5 % par an à 20 °C, sa limitation exige un contrôle strict de la pureté des matériaux et de la propreté des matériels de production. Du fait de l'autodécharge, il n'est pas possible de garantir la capacité résiduelle d'une pile. Comme il est déconseillé d'associer des piles de capacités différentes, il est donc souhaitable, dans les appareils, de remplacer simultanément les piles usagées par un nombre équivalent de piles neuves du même lot, présentant toutes les mêmes caractéristiques.

Chaque pile est examinée avant sa commercialisation : tension à vide et courant de court-circuit sont vérifiés. Cependant, la valeur exacte de la capacité d'une pile au moment de l'utilisation reste mal connue et difficile à prévoir. Une pile neuve contient environ 230 Wh/dm³ et peut être déchargée avec cette capacité au régime C/5 (en cinq heures). Au même régime une pile "Leclanché" de même volume serait environ 4 fois moins capacitive. La pile alcaline, malgré son prix 2 fois plus élevé, est donc plus économique que la saline pour les applications de puissance, ou à basse température. Ce n'est pas vrai en régime lent (horlogerie) ou intermittent (sonneries). Le risque de fuite est également bien moindre dans le cas des piles alcalines, ce qui est important pour l'alimentation des appareils électroniques coûteux : lecteur de disque compact, ordinateur portable, appareil photographique...

En principe la réaction :



est réversible dans une certaine mesure. Parmi les nombreux travaux sur MnO₂, ceux soutenus par le PIRSEM (CNRS) ont permis d'identifier les variétés les mieux réversibles. Jusqu'à présent toutes les tentatives de commercialisation d'accumulateurs Zn / MnO₂ ont échoué, car cet accumulateur est trop sensible à la surdécharge et sa capacité baisse de cycle en cycle et devient rapidement trop faible. Rien n'indique la proximité d'une commercialisation de générateurs alcalins rechargeables à base de bioxyde de manganèse, cathode maintenant utilisée pour les accumulateurs à anode de lithium. Pour le moment, il faut bien se garder de vouloir recharger des piles alcalines usagées, elles ne sont pas construites pour cela, le risque est grand d'électrolyser l'électrolyte en mélange tonnant hydrogène / oxygène, pouvant exploser sous l'effet de la chaleur de la recombinaison. Si la réversibilité des réactions électrochimiques ne peut pas être utilisée pour la recharge des piles alcalines, c'est cependant elle, en partie, qui leur permet d'être puissantes, grâce à la valeur élevée des courants d'échange et donc aux transferts rapides d'électrons aux masses actives négatives et positives.

5. Piles aluminium ou magnésium/bioxyde de manganèse

En dépit d'un potentiel théorique intéressant, d'un équivalent électrochimique élevé, d'une faible densité et d'un bas coût, ni l'aluminium, ni le magnésium n'ont pu réussir à se placer sur le marché des piles "grand public". Ou le métal est complètement passivé par son film d'oxyde, ou il est attaqué par la solution d'électrolyte qui l'élimine.

Des piles magnésium/MnO₂ de type amorçables ont été réalisées pour des usages militaires. Le potentiel théorique se situe vers 2,9 V, mais la tension en circuit ouvert n'est que de 2 V, limite pratique des tensions par élément en électrolyte aqueux. La puissance est élevée, mais la durée de vie après amorçage est courte.

Du fait de sa réactivité, l'aluminium, comme le magnésium, peut s'employer massif ou en feuille. De nouveaux alliages d'aluminium, à vitesse de corrosion ralentie, ont amélioré les performances, notamment les rendements faradiques des générateurs habituellement de forte puissance et de haute énergie spécifique. Cependant, ils ne peuvent être construits que réalimentables ou amorçables. Les développements les plus intéressants concernent les générateurs militaires amorçables aluminium / oxyde d'argent pour la propulsion des torpilles, et les générateurs aluminium / air qui peuvent être alimentés en continu par un barreau d'aluminium ou, dans la version Sorapec alimentés par des billes d'aluminium dans un électrolyte à circulation. Pour être mécaniquement rechargeables, ces générateurs doivent être conçus en prévoyant l'élimination des oxydes et hydroxydes d'aluminium.

Les applications civiles concernent les réémetteurs radio - télévision isolés, pour lesquels la société anglaise Chloride commercialise des générateurs aluminium-air. Des générateurs font l'objet de nombreuses études pour le véhicule électrique, mais ne sont pas commercialisés.

6. Les piles zinc-air

En France, elles sont fabriquées par la SAFT dans son usine de Poitiers. Elles comportent un électrolyte salin (plus économique) ou alcalin (plus performant). Des piles zinc-air de fortes capacités, jusqu'à 3 000 Ah, sont disponibles. L'anode est alors en zinc massif. Les versions les plus connues du public concernent les alimentations des clôtures électriques pour les troupeaux. Elles servent également pour l'alimentation des balises radio isolées et des signalisations de chemin de fer, dans leur version électrolyte alcalin, spécialement pour les pays froids.

Des piles boutons et leurs associations sont fabriquées pour le marché "grand public" (en particulier pour les prothèses auditives). Dans ce cas l'anode est une suspension de poudre de zinc dans de la potasse gélifiée. La cathode comporte le container positif, avec les trous d'accès pour l'air, bouchés avant la mise en service, la couche de distribution de l'air et l'électrode à air proprement dite. La cathode fonctionne avec l'oxygène de l'air, le générateur contient donc essentiellement la masse anodique en zinc, ce qui lui confère une densité d'énergie, volumique et massique, très élevée, jusqu'à 900 Wh/dm³.

L'électrode à air est généralement réalisée en carbone poreux, activé, de grande surface spécifique. La puissance disponible dépend beaucoup de sa qualité et de la géométrie de la construction de la pile qui facilite ou non la circulation de l'air et la consommation uniforme du zinc. En général, il n'est pas économique d'utiliser des catalyseurs à base de métaux précieux, et le fonctionnement de l'électrode à air est lent, irréversible, avec un potentiel mal défini, voisin de 1,4 volt en circuit ouvert. La puissance massique de la pile zinc-air est donc en général très faible, elle dépend également de contraintes liées à l'environnement : température, humidité, carbonatation de l'électrolyte lorsqu'il est alcalin. La conservation est très bonne jusqu'à la mise en service par ouverture des accès d'air (activation). L'autodécharge peut se produire ensuite par diffusion de l'oxygène dissous jusqu'au zinc. Les plus grosses piles peuvent cependant fonctionner plusieurs années.

Les principaux avantages de ce générateur sont :

- forte densité d'énergie volumique,
- faible coût du watt-heure,
- bonne conservation avant activation,
- courbe de décharge plate.

Le principal inconvénient est sa puissance volumique faible, pouvant diminuer au vieillissement selon la qualité de l'électrode à air.

7. Autres piles à forte densité d'énergie volumique

Outre l'intérêt général de concentrer la source d'énergie dans le plus faible volume possible, le développement de l'électronique intégrée a conduit à une demande élevée en générateurs électrochimiques miniaturisés : piles "boutons" pour l'alimentation des montres, calculatrices, dispositifs d'affichage... Les piles "boutons" grand public sont à anodes en poudre de zinc (amalgamé) (capacité limitée par l'anode) à électrolyte alcalin (soude ou potasse). L'objectif est de dépasser 230 Wh/dm³ capacité volumique des piles Zn-MnO₂ alcalines. La corrosion possible du zinc empêche de les construire rigoureusement étanches.

7.1 Pile Zn-HgO

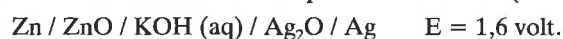
Introduit en 1940 par Mallory-Ruben, (Duracell), le système électrochimique est :



La composition de l'électrolyte et la tension en circuit ouvert restent constantes pendant la décharge (étalon de tension). La formation de mercure assure une bonne conductivité de la masse cathodique. La décharge fait appel à la réduction des ions Hg²⁺ dissous. Cette solubilité est faible ce qui limite la puissance, surtout à froid (1 mA pour les piles boutons). Mais la solubilité non nulle des ions Hg²⁺ entraîne une certaine autodécharge. La capacité atteint 550 Wh/dm³. La courbe de décharge est très plate et elles sont utilisées comme étalon de tension.

7.2 Piles Zn-Ag₂O et Zn-AgO

Le système a été introduit en 1960 par Union Carbide (UCAR) :



Beaucoup plus coûteux que Zn / HgO, il apporte des avantages parfois indispensables : tension nominale plus importante > 1,5 volt, et surtout puissance importante, liée en partie à la plus grande solubilité du cation Ag⁺ et en partie à la formation d'argent métallique, bon conducteur, pendant la décharge. Des générateurs de grande taille, très puissants (> 2,5 kW/kg), ont été construits avec ce système, plusieurs fois rechargeables. Des boutons Zn/Ag₂O peuvent fournir des impulsions brèves de 100 mA pendant 1 à 2 secondes. La capacité est de l'ordre de 500 Wh/dm³. Elle peut être augmentée et atteint 600 Wh/dm³ en utilisant un mélange Ag₂O + Ag₂O₂ dans la masse cathodique. Leur autodécharge est plus rapide que celle des piles au mercure et leur tension moins bien définie, ce qui ne gêne pas les applications habituelles.

L'alimentation des montres est la principale utilisation de ces générateurs pour le grand public. Les piles à l'argent, assez puissantes pour alimenter les montres à éclairage nocturne, ont tendance à supplanter les piles au mercure. Les piles usagées sont collectées et stockées. Il n'y a pas de constructeur français.

8. Perspectives à propos des piles "grand public"

Le système zinc-MnO₂ - milieu aqueux ne paraît pas menacé dans les années futures. Prochainement, il sera vendu absolument sans mercure sous ses deux versions : la pile "Leclanché", économique, et la pile "alcaline", puissante. Cependant la pile

saline cède régulièrement du terrain à la pile alcaline, cela prouve que les besoins de générateurs économiques sont relativement limités. Cela peut tenir aussi à la qualité parfois moins bonne de la construction des piles salines, avec des risques de fuite que l'utilisateur n'accepte pas et qui l'orientent vers l'achat des piles alcalines, beaucoup plus fiables. La recherche de la qualité et de la fiabilité est d'ailleurs un des soucis premiers des constructeurs européens de piles alcalines face à leurs concurrents japonais.

La faible puissance des piles "Leclanché" s'accommoderait bien d'une "recharge" par l'air de la masse cathodique. Des recherches sont en cours, elles conduiront à une forme plus performante du zinc - air en puissance instantanée. La pile alcaline rechargeable semble plus éloignée à cause des difficultés du contrôle de la charge et de la profondeur de décharge, difficultés incompatibles avec une utilisation grand public.

La concurrence principale des piles alcalines se situe au niveau des "piles" rechargeables, actuellement des accumulateurs nickel-cadmium, moins capacitifs, mais plus puissants. Or, il ne semble pas que l'évolution aille dans le sens de l'augmentation de la puissance des piles alcalines, il faut pour cela un zinc très divisé, donc amalgamé pour éviter l'autodécharge. Cependant la sujétion de la recharge est encore inacceptable pour beaucoup d'utilisateurs qui préfèrent les piles "jetables", par ailleurs beaucoup plus capacitives.

Le besoin de piles de capacité importante, connue avec certitude, de capacité résiduelle connaissable, est encore limité dans le grand public : à long terme, il entraînera une partie du marché vers des piles au lithium adaptées. C'est une des raisons de la présence sur le marché de piles 1,5 V Li / FeS₂, aussi capacitives que Zn / AgO, mais dont l'autodécharge est, en principe, très faible et qui peuvent être directement substituées aux piles alcalines de même format. Leur part de marché, encore très faible, ne semble pas cependant augmenter très rapidement.

E. LES GÉNÉRATEURS SPÉCIAUX

Il s'agit, à chaque fois, de cas particuliers où une application déterminée commande l'utilisation d'un générateur adapté au coût éventuellement élevé. Ils seront classés en : générateurs au lithium, y compris piles à déclenchement thermique ; accumulateurs au lithium, y compris générateurs à électrolyte solide polymère et super-condensateurs ; générateurs spatiaux ; accumulateurs à haute température ; piles à circulation d'électrolyte. L'accent sera mis sur les objets effectivement commercialisés, en indiquant les perspectives industrielles et les études en cours, dans la mesure où elles sont connues. Les entreprises françaises ont toujours été très actives dans ce domaine.

Parmi les résultats récents citons : la production en très grande quantité de piles Li / SO₂ par SAFT America, la mise au point d'un nouveau matériau de cathode pour pile à déclenchement thermique, le VOC, le développement d'un accumulateur au lithium et la qualification par l'Agence Spatiale Européenne (ESA) des accumulateurs spatiaux Ni / H₂ haute pression, tous les trois par SAFT France.

1. Piles et accumulateurs au lithium

1.1 De l'intérêt du lithium

Le lithium possède deux avantages évidents :

Un potentiel standard, le plus bas de tous les éléments :

$$E^{\circ} = -3 \text{ V} / \text{ENH}$$

une capacité massique très élevée : 3,87 Ah/g [8,9].

La valeur du potentiel standard dépend en fait du milieu, car il est lié à l'énergie de solvation du cation Li⁺ ou à l'énergie réti-

culaire du sel de lithium formé, énergies toujours assez élevées en raison du champ électrique élevé à la surface de l'ion Li⁺ de petite taille.

Le lithium possède deux autres avantages, moins évidents, mais aussi déterminants : une grande facilité de mise en œuvre et, surtout, une passivation remarquablement réversible. Le lithium, très malléable, se travaille commodément à l'air sec. À l'air humide, il se nitrure et devient dur, cassant et dangereux. Il est donc manipulé en "salle sèche". Sa réactivité avec l'azote et l'eau impose la fabrication de générateurs rigoureusement étanches, ce qui est une sécurité pour les applications qui craindraient les fuites d'électrolyte corrosif.

À cause de sa très grande réactivité, le lithium est thermodynamiquement instable dans presque tous les milieux. Mais de nombreux milieux liquides non aqueux forment, à la surface du lithium, une couche de passivation insoluble et étanche qui protège le métal contre toute attaque ultérieure. Il se forme, par exemple, une couche de chlorure de lithium LiCl dans les générateurs Li / SOCl₂. Dans ce composé ionique, les anions, de grande taille, sont jointifs, mais le cation lithium, de petite taille, migre facilement de site en site : la couche de passivation possède donc une conductivité ionique et constitue, à proprement parler, un électrolyte solide séparant le lithium métal de la masse active positive. Lors de la fermeture du circuit électrique extérieur, à la mise en service de la pile, les ions Li⁺ migrent sous l'effet du champ électrique et permettent la réaction électrochimique de décharge $\text{Li} \rightarrow \text{Li}^+ + \text{e}^-$. Le volume spécifique du métal lithium étant beaucoup plus élevé que celui de l'ion, la couche de passivation se fissure au cours de la décharge et, même si le métal mis à nu se repassive immédiatement, la couche de passivation reste mince et gêne peu le passage des ions. Cette passivation est la cause d'un certain retard à obtenir la tension de fonctionnement convenable à la mise en service après un temps de stockage prolongé, délai variable selon la nature de la pile et l'habileté du constructeur. Cet électrolyte solide, formant couche de passivation, permet également la recharge des accumulateurs au lithium, le métal se formant à l'abri de cette couche. Bien sûr la rupture et la formation du film de passivation, lors des modifications de volume qui accompagnent la charge et la décharge, entraînent un manque à 100 % du rendement faradique. Ce manque est largement compensé par les qualités essentielles des générateurs au lithium. La couche de passivation se reforme après ouverture du circuit ce qui permet un usage intermittent, elle empêche l'autodécharge, beaucoup plus faible pour les générateurs au lithium que pour les générateurs en milieux aqueux, elle permet l'utilisation de cathodes à potentiel élevé et donc de construire des générateurs de tension bien plus élevée que le domaine de stabilité de l'électrolyte.

Les générateurs au lithium comportent les piles à cathode liquide, de fortes capacité et puissance, les générateurs à électrolyte organique, les piles à déclenchement thermique et les générateurs à sels fondus.

1.2 Les piles à cathode liquide

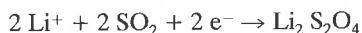
Deux couples principaux se partagent le marché des piles à cathodes liquides :

le couple lithium - anhydride sulfureux, Li / SO₂, et le couple lithium - chlorure de thionyle, Li / SOCl₂. Dans les deux cas la conductivité importante, même à froid, des électrolytes utilisés permet de construire des générateurs de puissance.

1.2.1 Le couple lithium - anhydride sulfureux

Ce générateur n'est pas construit en France, mais la filiale SAFT America d'Alcatel Alsthom en est le plus important constructeur mondial, elle le produit aux USA par millions d'exemplaires pour l'armée américaine. L'anode est en lithium, la cathode est une masse poreuse de carbone de grande surface spécifique imprégnée d'un liquide constitué par un mélange d'acétonitrile

(solvant), de bromure de lithium (sel) et d'anhydride sulfureux (oxydant). Au départ, l'électrolyte contient 64 % en poids de SO₂ et une mole par litre de LiBr. Sa conductivité varie de 0,02 à 0,1 ohm⁻¹.cm⁻¹ quand la température varie de - 60 à + 100 °C. Un séparateur, en polypropylène microporeux par exemple, empêche les courts-circuits entre anode et cathode. Le générateur est généralement construit spiralé pour obtenir une puissance élevée. Les problèmes technologiques de construction sont considérables, liés au caractère corrosif de l'électrolyte et à la pression de vapeur de SO₂ qui peut atteindre 30 atm à 100 °C, pression limite avant l'ouverture de la valve de sécurité. Il se forme, à la surface du lithium, une couche de passivation en dithionite de lithium très peu soluble, le dithionite précipite progressivement au cours de la décharge dans la cathode poreuse :



La réaction est théoriquement réversible et de nombreux laboratoires industriels essayent de mettre au point un accumulateur Li / SO₂, dont le développement se heurte à des problèmes de sécurité considérables. Le générateur présente une tension de 3 volts en circuit ouvert et peu de délai à la mise en service. Au format R 20, on atteint une énergie spécifique de 330 Wh/kg soit 525 Wh/dm³, la résistance interne est voisine de 0,8 ohm à température ordinaire. L'autodécharge est faible, 10 % environ en cinq ans. Il est prisé pour sa possibilité de fonctionner à très basse température, officiellement - 54 °C, record de tous les générateurs commercialisés. Il est utilisé pour cela lors des expéditions polaires (à peu près la seule utilisation civile de ce couple), il peut fonctionner officiellement jusqu'à la température maximum de 70 °C. Il n'existe pratiquement pas d'applications civiles, car ce générateur a la réputation d'être dangereux en cas d'usage abusif. Il semble, en effet, que le dithionite de lithium très divisé formé à basse température puisse exploser sous l'effet d'un réchauffement brutal, d'un choc violent, ou d'une mise en surdécharge, situation qui forme du lithium divisé dans la masse cathodique. Outre les dégâts mécaniques éventuels, une explosion envoie dans l'environnement des gaz toxiques et corrosifs, ce qui n'est évidemment pas souhaitable. Néanmoins, l'armée américaine le considère comme un couple parvenu à maturité et fiable, c'est la pile à tout faire de l'armée : transmissions, émission de signaux de secours, alimentations électriques des munitions "intelligentes" ... Elle a, bien entendu, organisé la collecte et la destruction des piles usagées.

Au cours du 34^e "International Power Sources Symposium", (25-28 juin 1990 à Cherry Hill, New Jersey), on note 3 communications concernant ce couple, une sur la mise au point de batteries résistant aux chocs thermiques (- 55 à + 85 °C), mécaniques (50 G, 10 ms) et aux vibrations (10 G de 5 à 2000 Hz), une autre sur les applications possibles, y compris spatiales, et la dernière sur la mesure de l'état de charge par impédancemétrie. On y trouve également 3 communications sur les recherches concernant les générateurs rechargeables Li / SO₂.

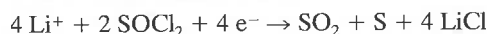
En juillet 1989, l'armée américaine avait commandé à SAFT pour 14 243 040 US \$ de générateurs Li /SO₂ après une commande d'environ 28 millions de dollars en 1988. SAFT n'est pas le seul fournisseur en Amérique, mais actuellement le plus important [10].

1.2.2 Le couple lithium - chlorure de thionyle

L'histoire du couple Li /SOCl₂ en générateur électrochimique a commencé en 1969 avec la description, par J.P. Gabano en France, d'un accumulateur au lithium-chlore à électrolyte à base de SOCl₂. En 1972, Blomgren, en Allemagne, prend le premier brevet décrivant le système lithium, chlorure de thionyle, carbone. En France, les piles sont fabriquées par la SAFT, à Poitiers depuis environ dix ans, après un développement auquel sont associés les noms de J.P. Gabano et M. Broussely notamment. Les applications sont principalement militaires, mais le marché des applications civiles se développe : cela nécessite la mise en place d'un système de récupération des piles usagées. Les utilisations

principales sont l'électronique portable, les émetteurs radio, les jumelles infrarouge, l'alimentation des lasers pour la télémétrie, les capteurs... Les modèles commerciaux sont aux formats 1/2 AA, AA (R6), R14, R20, et un format spécial : diamètre 26 mm, hauteur 19 mm. Les capacités vont de 0,85 à 13 Ah pour une tension nominale de 3,5 V. La construction est de type bobine (forte capacité) ou spiralée (forte puissance), similaire à celle des piles Li / SO₂, avec un collecteur de courant en carbone poreux, pouvant comporter un catalyseur. Les problèmes technologiques de résistance à la corrosion, d'étanchéité et de soudure verre métal sont considérables.

La réaction cathodique admise s'écrit :



Le soufre et le chlorure de lithium, insolubles, précipitent progressivement dans la masse cathodique au cours de la décharge. La réaction n'est, évidemment, pas réversible.

Au format R 20, la capacité peut atteindre 660 Wh/kg, 1240 Wh/dm³, avec une résistance interne de l'ordre de 0,2 ohm ou moins. C'est le générateur commercial le plus puissant et le plus capacitif, il serait donc dangereux de le court-circuiter.

En effet, si la température interne atteint 180 °C, le lithium fond et réagit de façon explosive avec le chlorure de thionyle. Pour l'éviter, chaque batterie de piles est munie d'un fusible thermique, réversible, qui empêche le passage du courant au-dessus d'une certaine température, et chaque pile unitaire est munie d'un fusible ordinaire qui fond au-delà d'un courant maximum, ce qui rend alors la pile inutilisable. La capacité de la pile est limitée par la quantité de lithium, de façon à ce que la résistance interne n'augmente pas trop en fin de décharge, ce qui limite encore les risques d'explosion. Les piles Li / SOCl₂ sont actuellement considérées comme sûres et fiables. Les piles de faible puissance (AA et 1/2 AA) sont produites à plusieurs millions d'exemplaires par an, pour des applications de maintien de mémoire notamment. Les piles spiralées de forte puissance sont principalement utilisées par les militaires. Leur prix élevé reste un handicap à leur utilisation pour les applications civiles.

Le chlorure de thionyle forme, à la surface du lithium, une couche de passivation en chlorure de lithium qui croît lentement avec le temps (environ 0,5 à 1 % d'autodécharge par an), mais qui devient relativement résistante au passage des ions lithium, ce qui provoque un retard assez important à la mise en tension après un stockage prolongé à température élevée. Une solution a été apportée récemment par la SAFT en ajoutant à l'électrolyte LiAlCl₄ un anion complexe du type (ClSO₃)₄Al⁻ de grosse taille qui remplace des ions chlorure dans la couche de passivation et facilite la migration des ions lithium. Le retard à la mise en service est ainsi très atténué, même après des années de stockage. Comme les piles à SO₂, les piles au chlorure de thionyle peuvent fonctionner à très basse température, officiellement de - 40 °C à + 70 °C. Aux USA, de très grosses piles ont été construites (2 000 à 16 000 Ah) pour l'alimentation des silos Minuteman. Des piles analogues équiperont le vaisseau spatial Hermès et fourniront l'électricité nécessaire au retour sur terre en cas de panne des systèmes d'alimentation principaux.

Les études actuelles, en France en particulier, portent également sur les générateurs de forte puissance (plusieurs centaines de kW) avec circulation de l'électrolyte pour en assurer le refroidissement, principalement destinés à la propulsion des torpilles ou de petits véhicules sous-marins.

D'autres études portent sur le développement de générateurs Li /SO₂Cl₂, lithium-chlorure de sulfuryle, ou sur l'utilisation de composés interhalogènes comme BrCl en solution dans SOCl₂ ou SO₂. Ces systèmes seraient encore plus capacitifs, de tension plus élevée, théoriquement réversibles et potentiellement très puissants [11]. Mais il ne semble pas que ces générateurs soient encore très répandus. En 1991, des publications font état de recherches sur les piles lithium-fluorures d'halogènes, BrF₃ en particulier [12].

En France, les études sur les piles au lithium ont largement bénéficié du soutien de la DRET.

1.3 Les piles à électrolyte organique

De très nombreux travaux, partout dans le monde, ont porté sur la mise au point de piles au lithium à électrolyte à base de solvant organique. Au Japon, Matsushita a développé la filière originale $\text{Li}(\text{CF})_x$, aux USA, toutes sortes de cathodes à base d'oxydes et de sulfures ont été examinées, seul subsiste pratiquement le bioxyde de manganèse MnO_2 , en particulier développé par Sanyo au Japon. En France, la SAFT a commercialisé successivement les cathodes à base de chromate d'argent pour les stimulateurs cardiaques, d'oxyde de cuivre, de bismuthate de plomb, de MnO_2 et d'oxyphosphate de cuivre.

Tous ces générateurs fonctionnent sur le principe d'intercalation du cation lithium dans le réseau cristallin de la masse cathodique. Le produit d'intercalation peut être instable et évoluer spontanément, c'est le cas de $(\text{CF})_x$ (qui se transforme en fluorure de lithium insoluble et graphite conducteur électronique), de l'oxyde de cuivre, etc. L'intercalation dans MnO_2 est partiellement réversible, les systèmes complètement réversibles sont à la base du développement des accumulateurs au lithium (voir plus loin). Dans tous les cas, la conductivité relativement faible des électrolytes organiques et des masses cathodiques empêche d'obtenir des puissances élevées. Le but est, plus généralement, d'obtenir des énergies volumiques importantes pour remplacer des générateurs alcalins à base de zinc par des générateurs rigoureusement étanches, à autodécharge très faible et fonctionnant mieux à basse température, en pratique de -40 à $+70$ °C. Les générateurs 1,5 V à base de sulfures ont pratiquement maintenant tous disparu au profit des générateurs 3V nominal. Cependant Eveready, en 1989, a lancé sur le marché des éléments R6 spiralés Li / FeS_2 destinés à remplacer les piles alcalines pour les appareils de photo.

Les solvants organiques essayés sont très divers, le mélange carbonate de propylène, diméthoxyéthane est un des plus utilisés. Le carbonate de propylène passif le lithium par formation d'une couche de carbonate insoluble, il résiste bien à l'oxydation et sa constante diélectrique est assez élevée : 66. Le diméthoxyéthane solvate bien le cation lithium et diminue la viscosité de la solution. Il ne réagit pas avec le lithium et sa présence limite vraisemblablement les retards à la montée en tension. Les sels utilisés sont le perchlorate de lithium, toujours en faveur au Japon, l'hexafluoroarséniate de lithium aux USA, de plus en plus d'autres sels en France, trifluorométhane sulfonate par exemple, mais l'évolution n'est pas terminée. L'électrolyte ne sert qu'à transporter le cation lithium depuis l'anode jusqu'au site d'intercalation, il peut donc être présent en quantité limitée, l'usage du perchlorate de lithium ne présente pas de danger réel pour l'utilisateur de piles de petites dimensions et de faible puissance et ne pose pas les problèmes de pollution éventuelle des composés arséniés ou fluorés.

La capacité massique la plus élevée est obtenue avec $(\text{CF})_x$: 320 Wh/kg sous 2,8 V, mais l'énergie volumique la plus élevée l'est avec MnO_2 : 700 Wh/dm³, boîtier compris, sous 3 V. Ces deux systèmes se retrouvent dans les applications du maintien de mémoire, de l'alimentation en micro-électronique, en robotique, téléphone portable, ..., en concurrence avec les piles Li/SOCl_2 de petites dimensions et de faible puissance. Le couple lithium-chromate d'argent développé par la SAFT pour les stimulateurs cardiaques a disparu au profit du système lithium, iode, polyvinylpyridine qui n'est pas fabriqué en France. Le couple lithium-oxyde de cuivre de la SAFT utilise un électrolyte à base de dioxolanne, l'autodécharge y est absolument nulle, même après quinze ans de stockage à 20 °C, les performances restent celles d'une pile neuve, très bonne en capacité : 750 Wh/dm³, mais faible en tension de service : 1,5 V.

La variante à l'oxyphosphate de cuivre présente une tension de service plus élevée 2,5 V et la stabilité du système est telle que la pile peut être utilisée aux températures les plus élevées compatibles avec le lithium (fusion à 180 °C), et probablement au-delà si le montage était conçu pour fonctionner avec du lithium liquide. Pour cette raison, les piles à l'oxyde de cuivre ou à l'oxyphosphate sont utilisées pour l'instrumentation des têtes de forage

pétrolières et les applications à température élevée jusqu'à 170 °C. Sur ce point, la SAFT commence à être concurrencée par une pile $\text{Li}(\text{CF})_x$ haute température de Wilson Greatbatch Ltd, société qui lui a déjà pris le marché du stimulateur cardiaque. Les piles $\text{Li}-\text{MnO}_2$ sont vendues par SAFT en format bouton, les piles $\text{Li}-\text{CuO}$ en format cylindrique avec des capacités allant de 70 à 550 mAh pour les boutons, de 1 400 à 3 300 mAh pour les piles cylindriques. La rentabilité de ces fabrications est difficile à assurer en France où peu d'appareils électroniques sont fabriqués.

En Europe, Hoppecke (RFA) et Varta fabriquent également des piles $\text{Li}-\text{MnO}_2$.

1.4 Les piles à déclenchement thermique

De très nombreux missiles utilisent des moyens de guidage et doivent posséder une alimentation électrique autonome. Celle-ci doit être absolument fiable, disponible sans délai au moment du tir et fournir son énergie en un temps relativement court, donc être puissante. Les piles à déclenchement thermique sont les systèmes actuellement les plus utilisés. Le couple calcium-chromate de calcium a presque complètement cédé sa place au couple $\text{Li}/\text{Al} - \text{FeS}_2$, plus capacitif. L'électrolyte est un eutectique type $\text{LiCl}-\text{KCl}$ qui fond à 352 °C avec un gélifiant : MgO ou SiO_2 . Sa conductivité ionique est excellente à cette température. La mise en température est assurée par une composition pyrotechnique, à base de perchlorate de potassium et de poudre de fer par exemple. La pile est constituée par un empilement de disques, tour à tour : collecteur de courant, cathode, électrolyte, anode, collecteur, combinaison pyrotechnique. L'oxyde de fer formé au déclenchement assure la conduction électronique entre les éléments placés en série. Un tel générateur peut être conservé 20 ans à froid. Il est conçu pour être opérationnel en une fraction de seconde, à partir d'une température ambiante de -50 °C à $+60$ °C. Le générateur doit résister aux chocs, aux accélérations et aux vibrations. Dans ces conditions, les capacités spécifiques obtenues sont relativement faibles, de 20 à 30 Wh/kg tout compris, mais la puissance fournie peut être très importante car les densités de courant peuvent dépasser 10 A/cm², bien supérieures aux densités de courant accessibles à température ordinaire. Ce sont des dispositifs très fiables, il y a peu d'applications civiles.

Il existe beaucoup de modèles et beaucoup de fabricants, car les fabricants de missiles, comme Matra, ont souvent une production de piles thermiques. Parmi les industriels des générateurs, la SAFT occupe également une place privilégiée avec ses usines en France, en Grande-Bretagne et aux USA. Les recherches sont actives dans deux directions principales :

- 1) trouver de nouveaux matériaux cathodiques à tension plus élevée,
- 2) réaliser des "éponges à lithium" permettant d'utiliser du lithium liquide et gagner encore 300 mV par rapport à l'alliage Li/Al .

Un nouveau matériau cathodique, mis au point chez Alcatel Alsthom Recherche, est maintenant opérationnel à la SAFT, il s'agit du VOC, obtenu par traitement thermique approprié d'un mélange de V_2O_5 , de carbone et d'électrolyte ; il fonctionne pendant toute la décharge à 2,15 V contre 1,8 V pour FeS_2 [13].

Parmi les "éponges à lithium" les espoirs placés sur les alliages lithium-bore, étudiés en particulier à l'USTL à Montpellier, (C. Belin, Laboratoire des matériaux minéraux) n'ont pas encore abouti, en raison principalement des difficultés de mise en œuvre.

Ce point reste très important pour le développement de piles au lithium fonctionnant à haute température. Outre l'alliage Li/Al solide à 500 °C, SAFT utilise actuellement un matériau composite fer-lithium liquide plus performant à forte puissance. La pile thermique calcium / $\text{LiCl}-\text{KCl} / \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, déclenchée par une composition pyrotechnique à base de zirconium et de chromate de baryum, reste utilisée pour les cas où une activation très rapide est nécessaire, associée avec une courte durée de vie de l'engin.

1.5 Les accumulateurs au lithium

Les performances des piles au lithium rendent très attrayantes celles imaginables pour des accumulateurs correspondants, leur réalisation s'est toutefois heurtée à de nombreuses difficultés. Les principales voies explorées sont l'accumulateur Li-SO₂, l'accumulateur lithium-composé d'intercalation avec 3 variantes : électrolyte liquide organique, électrolyte solide polymère, cathodes en polymères conducteurs, et enfin l'accumulateur à haute température.

Il n'y a pas de publications sur des travaux français concernant l'accumulateur Li-SO₂. Les recherches, principalement aux USA et au Canada, semblent s'orienter vers l'utilisation d'électrolytes à base de tétrachloroaluminates de lithium [14]. Il ne semble pas exister d'objets industriels disponibles.

1.5.1 Accumulateur lithium - composé d'intercalation

De nombreux composés minéraux, oxydes et sulfures métalliques, forment avec le lithium des composés d'insertion réversibles, conducteurs ioniques et électroniques, bons candidats donc pour jouer le rôle de matériaux cathodiques. Aux Etats-Unis, les premiers matériaux cathodiques étudiés étaient à base de sulfure de titane TiS₂, en France, à base de NiPS₃ à la suite des travaux de l'équipe du professeur Rouxel à Nantes à la fin des années 1970, matériaux lamellaires de préférence aux oxydes métalliques tridimensionnels jugés trop oxydants et trop lents à recharger. Exxon fut la première industrie à commercialiser un accumulateur Li-TiS₂ au format pile rechargeable, la vente fut arrêtée après une explosion dans ses ateliers, attribuée au perchlorate de lithium. Les études continuèrent en utilisant des électrolytes peu passivants du lithium, tétrahydrofurane et méthyl-2 THF aux USA, dioxolanne à Marcoussis (avec les cathodes NiPS₃ et MoS₃). De tels solvants sont en effet instables aux potentiels élevés nécessaires à la recharge des oxydes.

Moli Energy au Canada commercialisa ensuite, vers 1985, des accumulateurs Li-MoS₂ amorphe avec un électrolyte à base de carbonate de propylène et de carbonate d'éthylène. Les accumulateurs fonctionnaient, bien mais à une tension mal commode intermédiaire entre celle des sulfures 1,5 V et celle des oxydes 3,5 volts. Cependant, ils démontraient la possibilité d'utiliser des solvants passivants du lithium, résistant bien à l'oxydation, ce qui relança la course vers l'utilisation des oxydes. Si le développement des générateurs à base de TiS₂ et d'autres sulfures continue aux USA, on trouve de plus en plus d'autres accumulateurs : Li-MnO₂ chez Moli Energy et Sanyo au Japon, Li-Li_xCoO₂ chez Honeywell aux USA, Li-V₂O₅ chez NTT au Japon. En France les recherches concernant NiPS₃ et MoS₃ ont été arrêtées au profit du développement par SAFT Poitiers de générateurs Li-V₂O₅, Li-MnO₂ et Li-Li_xNiO₂ avec des variétés particulières de ces oxydes mises au point au laboratoire du professeur Lecerc à Rennes, les compositions exactes des cathodes n'étant pas toujours rendues publiques.

Toute une série d'accumulateurs disponibles de format R6 a été comparée aux USA par un laboratoire militaire [15]. En résumé les performances observées sont les suivantes à 25 °C et à 75 % de décharge de la capacité nominale : à 1 mA/cm² en décharge, 0,33 mA/cm² en charge.

	Tension moyenne Volts	Cyclabilité (estimation) cycles	Énergie spécifique Wh/kg
Li/NbSe ₃ :	1,90	200	71
Li/MoS ₂ :	1,70	300	50
Li/TiS ₂ :	2,17	> 120	91
Li/MnO ₂ :	2,90	> 100	87
Ni/Cd :	1,2	> 500	24

Les énergies spécifiques diminuent considérablement à plus forte puissance et à froid, ce qui n'est pas le cas avec le couple Ni/Cd. Elles seraient bien sûr plus élevées en format R 14 ou R 20.

Les accumulateurs au lithium n'en sont qu'à leur première phase de développement. La littérature fournit des exemples de performances bien supérieures à celles du tableau ci-dessus, mais annoncées par les constructeurs sur des prototypes, et non par les utilisateurs sur des éléments commercialisés.

Pour Li/TiS₂, LiAsF₆ 1,5 M dans le THF + Me-2 THF, EIC Laboratories annonce [16] en format R6 : 280 Wh/dm³, 150 Wh/kg, 2,15 V nominal, 1,2 Ah de capacité, poids 16 g, puissance 85 W/dm³ en régime C/3, 500 W/dm³ de puissance maximum, 250 cycles de plus de 1 Ah à 0,35 A de décharge jusqu'à 1,7 volt et 0,17 A de charge jusqu'à 2,7 volts, capacité de 1 Ah jusqu'à -30 °C, court-circuité l'accumulateur ne monte pas au-dessus de 120 °C, le séparateur en polyéthylène poreux ne permet pas une température supérieure à 140 °C sans dommage.

Le couple Li/Li_xCoO₂ (x ≥ 0,5) qui fournit près de 4 V est prometteur :

Honeywell annonce 170 Wh/kg en format R 20, [17] mais ce couple nécessite des solvants plus résistants que ceux actuellement utilisés.

A Poitiers, en format R 14, la SAFT dépasse 100 Wh/kg, 175 Wh/dm³, et 150 cycles sur des accumulateurs Li/V₂O₅ de capacité 1,4 Ah cyclant entre 3,8 et 2,8 V. Les études en cours sur les nouveaux matériaux d'électrode permettent d'espérer rapidement un gain de 50 % sur ces performances.

Les difficultés encore associées à ces dispositifs sont : la mauvaise cyclabilité du lithium, qui ne supporte pas les recharges rapides à forte densité de courant, la nécessité habituelle d'éviter surcharge et surdécharge, la faible puissance à froid et la maîtrise de la sécurité en utilisation, caractéristiques qui peuvent encore s'améliorer très fortement dans l'avenir.

1.5.2 Accumulateurs à électrolyte solide polymère

Ces dispositifs, non commercialisés à ce jour, sont basés sur une idée de Michel Armand (LIEES, CNRS Grenoble). L'objectif est d'obtenir des générateurs en fabricant économiquement des feuilles minces de grandes dimensions de chacun des constituants. Cela n'est concevable qu'à la condition d'utiliser un électrolyte "plastique".

Le polyoxyde d'éthylène (POE) dissout bien à l'état liquide de nombreux sels, dont ceux de lithium. Au refroidissement, l'analyse de la phase cristalline met en évidence des cations métalliques insérés dans une structure hélicoïdale macromoléculaire. Initialement, les chercheurs avaient espéré une conduction spécifique par ion lithium. Il n'en est rien : il a été démontré, depuis, que la conduction a lieu dans la phase amorphe avec un nombre de transport cationique inférieur à 0,5. Avec du POE non modifié, la conduction n'est suffisante, > 10⁻⁵ ohm⁻¹.cm⁻¹, qu'au-dessus de 60 °C, température de fusion du POE. Mais le mélange POE-sel de lithium conserve d'assez bonnes propriétés mécaniques au-delà de 60 °C, grâce à une réticulation physique due aux cristallites de sel solvaté. Comme c'est le cas avec d'autres éthers oxydes, le lithium est stable vis-à-vis du POE et cycle assez bien au-dessus de 60 °C. Le POE est relativement stable vis-à-vis des oxydes métalliques.

Michel Armand (CNRS), la SNEAP (Elf) et Hydro-Québec se sont associés pour mettre au point un accumulateur au lithium à électrolyte solide polymère destiné au véhicule électrique en profitant du fait que cathode, anode et électrolyte peuvent être assemblés en couches très minces pour compenser la faible conductivité du milieu. Les résultats publiés concernent principalement le couple Li/TiS₂ à 80 °C et au-dessus. Simultanément Harwell (l'équivalent anglais du CEA) et un laboratoire danois s'associaient, soutenus par la Communauté européenne, pour développer un générateur similaire avec le couple Li/V₆O₁₃ et CF₃SO₃Li comme sel dissous, fonctionnant au dessus de 100 °C, visant également une application véhicule électrique. D'autres laboratoires s'orientaient vers la modification chimique du POE pour obtenir des électrolytes solides polymères conducteurs à

température ordinaire. Les danois développent également des mélanges de POE avec des solvants liquides tels le carbonate de propylène, ce qui fournit des gels de conductivité acceptable à température ordinaire.

Après quelques années de travail et l'apaisement des tensions pétrolières, le sort du véhicule électrique est devenu incertain et Elf s'est dégagé de l'affaire en revendant ses droits au constructeur de batteries japonais Yuasa qui déclare souhaiter fabriquer de petits générateurs souples et très minces (13th Power Sources Bornmouth, G.B., avril 1991). Les Communautés européennes se déclarent toujours intéressées par les potentialités du système pour le véhicule électrique et subventionnent les recherches en Grande-Bretagne et au Danemark. En France, le CEA serait intéressé par le système Hydro-Québec-Michel Armand et a entrepris une évaluation d'un montage bipolaire.

Il est raisonnable de penser que ce système puisse, à chaud, présenter des capacités analogues à celles des systèmes rechargeables à électrolyte liquide. Les résultats publiés font également état d'une cyclabilité remarquablement bonne : plus de 400 cycles avec réparation "automatique" des courts-circuits. Les dispositifs sont en effet cyclés à très faible densité de courant et très faible capacité surfacique, ce qui est favorable, mais les auteurs imaginent un processus de consommation des dendrites de lithium par dissolution des pointes sous formes d'électron solvate et légère conduction électronique locale qui consomme la dendrite par autodécharge [18]. L'idée de construire une batterie d'accumulateurs en montage bipolaire est ancienne mais n'a jamais pu être mise en œuvre commercialement.

Il est possible que l'utilisation de polymères facilite cette mise en œuvre ; quant à la température élevée de fonctionnement, ce n'est pas nécessairement un handicap pour une application "véhicule électrique" et peut faciliter le contrôle thermique de la batterie. Le projet reste cependant très controversé à cause de la mauvaise énergie volumique et de la faible valeur des conductivités de l'électrolyte, ce qui laisse subsister des doutes sur la puissance de la batterie et la possibilité de charge rapide, qualités très utiles pour une application "véhicule électrique".

1.5.3 Accumulateurs à cathode en polymères conducteurs

Il n'existe qu'un seul constructeur au monde fabriquant de tels accumulateurs : la société japonaise Bridgestone qui construit des éléments boutons de capacité nominale 4 mAh, cyclables efficacement sur 1 mA sous 1 mA au maximum, de tension comprise entre 3,3 et 2 volts. La cathode est en polyaniline, l'anode en alliage Li-Al.

Cependant, de très nombreux centres industriels dans le monde ont conduit ou conduisent des recherches sur les applications potentielles des polymères conducteurs au stockage électrochimique de l'énergie [19]. Les premiers chiffres publiés par les universitaires avaient laissé trop facilement croire que les accumulateurs à polymères conducteurs seraient capacitifs, puissants et bon marché. Cet optimisme doit être très fortement tempéré. Les capacités et les puissances offertes par les polymères conducteurs sont très inférieures à celles qu'offrent les matériaux inorganiques.

Toutefois, de nombreux polymères conducteurs sont crédités de bonnes performances en nombre de cycles à des potentiels adaptés à la fabrication de générateurs à électrolyte organique, notamment le polypyrrole, le polythiophène et la polyaniline. Pour cette raison, ils sont toujours considérés comme des candidats potentiels pour la fabrication de générateurs à anode de lithium ou de type supercondensateur. La tension, > 3V, et la pente de la courbe de décharge du bouton Bridgestone sont bien adaptées aux applications électroniques, et le matériau cathodique, la polyaniline, bon marché par rapport à certains matériaux évolués.

1.5.4 Supercondensateurs

Lorsqu'une électrode bloquante (pas de réaction électrochimique dans une certaine gamme de potentiel) est plongée dans un électrolyte et portée à un potentiel différent du potentiel de charge nulle, il s'établit à sa surface une "couche double électrochimique". Cette couche double assure la variation du potentiel entre l'électrode dont l'intérieur est équipotentiel (conducteur électronique) et l'électrolyte dont l'intérieur est également équipotentiel (conducteur ionique) en absence de courant électrique. A l'interface électrode-électrolyte le champ peut être très élevé (> 10¹⁰ V/m) et varie beaucoup sur de faibles distances.

A ces variations sont associées des charges électriques proches de la surface, comme pour les condensateurs électriques habituels. Ces derniers ont toutefois des densités de charge superficielles faibles. Au contraire, la couche double électrochimique peut présenter des charges superficielles fortes, correspondant par exemple à la présence à l'interface d'une couche d'anions non solvatés jointifs. Les capacités surfaciques sont typiquement de l'ordre de 10 à 40 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$, ce qui est considérable, par contre, le domaine de variation possible du potentiel est faible, limité en pratique à la moitié du domaine d'électroactivité de l'électrolyte.

Ainsi un électrolyte aqueux, par exemple H₂SO₄ 6 M, pourra supporter 0,6 V entre deux électrodes bloquantes de carbone sans réactions électrochimiques de réduction ni d'oxydation de l'eau (domaine d'électroactivité 1,23 V).

Si les électrodes ont des surfaces spécifiques élevées, les capacités obtenues peuvent l'être également. Un charbon activé qui possède une surface spécifique de 1 000 m²/g permet, théoriquement, d'obtenir 400 F/g. En pratique les capacités dépassent rarement 100 F/g, ce qui est déjà considérable. La capacité dépend alors beaucoup de la possibilité pour l'électrolyte à supporter des tensions "élevées", actuellement environ 2 volts. Les générateurs correspondants portent le nom de supercondensateurs, en raison des capacitances élevées obtenues (farads par unité de volume). Les électrodes de ce générateur peuvent être soit deux électrodes bloquantes (supercondensateurs symétriques, potentiel moyen nul) ou une bloquante et une faradique (supercondensateur dissymétrique, potentiel moyen non nul).

Cela permet de réaliser des générateurs symétriques, stockant environ 16 kg/dm³, soit approximativement 3,5 Wh/dm³. Comme il n'y a pas de réaction électrochimique aux électrodes bloquantes, celles-ci ne vieillissent pas et peuvent, en pratique, subir un nombre de cycles indéfiniment grand, ce qui constitue leur avantage essentiel.

Comme les condensateurs, les supercondensateurs ont une capacité stockée fonction linéaire du potentiel aux bornes et sont caractérisés également par leur constante de temps (RC) et leur courant de fuite (autodécharge). Leur constante de temps est faible pour des générateurs électrochimiques (puissance élevée, décharge possible en quelques secondes) mais grandes devant celles des condensateurs qui servent aux applications électrotechniques en courant alternatif. Les courants de fuite dépendent de l'électrolyte, de la tension, de la température etc., Ils sont de l'ordre de 10 μA par farad. Les principales applications présentes des supercondensateurs sont réservées à l'électronique, par exemple sous forme d'association en série de 9 éléments 0,6 V de 9 farads pour faire un supercondensateur 1 farad, 5 volts.

Les seuls constructeurs actuels sont japonais par exemple NEC et Matsushita qui incorporent directement les supercondensateurs dans les appareils qu'ils construisent. Les supercondensateurs à base d'acide sulfurique sont peu performants mais économiques et robustes. Les éléments les plus performants contiennent des électrolytes conçus pour les piles au lithium et fournissent un domaine d'électroactivité élevé et une autodécharge faible.

De nombreuses sociétés, dont les japonaises, examinent la possibilité d'associer aux électrodes positives en carbone activé des électrodes négatives de type intercalation de lithium dans un composé minéral, des carbones graphitiques en particulier. Par ailleurs, certains polymères conducteurs, comme le polypyrrole,

ont une caractéristique charge - potentiel analogue à celle des électrodes de supercondensateurs et peuvent présenter des capacités de l'ordre de 300 F/g ce qui est remarquablement élevé.

Il est donc raisonnable de penser que les performances des supercondensateurs vont rapidement s'améliorer et que de nouveaux modèles vont apparaître sur le marché pour les applications nécessitant puissance et nombre de cycles élevé mais pas une énergie spécifique élevée.

2. Les accumulateurs spatiaux

2.1 Introduction aux générateurs spatiaux

Les accumulateurs constituent un élément très important pour les lanceurs, sondes, véhicules, satellites et autres engins spatiaux. Deux qualités essentielles leur sont demandées la fiabilité et la longévité. De leur bon fonctionnement dépend en effet celui de l'engin tout entier, dont la fabrication et le lancement ont coûté des sommes astronomiques !

Pour les satellites, deux qualités secondaires sont également recherchées : la cyclabilité et l'énergie spécifique. Pour les satellites géostationnaires, il est prévu une longévité de quinze ans au moins. L'énergie et la puissance spécifique sont les plus importantes : la mise sur orbite du kilogramme coûte cher, l'accumulateur doit fournir de l'énergie pendant un temps limité, au maximum 90 minutes chaque jour. Pour les satellites en orbite basse, la cyclabilité et la puissance spécifique sont les plus importantes : le satellite est prévu pour durer 5 ans, mais la batterie doit faire un cycle complet de charge et de décharge toutes les 2 heures au plus, soit 25 000 cycles. Cette performance n'est actuellement obtenue qu'au détriment de la capacité cyclée, généralement assez faible : 10 Wh/kg. Les accumulateurs nickel-cadmium sont les plus utilisés, remplacés progressivement par le nickel-hydrogène haute pression pour les satellites géostationnaires, et peut-être aussi dans le futur pour les satellites en orbite basse.

Pour les lanceurs, une cyclabilité modeste suffit pour satisfaire aux exigences des essais et des tests, puissance et résistance aux vibrations sont deux qualités primordiales, assurées par les accumulateurs nickel-cadmium et argent-zinc. Ces deux couples se partagent également le domaine des sondes et engins d'exploration : l'argent-zinc est plus puissant et plus capacitif, gagner du poids est important pour ces applications ; le nickel-cadmium a plus de longévité et cycle beaucoup mieux. Pour les missions habitées qui nécessitent des énergies considérables, les piles à combustible s'imposent, s'y ajoutent des piles Li-SOCl₂, prévues en secours.

Les recherches concernent l'accumulateur sodium-soufre (Ford Aerospace, Eagle Picher...), les accumulateurs au lithium (Jet Propulsion Laboratory, Li-TiS₂...) et les accumulateurs à hydrure métallique (Ovonics, Eagle Picher...)

Les Américains contrôlent la plus grosse part du marché, difficile à préciser, voisine de 70 %. La participation des Européens n'est pas négligeable. SAFT vise le leadership européen, il est leader au moins pour le nickel-cadmium et vient de qualifier sa batterie nickel-hydrogène haute pression, ce qui devrait lui valoir prochainement des commandes. La responsabilité de la pile à combustible de la navette Hermès a été confiée au constructeur allemand Dornier. Le CNES, associé à l'ESA, coordonne en France les recherches, conduites par SAFT et par la Sorapec (nouvelles structures d'électrodes).

2.2 Le nickel-cadmium spatial

Les techniques de fabrication des accumulateurs nickel-cadmium et argent-zinc spatiaux ne sont pas fondamentalement différentes de celles des accumulateurs terrestres étanches. En effet, ces accumulateurs peuvent être placés sous vide, et la quantité

d'électrolyte limitée est maintenue en place dans le séparateur par capillarité, ils fonctionnent donc en état d'apesanteur. Il s'agit cependant de fabrication très soignée en petite série, avec certaines particularités. L'imprégnation des électrodes en fritté de nickel est effectuée par voie électrochimique et non par voie chimique. La fermeture est assurée par soudure et non par sertissage, car le générateur doit être rigoureusement étanche. Les contrôles sont nombreux et stricts. Le montage en batterie est particulier : il comporte une régulation thermique et la possibilité d'isoler les éléments défaillants. L'ensemble doit résister sans dommages aux accélérations et vibrations du lancement. Les améliorations futures concerneront de nouvelles structures d'électrodes : mousses et feutres, elles s'appliqueront également au nickel-hydrogène.

2.3 Nickel-hydrogène haute pression

Ce couple est pour le moment spécifique aux applications spatiales : il possède toutes les qualités désirables : capacité, potentiellement 70 Wh/kg, contre 50 Wh/kg pour le Ni-Cd équivalent, puissance : les électrodes fournissent 1 A/cm² sans polarisation excessive, cyclabilité : 5 000 cycles à 80 % de profondeur de décharge (les développements récents permettent même de l'envisager pour les orbites basses), connaissance de l'état de charge par mesure de la pression ou du potentiel en circuit ouvert, possibilité de surcharge permanente et de surdécharge limitée.

La masse positive est une électrode NiOOH - Ni(OH)₂, qui possède d'excellentes propriétés de cyclabilité. L'électrode négative est une électrode à hydrogène catalysée par des métaux précieux, dérivée des études des piles à combustible. Contrairement à l'électrode à oxygène, l'électrode à hydrogène est capable de puissance et vieillit très lentement.

Toutes les technologies actuelles sont à éléments séparés. L'enveloppe extérieure est cylindrique, en superalliage à base de nickel, dont les parois extérieures résistent à la corrosion sous pression d'hydrogène : 60 bars au maximum. Les passages des collecteurs comportent des soudures métal-céramique absolument étanches. Chaque cylindre contient des empilements d'électrode négative, séparateur et électrode active, collectés en parallèle. Le nombre d'électrodes définit la capacité de l'élément, 50 Ah pour le moment. Les batteries actuelles, ont une capacité utilisable en orbite haute de plus de 50 Wh/kg toutes montées, bien supérieure à tout ce qui existe, capacité qui sera probablement portée à 70 Wh/kg, valeur record en satellite.

La technologie avancée entraîne un coût très élevé de l'ordre de 50 000 F par élément, bien supérieur à tout ce que peut accepter une application terrestre. Cet accumulateur a bien été envisagé pour le véhicule électrique, mais dans ce cas, la technologie pourrait être moins contraignante. Seul défaut : l'autodécharge est élevée à haute température, ce qui n'est pas un problème majeur dans l'espace où la température peut être régulée facilement aux alentours de 10 °C. Outre SAFT, d'autres constructeurs européens, tels que Marconi en Grande-Bretagne, développent des accumulateurs de ce type. Les recherches amont portent sur la possibilité d'utiliser un réservoir commun d'hydrogène sous pression.

Pour le moment, les accumulateurs spatiaux sont donc principalement à base d'accumulateurs alcalins à cathode en hydroxyde de nickel. C'est un système fiable dont on connaît bien la cyclabilité. Des progrès sont encore possibles, mais sans doute pas des révolutions. Il est peu probable que la situation évolue rapidement, car la fiabilité doit être assurée et impose des systèmes bien connus. Cependant, les recherches continuent concernant l'utilisation des accumulateurs au lithium et celle des accumulateurs à haute température (sodium-soufre). Les navettes spatiales et les stations orbitales offriront, de plus, l'occasion de développer des solutions originales, piles à combustible couplées à des électrolyseurs d'eau, piles de secours de forte capacité massive (Li / SOCl₂), pour lesquelles les études commencent. Il ne faut pas oublier également la compétition avec les générateurs thermo-électriques alimentés au plutonium, mais les "terriens"

n'aiment pas beaucoup que ce genre d'objets puissent leur tomber sur la tête et souhaitent que leur utilisation soit réservée aux missions lointaines. Il en est de même de l'utilisation de réacteurs nucléaires dans l'espace, envisageable pour les stations orbitales.

3. Les accumulateurs à haute température

Les applications "véhicule électrique", "effacement des heures de pointes" et "stockage de longue durée de l'électricité" nécessiteraient des accumulateurs de haute puissance, de grande énergie spécifique et bon marché. Les matériaux doivent être courants et peu coûteux ; cela oriente le choix des matériaux anodiques vers le sodium et le lithium.

La puissance est difficile à obtenir à froid avec ces matériaux, ce qui oriente vers les hautes températures, avec deux choix possibles : les sels fondus et les électrolytes solides. Dans ce cadre deux types d'accumulateurs sont en cours de développement : l'accumulateur sodium-soufre et l'accumulateur lithium-sulfure de fer.

3.1 L'accumulateur sodium-soufre

En France les recherches ont été très actives de 1970 à 1988 et menées au plan industriel par les "Laboratoires de Marcoussis", devenus depuis "Alcatel Alsthom Recherche". Les développements prévus visaient successivement l'effacement des heures de pointe, puis le véhicule électrique puis les applications spatiales. Les efforts industriels ont été arrêtés quand le marché a été jugé trop lointain. Les développements continuent au Japon (stockage de l'électricité, Yuasa), en Europe (véhicule électrique : Chloride Silent et ASEA - Brown-Boveri) et aux USA (applications spatiales : Ford Aerospace et Eagle Picher).

La masse anodique est en sodium métallique purifié fondu. Le séparateur est constitué par une céramique frittée, électrolyte solide conducteur ionique des ions sodium avec un nombre de transport cationique rigoureusement égal à un. Le matériau est une variété d'alumine de type spinelle, dite alumine bêta seconde, contenant des ions sodium mobiles intercalés, et stabilisée par addition d'oxyde de lithium ou de magnésium. A 350 °C, sa conductivité ionique est du même ordre de grandeur que celle des électrolytes aqueux à température ordinaire : acide sulfurique 5 M ou potasse à 30 %. Le séparateur est moulé et fritté en forme de doigt de gant, l'épaisseur de l'alumine varie de 1 à quelques millimètres. Le sodium est placé à l'intérieur ou à l'extérieur selon les constructeurs. L'isolement électrique entre les compartiments est assuré par une jonction en alumine alpha, isolante, collée à l'alumine bêta par un verre adapté et solidaire du boîtier métallique extérieur par une opération de thermocompression utilisant de l'aluminium ultrapur qui résiste aussi bien à la corrosion par le sodium que par le soufre.

Le compartiment anodique contient du soufre pur au départ, liquide au-dessus de 113 °C. Comme le soufre n'est ni conducteur ionique ni conducteur électronique, la masse anodique contient un feutre de carbone pour collecter le courant. C'est une cause de chute ohmique importante. Le collecteur anodique est en métal résistant à la corrosion : tige de molybdène ou boîtier en acier chromisé selon la géométrie de l'élément. Au bout de quelques cycles, la présence de polysulfures de sodium suffit pour assurer une conduction ionique minimale.

Au cours de la décharge, il se forme successivement les polysulfures Na_2S_5 , non miscible au soufre, à une tension constante en circuit ouvert de 2,07 V, puis Na_2S_2 , miscible au précédent. La décharge est limitée en général à la composition eutectique Na_2S_3 (P. F. 250 °C environ) pour éviter la précipitation de solides Na_2S_2 ou Na_2S , la tension d'arrêt en circuit ouvert est alors voisine de 1,75 V. La force électromotrice est donc constante pendant les 2/3 de la décharge puis diminue ensuite lentement, signa-

lant l'épuisement de l'élément. Le rendement faradique est rigoureusement égal à 100 %, qualité rare pour les accumulateurs, l'état de charge peut donc être connu avec certitude.

Par sécurité, il convient de maintenir la température de l'élément au-dessus de 300 °C. En général, les éléments ne sont pas construits pour supporter des surpressions internes, ce qui limite la température maximum aux environs de 450 °C. Cependant, le refroidissement de l'élément chargé, avec solidification des masses actives, n'induit pas, normalement, de contraintes mécaniques dangereuses sur le séparateur. L'élément peut donc être conservé indéfiniment à l'état chargé à toute température. Il n'y a pas d'autodécharge. Le refroidissement en surdécharge pose plus de problèmes par suite de l'augmentation du volume de la masse anodique, des variations locales de composition de la masse anodique et des contraintes mécaniques sur le tube de céramique provoquées par la cristallisation et le refroidissement des polysulfures. Les éléments susceptibles de subir des cycles thermiques doivent donc faire l'objet de montages particuliers. Les accumulateurs sodium-soufre ne nécessitent aucun entretien.

La durée de vie des éléments est habituellement limitée par celle du tube d'alumine. A la recharge, il se forme des dendrites de sodium liquide qui progressent lentement dans l'épaisseur du séparateur. Ce phénomène est important à forte densité de courant, pour cette raison limitée aux environs de 50 mA/cm² pendant la charge. Quand la dendrite atteint la surface au contact avec le soufre, l'élément passe en autodécharge et devient non faradique. La surdécharge, avec formation de sulfures solides, peut provoquer la rupture du tube d'alumine et la réaction complète du sodium et du soufre. L'élément devient alors isolant. Les recherches menées entre 1983 et 1986 avaient permis d'augmenter considérablement la durée de vie moyenne des éléments et de supprimer presque totalement les risques de défaillance précoce. Les calculs indiquaient qu'une batterie sodium-soufre devait pouvoir alimenter un véhicule électrique pendant 100 000 km [20].

La rupture accidentelle du tube d'un élément chargé pourrait provoquer une réaction rapide du soufre et du sodium liquide, avec échauffement, ouverture de l'élément et combustion atmosphérique du soufre et du sodium. Pour cette raison, les éléments pour véhicule électrique sont construits avec une "mèche" à sodium qui transporte le sodium liquide par capillarité depuis le réservoir jusqu'à la surface du séparateur. En cas de rupture accidentelle, la quantité de sodium en contact rapide avec le soufre est alors trop faible pour être dangereuse. En cas d'accident sérieux, l'énergie thermique maximum que peut libérer une batterie de traction de véhicule électrique est égale à sa charge maximum, par exemple 25 kWh, très inférieure à celle que libère la combustion d'un réservoir d'essence (10 kWh par litre). Il convient donc de rappeler que les risques d'incendie d'un véhicule accidenté sont beaucoup plus faibles s'il est alimenté par une batterie d'accumulateurs, fût-elle de type sodium-soufre, que s'il est propulsé par un moteur thermique alimenté par des hydrocarbures volatils.

Aux Laboratoires de Marcoussis, des éléments pour stockage de l'électricité ont été construits présentant les caractéristiques suivantes : énergie spécifique moyenne en cyclage 235 Wh/kg, capacité 240 Ah, poids 1,75 kg, intensité normale de charge et de décharge 24 A, surface utile de l'électrolyte 270 cm². En 1986, sur de petits éléments de 5 Ah, la capacité cyclée accumulée en charge dépassait régulièrement 100 Ah/cm² d'électrolyte et dépassait souvent 300 Ah/cm². Plusieurs éléments ont effectué des milliers de cycles.

Pour un véhicule électrique, la mise en batterie, le poids des connections, le système de régulation thermique, la nécessité de disposer de puissance de pointe plus importante entraînent une diminution importante de l'énergie spécifique de la batterie complète. B.B.C. indique que ses batteries possèdent une énergie spécifique de 120 Wh/kg et une puissance de 80 W/kg en 1986 avec une prévision de 200 Wh/kg et 120 W/kg pour 1995 [20]. Des batteries sodium-soufre prototypes sont actuellement en cours d'évaluation chez les constructeurs automobiles français.

Chloride Silent annonce des chiffres similaires et a construit une batterie de 300 Ah, 230V, 850 kg, pour camionnette Bedford, assurant une autonomie de 100 miles [21].

Eagle Picher a construit des éléments destinés aux satellites en orbite basse (puissance et nombre de cycles élevés) et annonce 75 à 100 Wh/kg, 160 à 220 Wh/dm³ selon le type d'élément, pour une décharge en 35 minutes. Des capacités cyclées de 900 Ah/cm² ont été obtenues sur 23 mois de fonctionnement continu en cyclage de type orbite basse [22].

Les performances et les qualités des accumulateurs sodium-soufre sont incontestablement prometteuses. Leur développement industriel se poursuit, mais le coût de l'élément reste difficile à prévoir, car sa construction met en jeu des techniques sophistiquées qui n'ont jamais été appliquées à grande échelle. Leur coût et leur fiabilité seront certainement deux éléments clés de leur futur succès industriel.

3.2 Accumulateurs lithium-sulfures de fer

Le couple de ces accumulateurs est analogue à celui des piles à déclenchement thermique. L'anode est en alliage lithium-aluminium, la cathode en sulfure de fer FeS₂ ou FeS. L'électrolyte est un mélange de chlorure de lithium, de chlorure de potassium et de sulfure de lithium, formé à la décharge, fusible à 500 °C. FeS₂ fournit une meilleure tension : 1,76 V en circuit ouvert, que FeS : 1,33 V. FeS est réputé permettre plus de cycles, FeS₂ plus de puissance et d'énergie spécifique. Les études sont particulièrement développées aux USA, notamment au Laboratoire National d'Argonne, mais aussi dans plusieurs sociétés dont SAFT America. Le manque de cyclabilité, la corrosion des boîtiers, le coût et l'autodécharge sont les principaux problèmes qui se posent aux constructeurs. Ils espèrent plus de 100 Wh/kg pour un élément. La mise au point de ces générateurs ne semble pas encore très proche.

4. Piles à circulation d'électrolyte

Quand une pile est puissante et de grande taille, il est nécessaire d'évacuer la chaleur produite à l'intérieur. La méthode la plus générale est de faire circuler l'électrolyte dans un échangeur de chaleur avec le milieu extérieur. Ce système est bien adapté aux piles de puissance conçues pour la propulsion des torpilles, refroidies à l'eau de mer. Les exemples principaux sont les piles lithium/chlorure de thionyle et les piles aluminium/oxyde d'argent.

Ces deux systèmes sont étudiés très activement par la SAFT à Poitiers et à Romainville. L'industrialisation de la pile amorçable à oxyde d'argent est en cours pour l'équipement de la torpille "Murène". Celle de la pile au lithium est prévue pour l'an 2000, elle équipera la future torpille lourde. Les caractéristiques de ces générateurs ne sont pas parfaitement connues, mais les grandes lignes ont été publiées [17].

La pile à l'oxyde d'argent est amorcée par pompage de l'eau de mer qui dissout de la soude et des additifs appropriés, l'anode en aluminium se corrode en même temps qu'elle fonctionne, ce qui nécessite un dispositif pour éliminer l'hydrogène formé. La pile pour torpille légère pèse 120 kg et fournit 16 kWh à une puissance de 120 kW, elle contient 40 kg d'électrolyte et environ 35 kg de matériaux de structure et de dispositifs auxiliaires. La pile pour torpille lourde à l'oxyde d'argent pèserait 750 kg et fournirait 130 kWh à une puissance de 500 kW. La pile au lithium pour torpille lourde pèserait un peu plus de 600 kg pour les mêmes caractéristiques. Mais la pile à l'oxyde d'argent est sensiblement plus compacte (343 Wh/dm³) que celle au lithium (250 Wh/dm³), tous dispositifs inclus. Pour le même poids, la pile à l'argent peut fournir une puissance maximale beaucoup plus grande au détriment de l'énergie totale, elle est donc bien adaptée à la torpille légère. Par contre, la pile au lithium est mieux adaptée aux décharges prolongées et ne dégage pas de gaz ris-

quant de la rendre décelable. Dans les deux cas, les piles doivent être amorcées et l'électrolyte est stocké à part, ce qui évite l'autodécharge et permet à la pile d'être conservée dix ans avant sa "mise à feu".

5. Conclusion relative aux générateurs spéciaux

La conception et la réalisation industrielle de ces générateurs font largement appel à l'ingéniosité des chercheurs et des ingénieurs qui doivent les mettre au point. La durée des études est souvent longue et difficile à prévoir. La plus grande part de financement vient des applications militaires, qui ont un besoin absolu de sources d'énergies autonomes et fiables. Mais on voit apparaître également des besoins particuliers pour les générateurs spatiaux et des solutions originales : piles à combustible, nickel-hydrogène haute pression par exemple, et il est permis d'espérer que ces applications prendront le relais actif des applications militaires pour le développement de nouvelles technologies (sodium-soufre par exemple).

F. LES PILES A COMBUSTIBLE

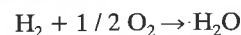
1 - Principe

Le principe d'une pile à combustible est d'alimenter, en continu, le compartiment cathodique avec un oxydant (souvent de l'air ou de l'oxygène) et le compartiment anodique avec un réducteur (le combustible) et d'éliminer les produits de la réaction au fur et à mesure de leur production, sans modifier les électrodes ni l'électrolyte. Les combustibles les plus utilisés sont : gazeux, souvent l'hydrogène, éventuellement obtenu sur place par réformage d'hydrocarbures ou de méthanol ; liquides (hydrocarbures ou méthanol) ; ou solides (aluminium par exemple avec élimination de l'alumine solide formée). Contrairement aux piles usuelles, les piles à combustible comportent donc des organes mobiles : pompes, vannes, etc., fonctionnant dans des conditions très corrosives, qui ont toujours été la cause des défaillances constatées en fonctionnement de longue durée.

Les avantages théoriques des piles à combustible sont doubles :

- la capacité théorique en Wh/kg est très élevée, puisque la pile est constamment rechargée en combustible. C'est la raison principale de leur utilisation dans les programmes spatiaux "Geminis", "Apollo", etc., pour lesquels les matériaux utilisés peuvent être très coûteux.

- Le rendement électrochimique théorique $\Delta G / \Delta H$ est élevé, voisin de 100 %, par rapport à celui des moteurs à combustion interne limité à 40-50 %. Cependant, les rendements électrochimiques élevés ne sont obtenus qu'à basse température, car $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ diminue généralement quand la température augmente ; ainsi pour la réaction :



le rapport $\Delta G / \Delta H$ vaut 0,8 à température ordinaire, il ne vaut plus que 0,56 à 1 200 °C. Il est donc énergétiquement favorable d'opérer à basse température, mais alors les réactions deviennent lentes ce qui limite fortement la puissance disponible.

Ces piles utilisent toutes des électrodes à gaz, technologiquement difficiles à réaliser. Les réactions électrochimiques se produisent aux interfaces triples gaz, liquide, solide qui doivent être aussi "concentrés" que possible.

Certaines piles deviennent inopérantes après vieillissement parce que ces interfaces se modifient dans le temps, avec assèchement ou "noyage" de l'électrode. La maîtrise de la tension de vapeur d'eau dans les gaz est donc importante. La limitation de la chute ohmique suppose que les électrodes soient rapprochées ; cette proximité peut entraîner une diffusion d'un gaz vers la mauvaise électrode, ce qui nuit au rendement faradique. Tous ces problèmes sont encore loins d'être résolus, il existe peu de réalisations commerciales, aucune en France. Notre exposé sera donc bref sur ce point bien que les efforts de recherche universitaire y soient abondants et de bonne qualité.

2 - Principaux types de piles à combustible

Cf. les tableaux 1 et 2.

TABLEAU I. - Types de piles à combustible.

	Alcaline	Électrolyte solide polymère	Acide	Carbonate fondu	Électrolyte solide céramique
Combustible	H ₂ pur	H ₂ pur	H ₂ + CO ₂	H ₂ + CO	H ₂ , CO...
Température de fonctionnement (°C)	100	120	200	650	800-1 000
Électrolyte	Aqueux (NaOH ou KOH 30 %)	Membrane conductrice ionique (ex. Nafion)	H ₃ PO ₄ immobilisé sur silice	KLiCO ₃ fondu	ZrO ₂ stabilisé, Y ₂ O ₃
Anode	Pt/C (1 mg/cm ²)	Pt/C	Pt/C	Ni	Ni/ZrO ₂
Cathode	Ag/C	Pt/C	Pt/C	NiO	Cr ₂ O ₃ /ZrO ₂
Tension (V/élément en fonction)	0,8	0,8	0,8	0,7	0,84
Densité de courant normale (mA/cm ²)	100	100	200	200	400
Rendement énergétique normal (%)	25-30	25-30	25-30	30-45	25-50

TABLEAU II. - Applications des piles à combustible.

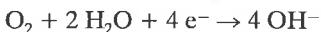
Application	Puissance	Type	État
Spatiale	20-200 kW	Alcaline, électrolyte solide, polymère	Existant
Aérienne	1-5 MW	Alcaline, électrolyte solide, polymère, céramique solide	Projets
Véhicules terrestres	5-200 kW	Acide consommant H ₂ de reformage de méthanol	En cours d'essais
Véhicules sous-marins	20 kW-5 MW	Acide	Projets
Industrielle	5-500 kW	Acide phosphorique	En cours d'essais

3 - Piles à combustible alcalines

Les piles à combustible alcalines fonctionnent à température

relativement basse (< 120 °C) et utilisent une solution de potasse (35 à 45 %) comme électrolyte.

La réaction cathodique



nécessite l'utilisation de catalyseurs tels que le nickel, l'argent, des oxydes de métaux de transition et des métaux nobles, ces derniers étant les plus efficaces mais aussi les plus coûteux. Chaque élément doit pouvoir fournir au moins 0,75 V à 0,2 A/cm² (au lieu de 1,23 V thermodynamique), la densité de courant nécessaire passant à 0,5 A/cm² pour les applications spatiales.

L'électrolyte, basique, limite leur utilisation au couple oxygène (ou air décarbonaté) - hydrogène purs.

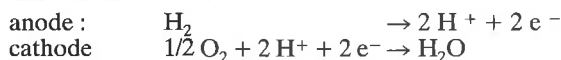
Ce type de pile à combustible convient bien aux applications de taille limitée. Il est étudié en Europe, l'objectif principal est

d'obtenir une durée suffisante du fonctionnement de l'électrode à oxygène qui devient très mauvaise au bout d'un an de fonctionnement environ.

Le programme "Apollo" utilisait trois modules de piles alcalines de type "Bacon", fonctionnant vers 200 °C, de 110 kg, capables de fournir 1420 watts sous 27-31 volts pendant plus de 400 heures. Le vol lunaire d'Apollo 8 dura 440 heures. Les piles fournirent 1325 kWh en formant 100 litres d'eau liquide.

4 - Piles à combustible acides

Les réactions sont :



La conduction ionique est assurée majoritairement par les ions H⁺ solvatés. Il est nécessaire en milieu acide d'utiliser des catalyseurs à base de platine ; les recherches de ces dernières années ont permis d'en diminuer les quantités au voisinage de 0,5 mg par cm² de surface apparente d'électrode. Les gaz utilisés peuvent contenir de petites quantités de dioxyde de carbone CO₂ ce qui permet d'utiliser de l'hydrogène provenant d'unités de reformage de méthane ou de méthanol et de l'air comme source d'oxygène. Les électrodes sont le plus souvent en carbone poreux. Il existe deux types de piles à combustible acides.

Le système à électrolyte solide polymère

Ce système utilise une membrane échangeuse d'ions comme électrolyte (de type Nafion) au contact direct des électrodes en carbone poreux. Les applications sont, pour le moment, exclusivement spatiales et militaires.

Le système à acide phosphorique

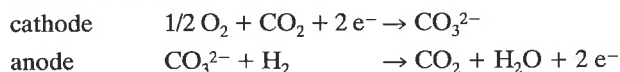
C'est le plus avancé pour les applications civiles. L'électrolyte est l'acide phosphorique à 85 %, bon conducteur entre 150 et 220 °C, acide résistant à la réduction par l'hydrogène et à l'oxydation. Le système peut accepter des quantités notables de CO₂ et un peu de CO dans l'hydrogène. Les recherches sont activement poursuivies, en particulier aux Etats-Unis et au Japon qui envisagent de construire des unités pilotes de plusieurs mégawatts. Pour le moment le fonctionnement des pilotes se heurte aux problèmes de circulation de fluides corrosifs, provoquant des fuites, notamment dans les échangeurs de chaleur.

La Communauté européenne souhaiterait voir développer des piles à combustible pour véhicule électrique, utilisant de l'hydrogène provenant de méthanol ou de gaz naturel.

5 - Les piles à carbonate fondu

L'électrolyte est un carbonate mixte, LiKCO₃, par exemple, liquide et bon conducteur à 600 °C.

Les réactions sont :



A cette température, les réactions sont rapides même sans catalyseur, et l'hydrogène peut éventuellement contenir du CO. Le développement de ces piles se heurte toujours à la corrosion rapide, dans ces milieux, des électrodes et des bacs. L'air alimentant la pile doit donc contenir du dioxyde de carbone, provenant du compartiment anodique. Le fonctionnement correct suppose résolue la séparation complète et économique du CO₂ des gaz anodiques, et sa réinjection dans le gaz cathodique en évitant qu'il contienne de l'hydrogène.

6 - Piles à électrolyte solide céramique

L'électrolyte est la zircone (ZrO₂) stabilisée à l'oxyde d'yttrium (Y₂O₃). La conduction est assurée par les ions oxygène O²⁻ qui se déchargent à l'anode en formant de l'eau ou du CO₂ avec le combustible utilisé qui peut être très varié (hydrocarbures par exemple). A la cathode, ces ions se reforment par réduction de l'oxygène gazeux. Le système fonctionne entre 900 et 1000 °C. Les recherches concernant ce type de pile sont très avancées aux USA et en Allemagne.

G. CONCLUSION GÉNÉRALE ET PROSPECTIVE

Bien qu'ancienne, l'industrie des générateurs électrochimiques est en pleine évolution structurale, financière et technique. Les fabricants doivent penser à l'échelle mondiale. Dans le domaine des générateurs électrochimiques grand public, l'évolution technique concerne principalement l'automatisation des fabrications, l'assurance qualité et la prise en compte des problèmes écologiques. Les applications traditionnelles constituent, de loin, la part la plus importante du marché : batteries de démarrage pour les accumulateurs au plomb, alimentations de secours pour les accumulateurs alcalins, éclairage portable et loisirs pour les piles Zn-MnO₂. Cependant, les tendances sont significatives et méritent d'être rappelées. Les indications fournies concernent des objets commercialisés. Nous rappellerons ensuite les tendances pour les générateurs de seconde génération, dérivant habituellement des générateurs spéciaux, puis nous terminerons sur les tendances actuelles de mise en œuvre des générateurs électrochimiques. Il faut garder en mémoire que les indications fournies ont été volontairement schématisées et que les chiffres indiqués peuvent évoluer en fonction des progrès réalisés.

1. Générateurs largement commercialisés

1.1 Accumulateurs au plomb	
Performances réalisées	40 Wh/kg, 200 W/kg, 2 000 cycles à 80 %
Avantages	Relativement économique Éléments et batteries de forte capacité disponibles Connaissance de l'état de charge
Inconvénients	Cyclabilité sensible aux utilisations abusives Capacité massique faible
Développements possibles	Généralisation du plomb "étanche" Batteries bipolaires Maintenance automatisée
Applications en croissance	Véhicule électrique à batteries "sans entretien"

1.2 Accumulateurs nickel-cadmium	
Performances réalisées	55 Wh/kg, 1 000 W/kg, 5 000 cycles à 80 %
Avantages	Puissance élevée, robustesse, fiabilité Batteries de forte puissance disponibles Recharge rapide
Inconvénients	Coût élevé Méconnaissance de l'état de charge
Développements possibles	Nouvelles structures d'électrodes moins coûteuses
Applications en croissance	Véhicule électrique Forte croissance du portable, outils et loisirs

1.3 Piles grand public Zn-MnO ₂ alcaline	
Performances réalisées	> 250 Wh/dm ³
Avantages	Relativement économique Forte puissance, peu dangereuse Qualité fiable
Inconvénients	Autodécharge
Développements possibles	Piles sans mercure
Applications en croissance	Électronique portable, en concurrence avec le plomb étanche, le nickel-cadmium étanche, les piles et accumulateurs au lithium

2. Couples électrochimiques de seconde génération

2.1 Liste des filières	
Filière "hydrogène"	Ni - H ₂ haute pression Ni - hydrure
Filière "zinc" statique	AgO - Zn Ni - Zn MnO ₂ - Zn
Filière "zinc" à circulation	Br ₃ ⁻ - Zn Ni - Zn Air - Zn (Air - Al)
Filière "lithium"	V ₂ O ₅ - Li (composés d'intercalation) Li-électrolyte solide polymère Polymère conducteur - lithium Cathode liquide - lithium (SO ₂ , SO ₂ Cl ₂ ,...) (Supercondensateurs)
Filière "haute température"	Sodium - soufre et variantes FeS ₂ - Li et variantes

2.2 Filière hydrogène : Ni-H ₂ haute pression (5 - 65 bars)	
État de l'art	Opérationnel en véhicule spatial
Technologie	Imprégnation électrochimique Électrode H ₂ , catalysée, type pile à combustible Réservoir en superalliage type Inconel
Performances (réalisées)	Élément de 50 Ah, 65 Wh/kg, 100 W/kg > 4 000 cycles à 60 % de capacité Batterie : 50 Wh/kg en qualité "spatiale"
Avantages	Capacité, puissance, cyclabilité, robustesse Connaissance de l'état de charge
Inconvénients	Coût élevé, autodécharge
Développements possibles	Nouvelles structures d'électrodes Nouveaux séparateurs Réservoir commun d'hydrogène

2.3 Filière hydrogène : nickel-hydrure	
État de l'art	Début de commercialisation - portable
Technologies	Négative type AB2 (Ovonics) : V Ti Zr Ni Cr ou type AB5 (Saft) : La Ni ₅ (Co, Al)
Performances : réalisées	Type AB2 - élément R14 : 3,5 Ah - 400 cycles
prévues	50 Wh/kg, > 150 Wh/dm ³ , > 1 000 cycles
Avantages	Remplacement du cadmium Capacité volumique supérieure : 130 - 170 Wh/dm ³
Inconvénients	Puissance plus faible, corrosion des hydrures Type AB2 : E dépend de l'état de charge Type AB5 : E n'en dépend pas (biphasique)

2.4 Filière "zinc statique" : argent-zinc, nickel-zinc, MnO ₂ -zinc		
État de l'art	Argent - zinc commercialisé (Saft), spatial, militaire Nickel - zinc début de commercialisation (Japon)	
Technologie	Accumulateur alcalin, séparateur spécial	
Performances	Argent - zinc	110 Wh/kg, 320 Wh/dm ³ , puissance max. : 2 400 W/kg
	Nickel - zinc	90 Wh/kg, 190 Wh/dm ³
	MnO ₂ - zinc	Capacité très faible

2.4 Filière "zinc statique" : argent-zinc, nickel-zinc, MnO₂-Zinc (suite)

Avantages et inconvénients	Électrode de zinc	Capacité élevée, puissance élevée coût modéré Cyclabilité faible, autodécharge
	Électrode d'argent	Puissance et capacité très élevées Cyclabilité très faible Coût élevé
	MnO ₂	Coût modéré Cyclabilité modérée Capacité limitée, surdécharge dangereuse

2.5 Filière "zinc à circulation" : brome-zinc, nickel-zinc, air-zinc, (air-aluminium)...

État de l'art .	Maquettes industrielles
Technologie .	Réservoir commun alimentant plusieurs éléments en série (tension limitée)
Performances	R ₄ N ⁺ Br ₃ ⁻ - zinc : Exxon, Université de Graz 75 Wh/kg, 70 Wh/dm ³ , 80 W/kg, 500 cycles
	Nickel - billes de zinc, Sorapec, Renault.
	Air - zinc en poudre, Sanyo, CGE 115 Wh/kg, 100 Wh/dm ³ , 1 000 cycles
	Aluminium - air, Westinghouse, Sorapec (billes), Chloride
Avantages . .	Capacité massique élevée, matériaux peu onéreux
Inconvénients	Pompe à circulation : Corrosion Courants de fuite Bouchage des conduits Pannes mécaniques Énergie volumique et puissance limitées

2.6 Filière "lithium - composé d'intercalation"

Technologies	Exxon, EIC	TiS ₂ : 2 V, militaire
	Eveready	FeS ₂ : 1,5 V, photographie
	Moli Energy	MoS ₂ : 2 V
	Moli, Sanyo	MnO ₂ : 3,5 V
	Saft	V ₂ O ₅ , MnO ₂ : 3,5 V
	Honeywell, Saft	CoO ₂ : 4 V

Hydro-Québec, variante électrolyte solide polymère :

Batterie "Électrolyte Solide Polymère" à 80 °C, calculée, 407 kg, 35,7 kWh au début, tombe à 21 kWh après cyclage, 55 kW max. (*Polymer Electrolyte Reviews*, vol. 2, 1989).

Performances annoncées					
Format	Type	Cycles	Wh / kg	Ah / V	Constructeur
R6	Li - TiS ₂	250	130	1,2/2	EIC Lab.
R20	Li - CoO ₂	100	170	6/4	Honeywell
R14	Li - V ₂ O ₅	300	100	3/3,5	Saft
Performances mesurées comparées sur éléments "commerciaux" R6					
Type		Cycles		Wh / kg	
Ni / Cd		> 500		24	
Li / MoS ₂		> 300		49	
Li / TiS ₂		100		95	
Li / MnO ₂		100		90	
Li / NbSe ₃		200		93 à 25 °C	

2.7 Filière lithium - cathode liquide

État de l'art	Recherches prospectives de base Whittaker-Yardney : Li / LiAlCl ₄ - 6 SO ₂ / carbone Format R20, 5 Ah ; 3,5 V ; < 100 cycles	
Technologie .	Rendre rechargeables les piles au lithium à cathode liquide	
Générateurs primaires	Li - SO ₂	330 Wh/kg de - 50 à + 70 °C
	Li - SO ₂ Cl ₂	> 700 Wh/kg
Avantages potentiels	Forte capacité et forte puissance	
Inconvénients	Technologie délicate (coût) Dangereux	

2.8 Filière "Haute température" (350 - 450 °C)

État de l'art .	Sodium - soufre : prototypes industriels Al / Li - FeS ₂ : laboratoires d'études	
Technologie .	Sodium soufre : électrolyte solide céramique, β" Al ₂ O ₃ Li - FeS ₂ : sels fondus	
Performances attendues	140 Wh/kg , 1 000 cycles	
Performances réalisées	Batteries Na - S : 80 - 100 Wh/kg, 80 W/kg élément CGE - Marcoussis, 240 Wh/kg, > 100 cycles	
Avantages potentiels	Forte capacité Évacuation commode de la chaleur Matériaux courants Na - S : signal de fin de décharge, pas d'autodécharge	
Inconvénients	Maintien de la température à l'arrêt Technologie délicate Al ₂ O ₃ B" : ruptures mal prévisibles FeS ou FeS ₂ : mauvaises cyclabilité et puissance, autodécharge	

2.9 Les accumulateurs de seconde génération évaluation des matériaux ou des couples

	Satisfaisant	Peu satisfaisant	Mauvais à ce jour
Capacité cyclée : Négative Positive	H ₂ hte P NiOOH	Li, MH, Na Intercalation	Zn AgO, SO ₂ ; FeS, air
Coût : Négative Positive	Zn, Na FeS, MnO ₂	Li, MH V ₂ O ₅ , Ni, Br	H ₂ hte P AgO
Robustesse	H ₂ hte P	MH, Na - S, Zn	Intercalation
Entretien	H ₂ hte P, Li	Hte T, Zn	Circulation
Autodécharge . .	Na-S, Li	Zn, Ni	H ₂ hte P
Puissance Recharge rapide	H ₂ hte P, AgO	Zn, Ni, MH, Na	Intercalation

Mise en œuvre des générateurs électrochimiques

Une part importante des progrès futurs peut intervenir dans les techniques de mise en œuvre des générateurs. Les principales évolutions prévisibles concernent l'association de divers types de générateurs et le contrôle électronique automatisé de leur fonctionnement et de leurs performances.

Par exemple, l'association en parallèle d'une batterie à forte capacité massique avec une batterie de forte puissance serait utile dans un véhicule électrique. On peut, par exemple, concevoir l'association d'un accumulateur au lithium à électrolyte solide polymère, capacitif (25 kWh) mais peu puissant (10 kW), avec une batterie nickel-cadmium de faible capacité (2,5 kWh), mais capable de prendre en charge les exigences de puissance (50 kW) au démarrage, pour les dépassements et capable d'encaisser des recharges rapides pendant les décélérations. En fonctionnement normal, elle se rechargerait automatiquement aux dépens de la batterie de forte capacité, la puissance consommée par un véhicule électrique à vitesse constante étant assez faible. D'autres types d'associations peuvent être envisagés selon les applications, par exemple, un générateur primaire capacitif (zinc-air) avec un accumulateur puissant pour des usages intermittents de puissance.

La maintenance des sources d'énergie pose toujours un problème industriel important, c'est particulièrement vrai pour les alimentations de secours. Servant rarement, leurs performances sont mal connues à un instant donné et l'évolution des performances pendant le vieillissement est difficile à prévoir. Ce problème est particulièrement aigu pour les accumulateurs au plomb, les plus fréquents pour les grosses capacités. Ce problème intéresse directement l'EdF (batteries de secours des centrales électriques), et les télécommunications (batteries de secours des centraux téléphoniques) qui cherchent à mettre au point des systèmes électrochimiques automatiques de contrôle des performances, par impédancemétrie par exemple. C'est aussi un problème pour les batteries des centrales solaires qui vieillissent plus vite que les panneaux solaires actuels et dont la longévité serait certainement accrue grâce à une meilleure utilisation de leur capacité. Enfin pour beaucoup d'usages, une connaissance suffisante de l'état de charge est indispensable et elle ne peut être obtenue, le plus souvent, que par mesure de la quantité de courant consommée ou fournie. L'évolution future sera donc dépendante des associations des générateurs avec des systèmes électroniques de gestion, de maintenance et de contrôle, ce que certains appellent déjà du mot à la mode "batteries intelligentes" (smart batteries).

*

**

Ce document a été écrit avec la collaboration de M. René Vignaud, ancien Directeur Scientifique chez CIPEL.

Il résulte d'informations recueillies dans la littérature, auprès du Syndicat des piles et accumulateurs (11-17, rue Hamelin, 75783 Paris Cedex 16. Tél. : (1) 45.05.70.70) et auprès de Anne de Guibert de la CEAc, M. Jean Léonardi, M. Jean-Pierre Descroix, M. Jacques Goulard, M. Michel Broussely, de la SAFT, MM. Jacques Bouet, Xavier Andrieu, d'Alcatel Alsthom Recherche, M. Charles Loisel, de Ralston Energy System.

Que tous trouvent ici l'expression de mes remerciements les plus chaleureux.

Bibliographie générale

Pour obtenir des informations plus détaillées sur les générateurs électrochimiques on pourra consulter :

Modern Batteries, an introduction to electrochemical power sources, par Colin A. Vincent, Edward Arnold Publ. Londres, 1986 : ouvrage à la portée de tout scientifique.

Handbook of Batteries and Fuel Cells, par David Linden, McGraw-Hill Book Cy, New-York, 1984 : ouvrage destiné aux professionnels.

Une présentation de l'ensemble des progrès et tendances des accumulateurs électrochimiques a fait l'objet également d'un précédent article de *L'Actualité Chimique*: G. Bronoël, *L'Actualité Chimique*, mai-juin 1990, pp 117-121.

Bibliographie

- [1] M. Anderman (ACME), G. Benczur et F. Hashka, Proceedings of the 34th international Power Sources Symposium, 25-28 juin 1990, Cherry Hill, New Jersey, pp. 290-294.
- [2] D. L. Britton, (NASA), Proceedings of the 34th international Power Sources Symposium, 25-28 juin 1990, Cherry Hill, New Jersey, pp. 235-238.
- [3] J. Léonardi et C. Chanson (SAFT), Journées d'études SEE sur les accumulateurs électrochimiques, ESE, Gif-sur-Yvette, 21-22 novembre 1989, texte des communications pp. 185-187.
- [4] M. Wara, M. Ohnishi, Y. Harada et M. Oshitani, (Yuasa Battery Co.), Proceedings of the 34th international Power Sources Symposium, 25-28 juin 1990, Cherry Hill, New Jersey, pp. 299-301.
- [5] M. A. Fetcenko, S. Venkatesan, S.R. Ovshinsky, Proceedings of the 34th international Power Sources Symposium, 25-28 juin 1990, Cherry Hill, New Jersey, pp. 305-311.
- [6] A. Percheron-Guegan, J. C. Achard, P. Sanchez, G. Bronoël, Journées d'études SEE sur les accumulateurs électrochimiques, ESE, Gif-sur-Yvette, 21-22 novembre 1989, texte des communications, p. 93.
- [7] G. Bronoël, N. Tassin, A. Millot, Journées d'études SEE sur les accumulateurs électrochimiques, ESE, Gif-sur-Yvette, 21-22 novembre 1989, texte des communications, pp. 139-142.
- [8] Lithium Batteries edited by Jean-Paul Gabano, Academic Press, Londres, 1983, Primary and secondary batteries, par K. M. Abraham et M. Salomon, *Proceedings of the Electrochemical Society*, Vol. 91-3, 1991.
- [9] Les piles au lithium, C. Sarrazin, *La Recherche* n° 229, février 1991.
- [10] *Advanced Battery Technology*, 25, n° 7 juillet 1989.

[11] P. Chenebault, J. P. Planchat (SAFT, Poitiers), E. Lojou (CNRS, LECSO, Thiais), 34th Intern. Power Sources Symposium, Cherry Hill, New Jersey, 25-28 juin 1990, Proceedings pp. 367-369.

[12] M.H. Miles, K.H. Park, 34th Intern. Power Sources Symposium, Cherry Hill, New Jersey, 25-28 juin 1990, Proceedings pp. 363-366.

[13] A. de Guibert, G. Crepy, J.P. Buchel, (Marcoussis), V. Danel et J. Géard, (SAFT, Romainville), 34th Intern. Power Sources Symposium, Cherry Hill, New Jersey, 25-28 juin 1990, Proceedings pp. 145-147.

[14] C.R. Schlaikjer, M.D. Jones, J.E. Torkelson, A.P. Johnson, 34th Intern. Power Sources Symposium, Cherry Hill, New Jersey, 25-28 juin 1990, Proceedings pp. 181-184.

[15] T.C. Murphy, D.M. Cason-Smith, S.D. James, P.H. Smith, 34th Intern. Power Sources Symposium, Cherry Hill, New Jersey, 25-28 juin 1990, Proceedings pp. 176-180.

[16] A.C. Makrides, K.M. Abraham, G.L. Holleck, T.H. Nguyen, R.J. Hurd, 34th Intern. Power Sources Symposium, Cherry Hill, New Jersey 25-28 juin 1990, Proceedings pp. 167-171.

[17] Kirby W. Beard, 34th Intern. Power Sources Symposium, Cherry Hill, New Jersey, 25-28 juin 1990, Proceedings pp. 160-163.

[18] M. Gauthier, A. Belanger, B. Kapfer et G. Vassort, Solid Polymer Electrolyte Batteries, *Polymer Electrolyte Reviews*, Volume 2, Chapitre 9, pp. 285-332, J. R. Mac Callum et C. A. Vincent Editors, Elsevier Applied Science, Londres 1989.

[19] J. F. Fauvarque, *J. Chim. Phys.*, 1989, 86, 5-29.

[20] J. F. Fauvarque, rapport final du COST 302 à la CCE, Office des publications officielles des Communautés européennes, 1987, pp 270-288 ; H. Haase, Batteries au sodium-soufre de la Compagnie Brown-Boveri (B.B.C.), idem pp. 289-295.

[21] I. W. Jones et S. Maclachlan, Chloride Silent Power Ltd, Accumulateurs électrochimiques, évolution et techniques récentes, Journées SEE, 21-22 novembre 1989, ESE, Gif-sur-Yvette, recueil des communications, pp. 133-137.

[22] R. Silvey, Performance characteristics of Na-S cells for Low Earth Orbit Applications, Proceedings of the 34th International Power Sources Symposium, Cherry Hill, New-Jersey, 25-28 juin 1990, pp. 34-37.

[23] H. P. Lannot, L. D'Ussel, J. Hastings (SAFT), 34th Intern. Power Sources Symposium, Cherry Hill, New Jersey, 25-28 juin 1990, Proceedings pp. 112-114.

COMETT

EUCOR - Chemipharm

Cette AUEF régionale - Association Université-Entreprise pour la Formation continue - constitue un club européen entre EUCOR, les Universités du Rhin Supérieur (Bâle, Freiburg i. Br., Karlsruhe, Strasbourg et Mulhouse), les centres de recherche des plus grands groupes chimiques mondiaux et les entreprises de la région des trois frontières pour une meilleure communication et formation dans les secteurs des technologies avancées.

Les projets de formation prévus pour 1992 sont :

Pharmacie

CEIP - Continuing Education in Industrial Pharmacy

Médecine clinique

ECPM - European Course in Pharmaceutical Medicine

Synthèse asymétrique

ASTRE - Asymmetric Synthesis TRaining for Education

APPEL A PARTICIPATION

VEUILLEZ CONTACTER : Universität Basel, Prof. Dr. Carl R. Pfaltz, Petersplatz 1, CH-4003 Basel

Tel. +41 61 267 30 07, Fax +41 61 267 30 35

LES PARTENAIRES SONT LES BIENVENUS !

18E SYMPOSIUM INTERNATIONAL IUPAC SUR LA CHIMIE DES PRODUITS NATURELS

Strasbourg - 30 Août - 4 Septembre 1992

Président: Guy Ourisson

Président d'Honneur: Jean-Marie Lehn

Invitation à participer et à présenter un poster

Le programme du Symposium est maintenant prêt. Il comprend une série de conférences (toutes plénières) sur des sujets allant de la chimie prébiotique à la communication entre organismes vivants, avec une forte contribution de la synthèse et de la chimie organique des processus biochimiques. Des posters pourront être présentés sur tous les aspects de la Chimie des Produits Naturels, des plus petites aux plus grandes molécules. Les conférenciers plénières suivants ont confirmé leur participation:

P.Albrecht, A.R.Battersby, D.Boger, W.Boland, A.Brack, D.P.Curran, P.Deslongchamps, D.L.Bai, A.Eschenmoser, S.Hanessian, G.Joyce, O.Kennard, H.Kunz, S.Ley, G.Q.Lin, D.Lynn, A.Marquet, K.Martinek, S.V.Moroz, Y.Naya, K.C.Nicolaou, D.Oesterheldt, J.Reisse, M.Rohmer, A.I.Scott, Chr.Tamm, D.Tanner, P.F.Vlad, V.Vlassov, G.Wächtershäuser, M.J.Wyvratt, J.S.Yadav.

Les réunions suivantes auront lieu en même temps (conférences et posters): le 3^e Symposium Int¹ sur "**Transport, Stockage et Métabolisme du Fer**", un Symposium Satellite Rhône-Poulenc-Rorer sur "**Taxol et Taxoïdes; de la Chimie à la Clinique**", et un Post-Symposium Marion-Merrell-Dow sur "**Produits Naturels en tant que Médicaments**". Ces deux dernières réunions seront à participation limitée en nombre.

Un petit nombre de bourses, couvrant le séjour à Strasbourg et les droits d'inscription, pourront être accordées à des participants jeunes (env. Docotrat - 1 an à Doctorat + 4 ans), présentant un poster sur leur travail, et venant des Universités et Centres de Recherche d'Europe de l'Est ou du Sud, et des pays en développement. De nombreuses chambres à bon marché ont aussi été retenues dans les Cités Universitaires.

La Seconde Circulaire, dont la préparation est en cours, sera adressée à toutes les personnes ayant déjà répondu à la première, ainsi qu'à celles qui le demanderont en envoyant leur dès maintenant leurs nom et adresse postale à

**Mme M.C.Dillenseger, Secrétariat Général, Symposium IUPAC,
5 rue Blaise Pascal - 67084 - Strasbourg (France)**

Venez nombreux !

Quelques applications récentes de la bioélectrochimie en France

L'anecdote veut que la bioélectrochimie soit née il y a deux cents ans sur un balcon comme une conséquence de la brise bolognaise. C'en effet sur un balcon en fer que Luigi Galvani, professeur d'anatomie à l'université de Bologne, avait suspendu, au moyen de crochets en cuivre passant par les nerfs lombaires, les grenouilles qu'il venait de disséquer, dans le but de les faire sécher. Chaque fois que, dans le mouvement de balancement imprimé par la brise, les crochets venaient au contact du fer, les grenouilles mortes ou vives étaient prises de vives convulsions. Galvani attribua ce phénomène à un fluide particulier. On sait que Volta, s'emparant de la découverte, démontra, grâce à sa pile, que le prétendu fluide nerveux n'existait pas et que la contraction était la conséquence de phénomènes électriques.

L'électrophysiologie venait de naître et il faut remarquer que les premiers développements de l'électrochimie sont la conséquence de ce fait expérimental.

Actuellement, la bioélectrochimie peut être définie comme la discipline qui a pour mission l'application des concepts, des théories et des méthodes de l'électrochimie à l'étude des molécules biologiques - ou de leurs modèles - et des systèmes biologiques organisés. Par extension, c'est aussi la partie de la physicochimie consacrée à l'étude de la propagation des signaux électriques émis par les êtres vivants ou encore des réactions de ces derniers à l'application de champs électriques externes.

En 1991, les traités d'électrophysiologie et de bioélectrochimie sont relativement nombreux, une revue existe pour la publication d'articles de bioélectrochimie et de bioénergétique [1], divers groupes ou sociétés savantes tentent de promouvoir la discipline, le secteur de la recherche est actif, comme en atteste la fréquence des congrès ou des écoles scientifiques traitant du sujet. Cependant les applications ayant débouché au stade industriel sont rares voire pratiquement inexistantes. C'est là sans doute la conséquence des cloisonnements de la science qui ont conduit aux développements indépendants de l'électrochimie, de la partie de la biochimie traitant des transferts d'électrons et de la bioénergétique. Il a fallu qu'émergent les notions d'interdisciplinarité pour que se constituent les groupes de réflexion nécessaires à la mise en commun des problèmes relevant de l'électrochimie et de la biologie. En France, le groupe français de bioélectrochimie (*encadré*) n'a qu'une dizaine d'années d'existence et les notions d'électrochimie inculquées aux étudiants de biologie s'arrêtent souvent à la thermodynamique des piles réversibles. On ne s'étonnera donc pas que les applications industrielles de la bioélectrochimie soient relativement rares. Cependant on assiste, depuis quelques années, à une certaine effervescence dans la proposition de biocapteurs et de procédés bioélectrochimiques.

Le but de cet article est de faire le point des réalisations françaises dans ces deux secteurs qui sont les seuls à avoir conduit à des transferts technologiques vers l'industrie.

Le Groupe français de bioélectrochimie GFB

Le GFB est une association régie par la loi 1901, qui a pour objectifs :

- de faciliter les rencontres et les échanges entre les chercheurs intéressés par la bioélectrochimie (électrochimistes travaillant sur des molécules biologiques, biologistes utilisant les méthodes et concepts de l'électrochimie) ;
- de favoriser l'établissement de collaborations scientifiques entre différents laboratoires ou différentes équipes de recherche francophones ;
- d'établir des relations avec les sociétés savantes ayant des préoccupations scientifiques voisines du GFB ;
- de servir d'interlocuteur auprès des institutions scientifiques nationales et internationales.

Depuis sa création en 1982, le GFB a organisé trois congrès nationaux : Port Leucate, Strasbourg et Aussois (de 120 à 80 personnes), quatre journées thématiques regroupant environ 40 personnes par réunion.

Il a édité deux annuaires et sept lettres d'information destinées à maintenir le contact entre les membres du GFB entre deux congrès.

Le GFB est organisé en quatre groupes thématiques :

- A : molécules biologiques et modèles
- B : membranes biologiques et modèles, bioénergétique
- C : électrophysiologie et effets des champs
- D : applications analytiques, médicales et industrielles.

En 1991, le GFB a organisé, du 3 au 5 décembre, à Lyon (Axotel Perrache), son quatrième congrès national dont les thèmes étaient :

- bioélectrochimie et environnement (biocorrosion, dépollution, capteurs et contrôle) ;
- bioélectrochimie et stress oxydatif (bioélectrochimie de l'oxygène, biomimétique, antioxydants, modèles d'enzymes, conception de nouveaux catalyseurs) ;
- bioélectrochimie et reconstruction membranaire (mesures, canaux ioniques, vésicules, avancées récentes en physiologie végétale).

Le programme était complété par un forum de la bioélectrochimie par affiches commentées. Pour tous renseignements, s'adresser à M. Comtat, Université Paul Sabatier, Toulouse.

I. Les biocapteurs électrochimiques

Un biocapteur électrochimique est un dispositif dans lequel sont associés un élément sensible de reconnaissance ionique ou moléculaire basé sur des biomolécules - enzymes, antigènes, anticorps - ou des systèmes organisés - microorganismes, cellules - et un transducteur électrochimique - électrodes à détection ampérométrique ou potentiométrique, transistors à effet de champs. Ces capteurs sont de véritables interfaces de conversion d'une concentration de substrat ou d'une activité biologique en signal électrique et tirent leur avantage essentiel de la sélectivité de l'élément de reconnaissance moléculaire.

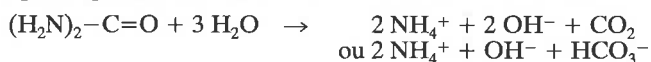
Les combinaisons système de reconnaissance-transducteur sont très nombreuses, ce qui explique le foisonnement des publications et l'abondance des congrès internationaux portant sur la mise au point et les applications de ces biocapteurs. Des ouvrages généraux existent [2, 3] et les mises au point périodiques de la revue *Analytical Chemistry* sont très utiles pour une bibliographie rapide. Les enjeux analytiques sont importants avec des retombées dans les secteurs de la médecine, de la biologie clinique, de la chimie, de la biotechnologie et de l'environnement. D'ailleurs, quelques organismes internationaux ont pour objectif de vendre l'information bibliographique et des études prospectives souvent très optimistes et très alléchantes.

Les électrodes à enzymes sont les plus répandues et les quelques exemples donnés ci-dessous ont pour but de les décrire et d'analyser leurs caractéristiques générales pour mieux comprendre leurs applications essentielles et définir leurs limites.

Une électrode à enzymes est un capteur dans lequel on associe, à une réaction enzymatique de transformation d'un substrat, la détection par une mesure électrochimique de l'un des produits ou réactifs de la réaction. Depuis la proposition d'un tel capteur par Updike et Hicks [4], un grand nombre de travaux a été réalisé et impose une classification. Elle peut se faire soit à partir du type d'enzyme utilisée (hydrolase, oxydoréductase...), soit plus couramment à partir du mode de détection électrochimique, potentiométrique ou ampérométrique.

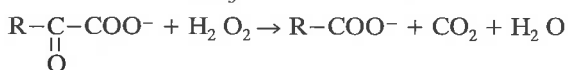
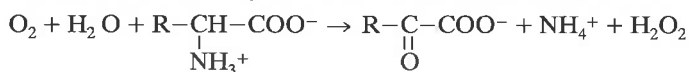
Dans une électrode à détection potentiométrique, c'est le potentiel à courant nul d'une électrode indicatrice qui est mesuré par rapport à une électrode de référence. Les électrodes les plus utilisées sont des électrodes à membrane de verre indicatrices du proton ou de l'ion NH_4^+ , des électrodes sensibles à CO_2 dissous ou des électrodes à membrane cristalline indicatrices de CN^- ou de F^- .

La plus répandue est l'électrode à urée basée sur la réaction :



dans laquelle on détecte, suivant les conditions de pH, soit NH_4^+ soit CO_2 dissous.

Les réactions mises en jeu dans le cas des acides aminés sont :



Bien d'autres substrats sont également dosés, comme la pénicilline, la créatinine, l'amygdaline...

L'emploi d'électrodes à membrane pour la détection et la corrélation de leur potentiel à la concentration C_i en substrat dans la solution à doser par une loi du type $E = A + B \ln C_i$ fait que le domaine de concentration accessible est en général étendu (3 à 4 décades) mais que la précision est quelquefois limitée, notamment si la température n'est pas strictement régulée.

La sélectivité est liée à la fois à l'enzyme utilisée et à l'électrode de détection et il convient fréquemment de trouver des compromis pour l'emploi des électrodes ; par exemple, le pH optimal d'emploi d'une uréase n'est pas nécessairement le même que le pH auquel l'électrode spécifique de NH_4^+ présente ses meilleures possibilités de détection.

Au niveau technologique, diverses solutions sont proposées pour l'emploi de l'enzyme qui peut être soit en solution, confinée au contact de l'électrode spécifique par une membrane semi-perméable, soit immobilisée dans un gel, dans un polymère par corrélation. L'enzyme peut également être greffée en surface d'une membrane naturelle ou synthétique.

Dans une électrode à enzyme à détection ampérométrique, un produit ou un réactif de la réaction enzymatique subit une électrolyse à potentiel constant sur une électrode inattaquable de platine, d'or ou de carbone vitreux et la mesure de l'intensité d'électrolyse est faite dans des conditions telles qu'elle soit directement proportionnelle à la concentration de l'espèce à doser.

La loi de proportionnalité directe entre la grandeur électrique et la concentration en substrat fait que le domaine de concentration accessible est moins étendu qu'avec les électrodes potentiométriques mais que la précision est supérieure.

Les modes de fixation de l'enzyme sont les mêmes que précédemment.

Les électrodes les plus répandues sont :

- l'électrode à glucose avec la réaction $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}_2$ catalysée par une glucose oxydase associée à la détection de H_2O_2 produit ou de O_2 consommé,
- les électrodes à amino-acides avec des détections des mêmes espèces que dans l'électrode précédente,
- les électrodes à alcool $\text{R}-\text{CH}_2\text{OH} + \text{O}_2 \rightarrow \text{R}-\text{CHO} + \text{H}_2\text{O}_2$
- l'électrode à acide urique $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_3 + \text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_4\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{CO}_2$
- l'électrode à lactate $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3^- + 2 \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} \rightarrow \text{C}_3\text{H}_3\text{O}_3^- + 2 \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} + 2 \text{H}^+$ ou $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3^- + \text{NAD}^+ \rightarrow \text{C}_3\text{H}_3\text{O}_3^- + \text{NADH} + \text{H}^+$

La figure 1 montre le schéma de principe d'une électrode à enzyme, soit à détection potentiométrique, soit à détection ampérométrique.

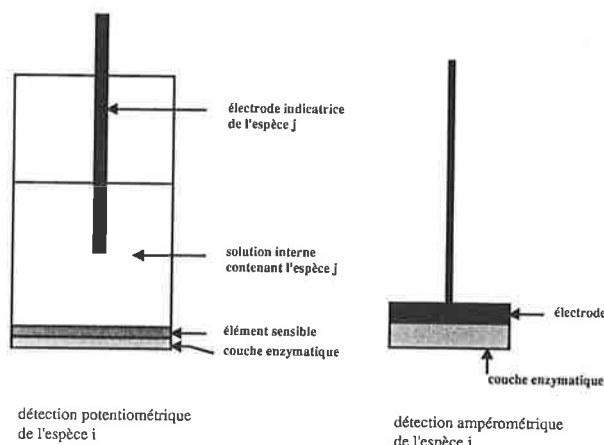


FIGURE 1 - Schéma de principe des électrodes à enzymes à détection potentiométrique ou ampérométrique.

Les paramètres régissant le fonctionnement de ces capteurs, quel que soit le mode de détection, peuvent être regroupés en trois catégories :

- enzymatiques : nature, concentration, activité, stabilité des enzymes, pH et température de la solution analysée. En général il s'agit de trouver les conditions expérimentales telles que la réaction soit la plus rapide possible et que l'enzyme puisse être utilisée sur des périodes longues ;
- géométriques et rhéologiques : profondeur de la chambre réactionnelle, épaisseur et perméabilité des membranes. Il s'agit fré-

quement de faire jouer aux membranes placées en surface des transducteurs un rôle protecteur de la couche enzymatique mais aussi un rôle de frein diffusionnel chargé de minimiser le flux de substrat entrant en contact avec l'enzyme ;

- électrochimiques : nature et état de surface du détecteur.

Dans le cas de la détection ampérométrique, le choix du potentiel joue un rôle fondamental dans la sélectivité du capteur. La valeur de ce potentiel doit permettre une réaction interfaciale de l'espèce détectée aussi rapide que possible, mais doit être telle que les espèces présentes dans l'échantillon ne réagissent pas électrochimiquement.

Le fait que ces paramètres soient souvent dépendants les uns des autres conduit fréquemment à une optimisation empirique des biocapteurs. Néanmoins des tentatives de modélisation, par la prise en compte du couplage du transfert de matière et des réactions enzymatiques ont été faites et ont conduit à l'optimisation des paramètres géométriques et enzymatiques.

Dans le cas des enzymes fixées, la connaissance de l'activité de surface et de l'évolution de cette activité au cours du temps pose quelques problèmes pour la modélisation.

Chaque capteur peut être considéré comme un cas d'espèce dont les performances sont étroitement corrélées à l'activité enzymatique et à son maintien au cours du temps.

De façon générale, les biocapteurs sont cependant des dispositifs à la technologie simple donc peu onéreux, qui permettent, sur des temps de quelques secondes à deux minutes, d'atteindre des concentrations étalées sur des plages de une à quatre décades. La précision est comprise entre 1 et 10 % suivant le mode de détection.

La durée de vie du capteur, avec un lot d'enzyme donné, dépend de la nature de l'enzyme et naturellement des conditions d'utilisation et de stockage du capteur.

Les applications principales concernent la détection de substrats dans des fluides biologiques : urée, acide urique, glucose, sucres, alcools... Toutefois ces capteurs peuvent également conduire à des mesures d'activité enzymatique ou à la détermination de concentrations d'inhibiteurs de la réaction enzymatique. De ce fait, leur emploi peut être envisagé dans des secteurs variés de la médecine, de l'agroalimentaire, de la chimie ou de l'environnement. Il est étonnant que ces capteurs ne soient pas plus répandus d'autant que le montage du dispositif de mesure peut être modulaire et réalisé à partir de potentiostats, enregistreurs et électrodes commercialisées. Des laboratoires d'analyse ou de contrôle de l'industrie, des services d'enseignement des universités et grandes écoles possèdent, pour leurs applications personnelles, de tels capteurs et font rarement part de leur expérience et savoir-faire, ce qui laisse planer un doute sur d'éventuelles applications. Mais le marché est peu porteur pour l'instant, car il souffre des problèmes liés au développement de l'instrumentation légère.

Actuellement, la mise au point de nouveaux capteurs se fait suivant quatre directions :

- développement de capteurs bi- ou multienzymatiques : le produit d'une réaction enzymatique est substrat d'une seconde et on comprend que de tels dispositifs permettent d'étendre le champ des substrats détectés et d'affiner la sélectivité d'une analyse. Les problèmes essentiels sont liés à la compatibilité des conditions expérimentales pour la mise en œuvre des diverses enzymes. La proposition de tels capteurs passe par une étude cinétique détaillée des différentes réactions enzymatiques pour choisir les vitesses optimales de consommation de substrats ;

- emploi de microorganismes, ou de cellules ou fragments de cellule : l'objectif visé est de contourner l'obstacle de la purification enzymatique. Bien entendu ces capteurs, en général plus robustes que les capteurs à enzymes, sont moins sélectifs, répondent plus lentement et leurs créneaux d'application sont surtout ceux de l'agroalimentaire et de l'environnement ;

- mise en œuvre des réactions antigène-anticorps : c'est une recherche qui permet de diversifier largement les substrats détectés

et qui conduit à la simplification du protocole de dosage immunologique. La détection d'un marqueur radioactif est remplacée par une mesure électrochimique. Toutes les techniques classiques de l'immunologie peuvent être transposées et un exemple simple de dosage sandwich est représenté sur la figure 2, dans le cas où une enzyme a été greffée sur un antigène. Lorsque les réactions antigène-anticorps ont atteint l'équilibre, le substrat de l'enzyme est injecté à la solution et le produit est détecté par une réaction d'électrode ;

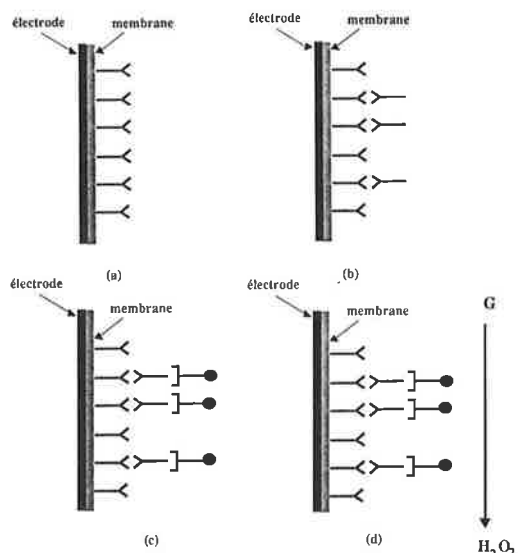


FIGURE 2 - Exemple de réalisation d'un dosage immunologique avec une électrode à enzyme à détection ampérométrique.

Une membrane, sur laquelle est greffé l'antigène, est au contact d'une électrode de platine (a). Dans un premier temps, la réaction antigène-anticorps a lieu (b). Un antigène avec une glucose oxydase greffée est injectée dans la solution (c). Une fois l'équilibre atteint, du glucose G est à son tour introduit dans la solution (d). La glucose oxydase catalyse la réaction de production d'eau oxygénée détectée électrochimiquement.

- exploitation des méthodes d'activation de la réaction de transfert électronique entre l'électrode et une enzyme. Depuis quelques années, l'emploi de médiateurs greffés sur des électrodes, l'utilisation d'activateurs de surface ou d'ions électroinactifs qui permettent la modulation du transfert électronique, la mise en œuvre d'enzymes dont le centre rédox est connecté électriquement à l'électrode par des relais électroniques greffés ont conduit à la proposition de nouveaux capteurs dits de deuxième génération, qui peuvent fonctionner sans cosubstrat. L'exemple le plus intéressant est celui d'une glucose oxydase connectée électriquement à une électrode de platine ou de carbone vitreux, qui permet de doser le glucose dans des milieux très pauvres en oxygène. Cette recherche touche à ce qu'il est convenu d'appeler l'électronique biomoléculaire et permet de proposer des circuits dotés de fonctions d'addition, de soustraction, de multiplication (fig. 3).

Un deuxième secteur très actif de la recherche est celui de la mise en œuvre des biocapteurs dans des applications très spécifiques. Par exemple les électrodes à glucose oxydase miniaturisées sont utilisées pour le contrôle continu du glucose in vivo. De même le dosage continu de certains substrats par électrode enzymatique est envisagé pour le contrôle et la régulation de fermenteurs ou d'appareils de cultures cellulaires.

Enfin, on assiste à la multiplication des travaux théoriques de modélisation pour enlever l'empirisme qui prévaut encore dans la mise au point des capteurs bioélectrochimiques.

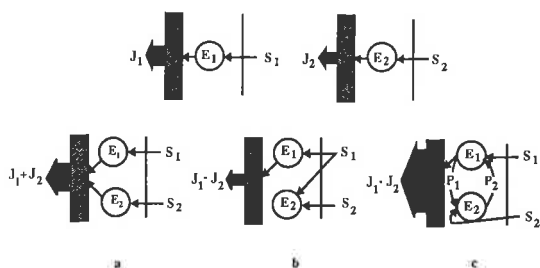


FIGURE 3 - Mise en œuvre d'électrodes à enzymes à détection ampérométrique pour assurer les opérations d'addition (a), de soustraction (b) et de multiplication (c) d'après [3].

La situation française

La recherche sur les biocapteurs électrochimiques a commencé vers 1975 et dès 1978 deux journées d'étude permettaient la rencontre des équipes :

- du laboratoire de Technologie Enzymatique de Compiègne (professeur D. Thomas) qui présentait des travaux théoriques et expérimentaux sur des électrodes spécifiques du glucose et des sucres ;
- du laboratoire de Biologie et Technologie des membranes de Lyon (Professeur D. Gautheron) et du laboratoire d'Énergétique Biochimique de Créteil (Professeur R. Buvet) qui présentaient une électrode spécifique du glucose ;
- de l'École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne (C. Tran Minh) qui présentait une électrode à uréase et une électrode à cholinestérase pour le dosage des inhibiteurs d'enzymes ;
- du laboratoire de Chimie Physique et Électrochimie de Toulouse (Professeur J. Mahenc) qui présentait une électrode spécifique de l'ion L(+) lactate et quelques applications médicales.

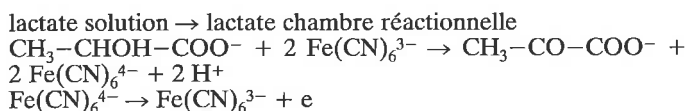
Les prototypes des matériels de quatre équipes étaient exposés et une demi-journée fut consacrée à des démonstrations.

Cette recherche active, qui plaçait la France en bonne position dans la compétition internationale, n'a pas conduit aux transferts technologiques escomptés.

En 1991, la conséquence de ces recherches se solde par deux capteurs industrialisés et commercialisés.

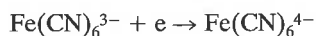
Microzym (Société Sétric Génie Industriel)

Le capteur est une électrode à enzyme sélective de l'ion L(+) lactate, basée sur le mécanisme suivant :



La réaction enzymatique a lieu dans une chambre réactionnelle de quelques microns d'épaisseur délimitée par la surface d'une électrode de platine et une membrane semi-perméable en cellophane. L'enzyme est une lactate déshydrogénase extraite de levure de boulangerie de souche *Hansenula anomala*, qui est en solution dans la chambre réactionnelle.

La contre-électrode qui ferme le circuit d'électrolyse, est une cathode en platine de surface plus importante que celle du transducteur, siège de la réaction électrochimique :



L'ion Fe(CN)_6^{3-} est ajouté à la solution à doser à une concentration telle qu'elle soit nettement supérieure à la concentration de l'ion Fe(CN)_6^{4-} formé dans la chambre réactionnelle. De ce fait, il suffit d'appliquer entre anode et cathode une différence de potentiel constante de l'ordre de 80 mV pour maintenir l'anode à un potentiel correspondant au palier de diffusion de l'ion Fe(CN)_6^{4-} . C'est l'application du principe des détecteurs électrochimiques dits à deux électrodes faiblement polarisées.

L'optimisation de l'électrode à enzyme par la prise en compte de paramètres enzymatiques, électrochimiques et géométriques permet d'obtenir un signal électrique directement proportionnel à la concentration du lactate dans la solution dosée, sur le domaine $0,05 \cdot 10^{-3} - 8 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, avec une précision 2 % en des temps de l'ordre de vingt secondes. Deux cents dosages peuvent être réalisés avec un même lot d'enzyme.

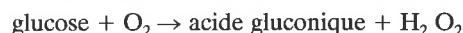
L'appareil associé comprend une source de tension continue et un dispositif de mesure de l'intensité du courant d'électrolyse piloté par un microprocesseur.

Parmi les nombreuses applications envisageables - analyse en biologie clinique, obstétrique, chirurgie cardiovasculaire, contrôle du taux de lactate chez l'arthritique des membres inférieurs soumis à des épreuves d'efforts quantifiés -, qui avaient fait l'objet des recherches consécutives à la mise au point du capteur, l'industriel qui développe et vend le capteur s'est orienté exclusivement, pour l'instant, vers la médecine du sport et le contrôle d'athlètes de haut niveau. Dans ce seul secteur, le marché est d'une cinquantaine d'appareils par an ; il faut noter que c'est le seul succès commercial européen actuel.

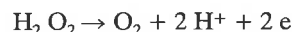
Dans le cadre de la diversification, SGI a mis au point le protocole expérimental pour adapter ce capteur et l'appareillage au dosage du glucose. Le principe de fonctionnement est le même, la lactate déshydrogénase étant remplacée par la glucose oxydase. Le créneau commercial visé est le dosage de ce métabolite dans les industries biotechnologiques et agroalimentaires et ne concerne pas la médecine.

Gluc 1 (Radiometer Soléa Tacussel)

C'est une électrode à enzyme sélective du glucose, basée sur l'association de la réaction :



et de la détection du peroxyde d'hydrogène par la réaction anodique :



réalisée sur électrode de platine portée au potentiel de 0,6 V par rapport à une électrode au calomel saturée. L'enzyme est immobilisée par greffage sur un film de collagène ou sur une membrane préactivée.

La cathode est l'électrode de deuxième espèce Ag/AgCl/Cl^- .

Le domaine de linéarité s'étend de 10^{-3} à $10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$, le temps de réponse est de 30 à 45 secondes, avec une reproductibilité de 0,5 à 2 %.

La corrélation avec d'autres méthodes enzymatiques de dosage du glucose est excellente. La durée de vie d'une membrane interchangeable est d'au moins mille mesures ou de trois mois environ.

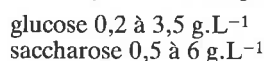
L'appareil associé est une unité dite ampérométrique qui permet l'application de la tension aux bornes et la mesure de l'intensité avec soustraction éventuelle du courant résiduel.

Un deuxième appareil plus automatisé associé à cette électrode est le Glucoprocasseur.

MC2 (Dosivit)

Ce capteur est une réalisation plus récente, mis au point à l'université de Nantes, qui a donné lieu à un transfert de technologie avec la création de la société Dosivit.

Il s'agit d'une électrode ampérométrique dans laquelle le conducteur électronique, l'enzyme et un médiateur sont combinés de façon homogène. La surface du capteur est renouvelable par polissage et le capteur ne nécessite pas de membrane semi-perméable. Cinq substrats peuvent être dosés, suivant la nature de l'enzyme, avec les plages de linéarité suivantes :



lactose 0,5 à 6 g.L⁻¹
 lactate 0,05 à 2 g.L⁻¹
 éthanol 0,015 à 2,4 g.L⁻¹

Le créneau commercial visé est surtout celui de l'industrie agro-alimentaire.

Quelques capteurs sont en voie de développement, mais non commercialisés.

Capteur à carnitine (collaboration entre la société Elf Aquitaine et le laboratoire de Génie Chimique et Electrochimie de l'Université Paul Sabatier à Toulouse)

La L carnitine (CH₃)₃N⁺CH₂-CHOH-CH₂-COO⁻ est présente dans de nombreux tissus animaux, particulièrement le muscle, mais aussi dans les plantes et les microorganismes. Le rôle physiologique de cette molécule est de transporter les acides gras à longue chaîne au-travers de la membrane mitochondriale et de contrôler de ce fait leur oxydation.

Parce que les acides gras représentent la source énergétique essentielle du myocarde et sont les substrats essentiels des muscles squelettiques, il a été montré que les déficits en carnitine conduisent à l'accumulation des lipides intracellulaires et à des myopathies musculaires et cardiaques.

Le dosage de ce substrat est important pour le contrôle des appareils de production.

Le capteur développé pour suivre les réacteurs de bioconversion est basé sur la réaction :

carnitine + NAD⁺ → déshydrocarnitine + NADH + H⁺
 catalysée par une carnitine déshydrogénase CDH.

Le potentiel nécessaire à l'oxydation de NADH à une vitesse importante, est élevé (0,8 V/ecs) et le capteur basé sur la détection de NADH présente de nombreuses interférences.

Une deuxième réaction est associée à la précédente, catalysée par une diaphorase :

NADH + 2 Fe(CN)₆³⁻ → NAD⁺ + 2 Fe(CN)₆⁴⁻ + H⁺
 et l'ion Fe(CN)₆⁴⁻ est oxydé sur électrode inattaquable.

Les deux enzymes sont en solution dans une chambre réactionnelle à pH 9,0.

Le capteur a une réponse linéaire dans le domaine 10⁻⁴ - 10⁻² mol.L⁻¹, la précision est de 2 % environ et le dosage demande 2 minutes. La reproductibilité des mesures sur une journée est de 5 %. Les valeurs données par le capteur et par les autres méthodes de détermination de la concentration ne diffèrent pas de plus de 2 %. 75 déterminations ont pu être réalisées en trois jours avec les mêmes lots d'enzymes et 160 déterminations sur un mois pour suivre la synthèse de la carnitine dans divers réacteurs.

Capteurs des ions phosphate (laboratoire de technologie enzymatique de l'Université de Lyon)

Un dosage sensible et spécifique des ions phosphates par un capteur est un des challenges actuels du contrôle de la pollution.

Le dosage des phosphates peut être envisagé de plusieurs façons :

- par la mise en œuvre d'une phosphatase alcaline et d'une glucose oxydase avec détection de la quantité d'oxygène consommée dans la réaction qui est corrélée à la concentration des ions phosphates qui inhibent la première enzyme ;
- par l'emploi d'une phosphatase de plante avec détection de l'oxygène consommé ou du peroxyde d'hydrogène produit ;
- avec un capteur photomicrobiologique. Sous l'effet de l'irradiation, la concentration locale d'oxygène au contact de l'algue verte de *Chlorella vulgaris* est modifiée en présence de phosphate et cette modification est suivie par une électrode à oxygène.

L'emploi d'un dispositif bienzymatique (fig. 4) semble prometteur [6]. Il s'agit d'une électrode à détection ampérométrique du peroxyde d'hydrogène produite près d'une membrane où sont co-immobilisées une nucléoside phosphorylase et une xanthine oxydase.

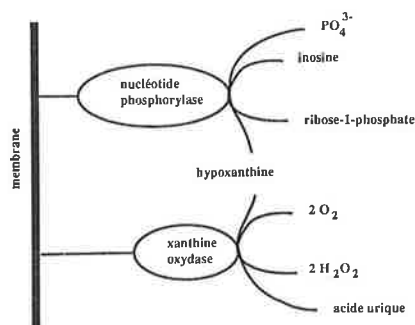


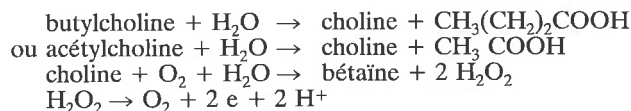
FIGURE 4 - Schéma de principe d'une électrode bienzymatique pour la détection des ions phosphates. La membrane est fixée sur une électrode de platine sur laquelle est détectée l'eau oxygénée, par électrolyse à potentiel constant.

Le seuil de détection est de 10⁻⁷ mol.L⁻¹ et le dosage des phosphates peut être pratiqué sur l'intervalle de concentration 10⁻⁷ - 10⁻⁵ mol.L⁻¹.

Capteurs pour la détection de composés organochlorés (Université de Perpignan et École des Mines de Saint-Étienne)

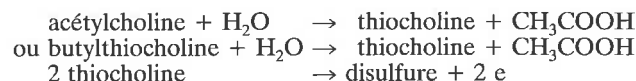
Ces capteurs ont pour objectif la détection de composés organophosphorés utilisés comme pesticides, insecticides ou herbicides. Ce sont essentiellement des capteurs électrochimiques qui reposent sur la mise en œuvre d'une ou de deux réactions enzymatiques dont l'enzyme est inhibée par la substance à détecter.

Dans le cas de biocapteurs bi-enzymatiques (système acétylcholinestérase / choline oxydase ou butylcholinestérase / choline oxydase), l'hydrolyse enzymatique du substrat conduit à la formation de choline qui est oxydée dans une réaction catalysée par la choline oxydase avec formation de H₂O₂.



La libération enzyme-dépendante de H₂O₂ est mesurée ampérométriquement. L'inhibition de la cholinestérase par les composés organophosphorés et les carbamates se traduit par une diminution de la libération de H₂O₂.

Dans le cas d'un biocapteur mono-enzymatique (système acétylcholinestérase et butylcholinestérase seule) l'hydrolyse enzymatique du dérivé thiocholine conduit à la formation de thiocholine qui, par oxydation anodique, donne un composé de type disulfure.



Les limites de détection sont de l'ordre de 10⁻¹¹ mol.L⁻¹ dans le cas du paraoxon.

Ces biocapteurs pourraient être développés dans l'avenir pour détecter des traces de pesticides dans les fruits, l'eau et les sols.

Capteurs à glucose utilisables in vivo (LABAM de l'Université de Créteil)

Les recherches conduites en collaboration avec l'Université du Kansas et les équipes de diabétologie de l'Hôtel Dieu à Paris ont

pour objet la mesure continue du taux de glucose dans l'organisme. Un capteur classique à glucose oxydase est miniaturisé et implanté sous la peau ; il donne des résultats très satisfaisants avec de bonnes corrélations avec le taux de glucose sanguin, sur des périodes de plusieurs jours. Les problèmes de biocompatibilité rencontrés sont inhérents aux systèmes utilisés in vivo. Leur maîtrise permettrait une avancée très sensible dans la proposition de pompes à insuline asservie au taux de glucose.

Ces exemples montrent une activité de recherche soutenue en France et on assiste à un regain d'intérêt pour le secteur des biocapteurs électrochimiques. En effet, les industriels ont toujours des problèmes d'analyse non résolus qui imposeraient l'emploi de tels capteurs. De même l'émergence de problèmes liés à un meilleur contrôle des effluents industriels ou des eaux résiduaires est un facteur de développement de ces capteurs. Pour éviter certaines déconvenues rencontrées dans les années précédentes, lors de l'industrialisation et de la commercialisation de ces capteurs, un club rassemblant universitaires et industriels a été créé et a pour but de coordonner les efforts de recherche et de développement (*encadré*). Notons que les capteurs figuraient dans le dernier appel d'offres du ministère de la Recherche et de la Technologie, dans le thème instrumentation et que le CNRS a inscrit les microcapteurs dans le programme interdisciplinaire de recherche ULTIMATECH.

Il faut espérer que ce soutien par les pouvoirs publics, lié à de nouvelles collaborations, permettra de maintenir la recherche à un bon niveau et de développer la production française de biocapteurs électrochimiques. Il y va de la lutte contre la concurrence japonaise, allemande ou anglo-saxonne.

Le club Capteurs pour les applications biologiques et agroalimentaires CAB

Le CAB est une association régie par la loi 1901 qui a pour but de favoriser la rencontre entre :

- universitaires impliqués dans la recherche de la mise au point et du développement de biocapteurs,
- industriels chargés de la fabrication et de la commercialisation de ces biocapteurs et de l'appareillage correspondant,
- industriels ayant des problèmes spécifiques d'analyse nécessitant la mise en œuvre de tels capteurs.

Créé en 1990, le CAB a à son actif :

- l'organisation de quatre journées scientifiques ;
- l'aménagement d'un stand à Bioexpo 91 (Paris) sur lequel étaient présentés les buts du club, ses projets, ses réalisations ;
- la participation à l'exposition Capteurs 91 (Paris), avec les mêmes objectifs.

II. Les procédés bioélectrochimiques

Ce sont des procédés dans lesquels est dénombrée au moins une réaction de transfert électronique directe ou indirecte entre le métal d'une électrode et une biomolécule en solution ou immobilisée en surface de l'électrode. Ces procédés sont essentiellement orientés vers la préparation de produits chimiques ou biochimiques à haute valeur ajoutée. Les exemples développés ci-dessous sont les premiers à avoir atteint un stade de développement industriel ou préindustriel.

Procédé de réduction de la méthémoglobine (laboratoire de Génie Chimique et Electrochimie, Université Toulouse III)

La méthémoglobine (MetHb) est une hémoprotéine dans laquelle le fer est au degré d'oxydation +III. Présente dans le

sang à des teneurs de l'ordre de 1 %, elle ne joue aucun rôle dans le transport de l'oxygène, qui est assuré par suite de l'équilibre entre la déoxyhémoglobine (Hb) et l'oxyhémoglobine (HbO₂). Dans l'organisme sa concentration est maintenue à une faible valeur grâce aux systèmes enzymatiques réducteurs présents dans le globule rouge. La méthémoglobine apparaît à la suite de divers traitements physiques du sang - lyophilisation, procédés de séparation par membranes ou par résines échangeuses d'ions - Sa réduction est dans certains cas une impérieuse nécessité, notamment pour la valorisation des effluents de l'industrie pharmaceutique de production de l'albumine ou des immunoglobulines. Il est alors fondamental d'obtenir une déoxyhémoglobine ayant conservé ses propriétés fonctionnelles pour la fixation de l'oxygène.

Les paragraphes suivants décrivent la démarche adoptée au laboratoire pour résoudre ce problème et proposer un appareil capable de traiter environ 100 litres de sang par jour.

a/ Mise au point du procédé de réduction bioélectrochimique [7]

La méthode d'étude est la spectroélectrochimie en couche mince, qui permet d'analyser de faibles volumes de solution (quelques dizaines de microlitres) sans soumettre les biomolécules à des contraintes de cisaillement et d'acquérir simultanément des données optiques et électrochimiques.

La réduction directe sur électrode de platine, non observable sur la courbe intensité-potentiel, est possible, comme le montrent les spectres enregistrés au cours d'une électrolyse à potentiel constant d'une durée de plusieurs dizaines de minutes. Toutefois la lenteur de la réduction exclut la proposition d'un procédé et impose l'emploi d'un catalyseur. Le médiateur choisi est la flavine mononucléotide (FMN), dernier relai électronique dans le globule rouge pour la réduction de la méthémoglobine. Cette molécule réagit très rapidement sur électrode de platine avec des constantes de transfert électronique de l'ordre de 1 cm.s⁻¹. La réduction de la méthémoglobine est ainsi rapide et le fait que la flavine soit son partenaire biologique naturel permet la conservation de l'intégrité fonctionnelle de l'hémoglobine. En effet la courbe de saturation qui donne le rapport entre les concentrations de Hb et HbO₂ en fonction de la pression partielle d'oxygène au-dessus de la solution est identique avant et après le traitement électrochimique.

Dès lors, le procédé bioélectrochimique devient envisageable, mais il convient de passer d'une expérience de laboratoire réalisée sur un faible volume de solution à un appareillage permettant de traiter 100 litres de solution par jour. L'extrapolation n'est pas possible et une démarche de génie chimique non conventionnelle s'est imposée. L'analyse des contraintes liées aux biomolécules a été possible grâce à la mise au point d'un dispositif dans lequel sont traités 200 cm³ environ.

b/ Le module de laboratoire et l'analyse des contraintes [8]

Les problèmes essentiels imposés par la nature des molécules traitées ont conduit à la proposition d'un appareillage original. Il fonctionne en anaérobiose stricte : en effet, la réaction de l'oxygène dissous avec la flavine réduite est très rapide, nettement plus rapide que la réaction de la méthémoglobine avec la flavine réduite. Il a donc fallu procéder à un dégazage préalable de la solution à traiter à l'aide d'un gaz inerte, qui arrive en surface de la solution ; le barbotage du gaz est à exclure à cause de la formation de mousses. Par ailleurs le dimensionnement du compartiment anodique est tel que l'oxygène produit au niveau de l'anode ne parvienne pas au contact de la membrane semi-perméable qui sépare les deux compartiments. La solution tourne en circuit fermé et elle est en permanence déoxygénée par un barbotage d'argon.

Cet appareil fonctionne à basse température - de 3 à 6 °C - pour éviter la prolifération bactérienne. Enfin il est conçu de façon à éviter des contraintes de cisaillement importantes qui condui-

raient à la dénaturation des molécules biologiques ; cette condition impose des débits faibles et, de ce fait, des surfaces spécifiques d'électrodes importantes.

Le dispositif de laboratoire est représenté sur la figure 5. L'élément central est un électrolyseur filtre-pressé avec une membrane semi-perméable séparant les deux compartiments. L'anolyte et le catholyte circulent en circuit fermé. Les compartiments sont en série avec un bac de stockage dans lequel est éliminé l'oxygène, un échangeur de chaleur et une pompe péristaltique. Les échangeurs de chaleur et les pompes sont à l'extérieur de l'enceinte réfrigérée.

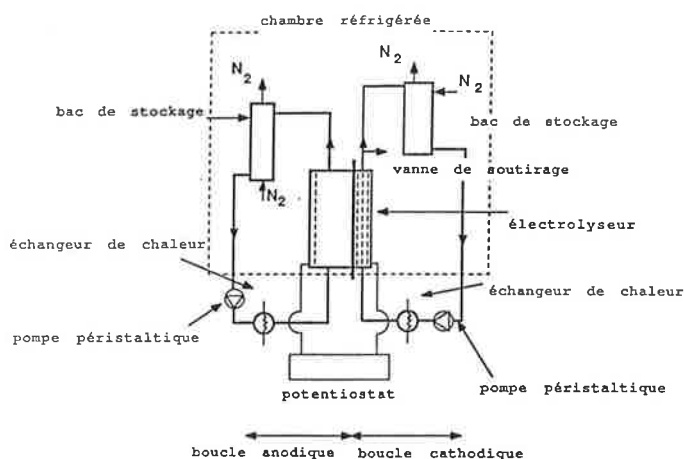


FIGURE 5 - Schéma de principe de l'appareillage pour la réduction électrochimique de la méthémoglobine.

Les tubulures sont en acier inoxydable, à l'exception des tubes des pompes péristaltiques qui sont en Viton, matériau le plus perméable à l'oxygène.

Le matériau d'électrode a été choisi en fonction de la constante de transfert électronique avec la flavine et le platine irradié a été retenu en raison de ses propriétés mécaniques et de son inertie chimique.

L'électrode sélectionnée est constituée d'un empilement de grilles ou de plaques de métal déployé. Un tel type d'électrode présente une surface relativement importante par unité de volume ($1\ 000\ \text{m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$) et de bons coefficients de transfert de matière. Il a été préféré à une électrode plane avec des promoteurs de turbulence en matériaux inertes à faible surface spécifique.

c/ La modélisation et l'optimisation

La modélisation est rendue complexe par le nombre élevé de réactions qui entrent en jeu, dont certaines sont encore mal connues. L'hydrodynamique au sein de l'électrode volumique est difficilement quantifiable, les faibles dimensions de l'appareil interdisant de négliger les effets de bords et d'entrée-sortie. Les hypothèses simplificatrices suivent deux grands axes :

- Les effets cinétiques sont découplés des effets hydrodynamiques en supposant qu'il existe un film près de l'électrode, qui est uniquement le siège des transferts de matière par diffusion et des réactions biochimiques. Le mélange convectif homogénéise parfaitement le reste de la solution.

- Un mécanisme réactionnel simplifié est utilisé. Les étapes élémentaires sont regroupées et seul le nombre minimal d'espèces intermédiaires est mis en jeu.

Les résultats du modèle sont comparés aux résultats expérimentaux obtenus avec la maquette de laboratoire et l'ajustement d'un seul paramètre cinétique permet de faire coïncider parfaitement les deux types de résultats.

d/ L'extrapolation

Elle est conduite sur la base du traitement de 100 litres de solution par jour, renfermant 100 g/l d'hémoglobine dont 40 % sous la forme méthémoglobine. La contrainte imposée a été de travailler à vitesse de circulation constante, afin d'éviter toute dégradation de la molécule.

L'optimisation du pilote est menée en minimisant le volume de l'électrolyseur, aussi bien pour obtenir un appareil compact que pour restreindre la surface d'électrode nécessaire, qui constitue l'investissement le plus important.

Le résultat de cette étude conduit à un pilote industriel de trois modules placés en parallèles, constitué chacun de cinq plaques d'électrodes en métal déployé, de dimensions $10\ \text{cm} \times 50\ \text{cm}$, représentant une surface totale d'électrode de l'ordre de $1,5\ \text{m}^2$. Notons que l'extrapolation linéaire des résultats donnés par le module de laboratoire, sans prendre en compte les résultats de la modélisation, aurait conduit à une surface de l'ordre de $15\ \text{m}^2$.

Avec un tel appareillage, la consommation d'électricité représente un coût négligeable proche de $4 \cdot 10^{-4}$ centimes par gramme d'hémoglobine. Le prix de fonctionnement est celui de la flavine (2 centimes /g d'hémoglobine). L'amortissement de l'électrode en platine, effectué sur une période de trois ans, se chiffre à 3,5 centimes /g d'hémoglobine.

Le bilan de cette recherche de plusieurs années, menée en étroite collaboration avec un industriel de la pharmacie française (Institut Mérieux), a permis, à notre connaissance, de proposer le premier procédé bioélectrochimique utilisable à l'échelle industrielle. L'appareil issu de ces recherches permet de traiter 100 litres de solution par jour dans des conditions d'anaérobiose stricte, à basse température, dans des conditions hydrodynamiques qui évitent la dénaturation des protéines sous l'effet des contraintes de cisaillement. On a là un exemple original de ce que pourrait être la recherche dans le domaine de la mise au point des procédés bioélectrochimiques. La démarche peut être étendue à la préparation d'autres produits biologiques à haute valeur ajoutée et l'appareillage est adaptable.

Régénération des cofacteurs enzymatiques

Le prix élevé des cofacteurs intervenant dans des réactions d'oxydo-réduction catalysées par des enzymes exclut leur utilisation en quantité stoechiométrique et impose leur régénération sur un nombre de cycles importants. Il semble d'ailleurs que ce soit l'absence de systèmes de régénération satisfaisants qui bloque à l'heure actuelle le développement de l'emploi à grande échelle des oxydoréductases dans le domaine de la chimie fine.

C'est la raison pour laquelle on assiste à la multiplication des travaux portant sur les méthodes de régénération. Si l'on s'en tient à la seule réduction de NAD^+ pour former NADH , réaction demeurant plus délicate que la réaction inverse d'oxydation, ces méthodes peuvent être classées en quatre groupes :

- la régénération chimique par action d'un réducteur fort tel que le dithionite de sodium très souvent dénaturante ;

- la régénération par une deuxième réaction enzymatique. Suivant la nature de l'enzyme employée dans la réaction principale, on peut envisager une régénération par un second substrat avec la même enzyme ou la mise en œuvre d'une deuxième enzyme. Un exemple pour le premier type est celui de l'utilisation de l'alcool déshydrogénase de foie de cheval, tandis que l'on trouve, pour le deuxième type, l'emploi de formiate déshydrogénase, de glucose-6-phosphate déshydrogénase ou d'hydrogénase. On notera dans ce dernier cas la recherche d'enzymes qui conduisent à des produits facilement séparables du milieu réactionnel (CO_2) ou n'ayant pour conséquence qu'une variation de pH.

Les différentes stratégies de mise en œuvre de ces enzymes ont été comparées. Plusieurs applications ont été envisagées (synthèse d'acide D-lactique et d'acide isocitrique, d'acide 12-cétochénodéoxycholique, de carnitine), parmi lesquelles se trouvent de nombreux travaux sur la production des acides aminés.

Notons la proposition d'un système hybride chimique-enzymatique dans lequel un complexe du rhodium sert de catalyseur dans la réduction de NAD^+ par l'hydrogène moléculaire dispersé dans une solution contenant du pyruvate. Ce dispositif permet soit la transformation du lactate en pyruvate par l'emploi d'une lactate déshydrogénase, soit la réduction asymétrique de la 2-norbornone par utilisation d'une alcool déshydrogénase ;

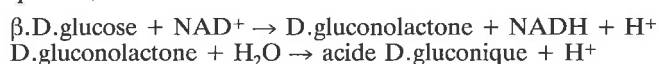
- la régénération par des cellules microbiennes à activité hydrogénase, alcool déshydrogénase ou malate déshydrogénase ;

- la régénération électrochimique qui peut avoir lieu directement sur des électrodes de diverses natures (plomb, carbone, platine, mercure), sur des électrodes à surface modifiée ou par l'intermédiaire de médiateurs d'oxydo-réduction fixés. L'avantage majeur de ce dernier type de procédé est l'économie des opérations de séparation du deuxième produit réactionnel.

Il faut reconnaître qu'à l'heure actuelle les procédés de régénération enzymatique sont les plus performants.

a/ Régénération électrochimique de NAD^+ (laboratoire de Technologie enzymatique de Compiègne et Université de Paris VI)

Deux réacteurs de laboratoire [9, 10] ont été mis au point pour assurer la production électrochimique de NAD^+ enzymatiquement actif, comme conséquence d'une recherche fondamentale menée depuis plusieurs années. Le principe met en jeu dans chaque cas, les réactions suivantes :



associées à la réaction d'électrode :



Le premier réacteur est de type batch, de 150 cm^3 de volume avec 5 cm^2 d'électrode, le second est un réacteur piston de 13 cm^3 de volume utile, avec une électrode en feutre de carbone de 0,5 m^2 de surface. Dans les deux cas, le nombre de cycles par heure est de l'ordre de 250. Il faut remarquer que les rendements sont très élevés et que le procédé global risque d'être limité par le manque de stabilité des coenzymes participant à des réactions d'hydrolyse et non par les réactions d'électrode. Les exemples mis en jeu, actuellement, portent sur des réactions thermodynamiquement défavorables avec un recyclage efficace de NAD^+ et une élimination concomitante du produit organique formé.

b/ Régénération électroenzymatique de NADH (laboratoire de Génie Chimique et Electrochimie de Toulouse III en collaboration avec Elf Aquitaine)

L'obstacle au développement des procédés électrochimiques pour la régénération de NADH est dû à l'apparition, dans le processus de réduction, d'un intermédiaire radicalaire susceptible d'une rapide dimérisation. De ce fait, la réaction électrochimique directe, sur des électrodes de différentes natures et sur des électrodes à surface modifiée, n'a jamais donné des résultats aussi satisfaisants que dans le cas de l'oxydation.

Une voie originale semble s'ouvrir par la découverte des possibilités de catalyse de la réduction électrochimique par l'hydrogénase d'*Alcaligenes eutrophus* [11]. Cette enzyme rend en effet possible le passage direct des électrons d'une électrode de platine, portée au potentiel convenable, vers NAD^+ et assure un rendement en NADH supérieur à 99 %. Aucun médiateur en solution n'est nécessaire et les vitesses de réaction sont suffisantes pour que le procédé soit viable à l'échelle industrielle. Des fréquences de régénération de NADH de l'ordre de 450 par heure ont d'ores et déjà été obtenues avec un réacteur analytique. L'étape de conception d'une maquette est en cours. Elle exige la création d'une nouvelle configuration de réacteur, qui permette simultanément d'amener le substrat à transformer près de l'électrode et de confiner l'enzyme (ou les enzymes) dans son voisinage. Un réacteur électrochimique muni d'une membrane d'ultra-

filtration à travers laquelle percole la solution est le dispositif qui semble le mieux adapté.

L'effort de développement de nouveaux réacteurs pour la préparation des composés évoqués pourra sans doute être valorisé dans d'autres procédés relevant de la chimie fine, nécessitant la mise en jeu des protéines d'oxydo-réduction et des cofacteurs. Il est possible d'envisager également la préparation d'espèces biologiques sous la forme réduite sans nécessiter une séparation ultérieure des réducteurs ou la régulation de la concentration d'une molécule sous une forme donnée d'oxydo-réduction. De même, certaines réactions électroenzymatiques de fixation de dioxyde de carbone atmosphérique sont envisageables et intéressent à la fois les secteurs de la chimie fine et de l'environnement.

Les obstacles rencontrés dans le développement des procédés bioélectrochimiques sont de diverses natures. Le premier concerne l'activation du transfert électronique hétérogène métal-biomolécule qui est en général très lent. De nouveaux outils déjà évoqués - médiateurs en solution ou fixés sur les électrodes, électrodes modifiées par des activateurs de surface, connexion électrique moléculaire... - existent et peuvent être mis à profit pour multiplier le nombre de transferts rapides intéressant les applications biotechnologiques. Le second a trait à la biocompatibilité qu'il faut assurer entre l'électrode et l'ensemble des molécules biologiques. La solution repose dans une analyse détaillée du processus biologique et sur l'emploi de la biomimétique. L'utilisation des partenaires naturels impliqués dans les échanges électroniques au niveau des organismes permet de maintenir l'intégrité fonctionnelle des molécules mises en jeu dans le procédé. Le troisième est lié à la mise en œuvre des molécules dans l'appareillage. Il convient en effet de minimiser les contraintes de cisaillement et d'éviter l'apparition de mousses. Ces impératifs nécessitent une démarche originale dans le domaine du génie chimique et imposent, à chaque étape du développement de procédé, d'opérer avec des solutions réelles et d'avoir les moyens de contrôle du maintien de l'intégrité fonctionnelle des molécules.

Quelques contacts

Laboratoire de biotechnologie, École des mines de Saint-Étienne, C. Tran Minh

Laboratoire de technologie enzymatique, Université de Lyon I, P. Coulet

Laboratoire de bioélectrochimie et d'analyse du milieu, Université de Créteil, D. Thévenot

IUT, Université de Perpignan, J.L. Marty

Laboratoire de Génie Chimique et Electrochimie, Université de Toulouse III, M. Comtat

Sétric Génie Industriel, Toulouse, F. Leme

Radiometer Soléa Tacussel, Villeurbanne, J. Fombon

Dosivit. CNRS et Université de Nantes, N. El Murr

Université technologique de Compiègne, C. Bourdillon

Conclusion

Que ce soit dans le domaine des biocapteurs électrochimiques ou dans celui des procédés bioélectrochimiques, le développement est étroitement lié à quelques succès des réalisations actuelles. Il semble que l'état de la recherche soit tout à fait correct. Les deux premiers congrès du GFB ont permis de faire le recensement des thèmes de recherche en cours ; les collaborations ont commencé à s'établir et les différents groupes de recherche sont reconnus à l'échelon national et international. Les contacts entre les industriels et les universitaires sont de plus en plus fréquents et des relations de confiance se sont instaurées à propos des premières

réalisations. Par ailleurs, la volonté des universitaires de développer l'enseignement de l'électrochimie est manifeste. Voilà quelques facteurs encourageants pour le développement ultérieur de la bioélectrochimie.

Bibliographie

[1] Bioelectrochemistry and bioenergetics (Elsevier) : publication couplée avec *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*.
[2] Biosensors. Fundamentals and applications, A.P. Turner, I. Karube et G.S. Wilson, Oxford Science Pub, 1987.

[3] Biosensoren, F. Scheller et F. Schubert, Akademie Verlag, Berlin, 1989.
[4] S.J. Updike et G.P. Hicks, *Nature*, 1967, 214, 986.
[5] M. Comtat, M. Galy, P. Goulas et J. Souppe, *Anal. Chim. Acta*, 1988, 208, 295.
[6] E.M. d'Urso et P.R. Coulet, *Anal. Chim. Acta*, 1991, 239, 1.
[7] H. Durliat et M. Comtat, *J. Biol. Chem.*, 1987, 262, 11497.
[8] P. Labrune, A. Bergel et M. Comtat, *Biotechnol. Bioeng.*, 1990, 36, 323.
[9] A. Fassouane, J.M. Laval, J. Moiroux et C. Bourdillon, *Biotechnol. Bioeng.*, 1990, 35, 935.
[10] J.M. Laval, J. Moiroux et C. Bourdillon, *Biotechnol. Bioeng.*, 1991, 38, 788.
[11] H. Durliat, M. Comtat et J.L. Seris, *Anal. Lett.*, 1991, 24, 1 471.



RENCONTRES CHIMIQUES DE L'OUEST
Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Rennes

7- 8 AVRIL 1992

" CHIMIE ET INFORMATIQUE :
PARTENARIAT DU FUTUR "

Modélisation moléculaire, synthèse assistée par ordinateur, systèmes experts et bases de données, automatisation de procédés.

Des grands noms de la Chimie et de l'Informatique développeront ces thèmes sous forme de conférences et d'expositions.

Pour tous renseignements s'adresser à :

E.N.S.C.R. R.C.O Av. du Gal Leclerc 35700 RENNES-BEAULIEU
Tél : 99.36.29.95 Fax : 99.63.42.88

ECOLE D'ETE

SPECTROMETRIE DE MASSE ORGANIQUE ET BIOORGANIQUE

**Renseignements &
Inscriptions**

Mme RAPHOZ
Formation Permanente
Les Algorithmes Bât Euripide
91 405 ORSAY CEDEX
Tél : (1) 69 35 60 02 ou 60 00

La Formation Permanente de l'Université de Paris-Sud XI Orsay organise une *école d'été de spectrométrie de masse organique et bioorganique du 30 Août au 6 Septembre 1992* à La Londe Les Maures (Var).

Cette école s'adresse aux physicochimistes, chimistes, biochimistes, biologistes, médecins, pharmaciens, ... du secteur public ou privé qui souhaitent savoir ce que peut leur apporter la spectrométrie de masse.

**Date limite
d'inscription**

15 MAI 1992

Les procédés physiques antitartre : mythe ou réalité ?

Robert Rosset

Les dépôts de carbonate de calcium (tartre) qui s'observent dans les innombrables installations industrielles et domestiques où l'on véhicule des eaux naturelles ou de distribution (et plus encore lorsque ces eaux sont le siège de phénomènes thermiques) ont de graves conséquences techniques et économiques :

- obstruction totale ou partielle des canalisations avec affaiblissement des débits et risques de ruptures,
- diminution des échanges thermiques,
- grippage des dispositifs d'arrêt (vannes, robinets),
- colmatage des filtres, etc.

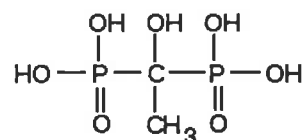
Si chacun d'entre nous a pu constater les effets néfastes du tartre, il est des situations où les surcoûts dus à l'entartrage sont spectaculaires : ainsi dans une centrale de production d'électricité, équipée classiquement d'aéroréfrigérants à tirage naturel, l'entartrage se manifeste dans les circuits de circulation évacuant la chaleur de la source froide du cycle thermodynamique à l'atmosphère. Avec un débit d'eau de $50\text{m}^3\cdot\text{s}^{-1}$ la maîtrise de l'entartrage exige l'injection d'acide sulfurique à 98 % (que l'on appelle classiquement "vaccination acide") à raison de 10 à 20 tonnes par jour ce qui entraîne une dépense de 7 millions de francs par an. On observe néanmoins un dépôt estimé à quelques 500 tonnes de tartre dans les plaques des aéroréfrigérants (d'une surface totale de $2,4\text{ km}^2$).

Il s'agit évidemment là d'un cas extrême mais des situations difficiles nombreuses sont liées à la précipitation du carbonate de calcium. Selon une étude effectuée en Grande-Bretagne, ce pays dépenserait chaque année 600 millions de livres (environ 6 milliards de francs) pour nettoyer ou réparer les canalisations et les chaudières ou chauffe-eau endommagés par le tartre qui s'y dépose. Ceci explique que divers inventeurs aient essayé depuis plus d'un siècle de trouver des procédés permettant d'empêcher cette précipitation ou, plus exactement, d'éviter que le tartre formé ne s'incruste sur les parois où il précipite.

Les premières tentatives remontent à la fin du XIX^e siècle et, aujourd'hui, on peut dire que quatre principes physiques sont utilisés dans les appareils antitartres :

- la microélectrolyse de l'eau,
- la génération d'ondes électromagnétiques de haute fréquence (quelques kHz) envoyées dans des antennes bobinées sur les canalisations,
- le passage de l'eau à travers des aimants permanents,
- l'envoi d'ondes ultrasonores dans une cuve traversée par l'eau à traiter.

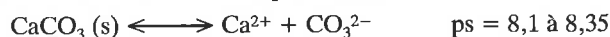
Il existe également des produits chimiques qui sont des inhibiteurs de l'incrustation du tartre (par exemple les phosphates, l'acide aminotri-(méthylène)phosphonique $\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H}_2)_3$, ou l'acide hydroxy-1 éthylidène diphosphonique-1,1 :



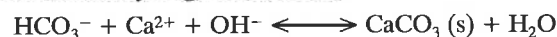
Ces inhibiteurs agissent à des teneurs très faibles (quelques ppm) par une modification morphologique des germes de carbonate de calcium qui conduit à des cristaux non adhérents, ceci par l'adsorption sur les germes (il s'agit donc d'une action très différente de la complexation du calcium pour l'empêcher de précipiter). L'emploi de ces inhibiteurs n'est évidemment pas possible dans le cas de la distribution des eaux destinées à la consommation. Il est réservé aux installations en circuit fermé (eaux de chauffage par exemple) et aux installations industrielles lorsque les quantités mises en œuvre (et rejetées) sont compatibles avec le respect de l'environnement. Nous ne traiterons pas ces aspects de la lutte antitartre.

PRÉCIPITATION DU CARBONATE DE CALCIUM

Le carbonate de calcium est peu soluble :



La solubilité apparente du carbonate de calcium en fonction du pH est représentée figure 1. Il commence à précipiter dès pH 8 à partir de l'anion hydrogénocarbonate :



Les phénomènes sont compliqués par le fait que la sursaturation en CaCO_3 est fréquente et par l'existence de plusieurs formes cristallographiques du carbonate de calcium :

- la calcite (rhomboédrique) qui est la plus insoluble ($\text{ps} = 8,35$) et qui est, par conséquent, la forme la plus stable. C'est la forme qui précipite à froid,

- l'aragonite (orthorhombique) qui est plus soluble que la calcite (ps = 8,22). C'est la forme qui précipite généralement à chaud. (T > 60 °C). A haute température (400 °C) l'aragonite se transforme en calcite quantitativement,

- la vaterite (hexagonale), qui est une variété minoritaire, se transforme également en calcite à haute température (400 °C).

La diffraction des rayons X, la spectrométrie infrarouge (1) permettent de distinguer, dans un dépôt de tartre, les formes calcite et aragonite.

Le tableau I rassemble les solubilités du carbonate de calcium à deux températures. La solubilité augmente avec la température ce qui est normal. Ceci peut sembler en contradiction avec le fait que l'entartrage est plus important à chaud qu'à froid. En réalité, ce phénomène est en relation avec la diminution de la solubilité du dioxyde de carbone lorsque la température augmente (le pH augmente et, selon la figure 1, la solubilité de CaCO₃ diminue) et avec la dépendance des constantes thermodynamiques avec la température.

TABLEAU I. - Solubilité des différentes variétés de carbonate de calcium dans l'eau.

Forme cristalline	Solubilité (mg.L ⁻¹)	
	à 25 °C	à 50 °C
Calcite	14,33	15,04
Aragonite	15,28	16,17
Carbonate de calcium précipité	14,45	15,15

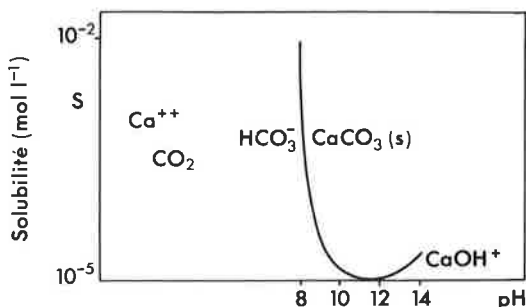


FIGURE 1. - Solubilité apparente du carbonate de calcium en fonction du pH.

On voit parfois écrit que la calcite donne des dépôts très adhérents et que ce sont les eaux qui déposent de la calcite qui sont incrustantes. En revanche, l'aragonite donnerait des dépôts peu adhérents. En fait, il n'en est rien. La plupart des dépôts de tartre contiennent les deux formes, la calcite étant majoritaire (ce qui est normal puisqu'elle est la variété la plus stable) mais le dépôt de l'une ou l'autre forme dépend surtout de la température : l'aragonite apparaît au-delà de 40 °C et elle est la forme principale vers 80 °C. Le tartre déposé dans un échangeur de chaleur dont la température est de l'ordre de 70 à 80 °C sera donc constitué principalement d'aragonite. Le cation magnésium Mg²⁺ favorise également la formation d'aragonite à basse température en inhibant la formation de la calcite.

Une analyse complète de l'eau permet de situer celle-ci par rapport à la courbe d'équilibre selon la méthode de Legrand, Poirier et Leroy [2]. Pour une eau en équilibre avec du carbonate de calcium solide, le produit de solubilité est vérifié. Par opposition on distingue les eaux non en équilibre pour lesquelles :

a) $|Ca^{2+}| |CO_3^{2-}| < k'_s$: elles peuvent dissoudre CaCO₃ et sont dites "agressives"*

b) $|Ca^{2+}| |CO_3^{2-}| = \delta k'_s$ avec $\delta > 1$: elles sont sursaturées et on les appelle "calcifiantes". δ est le coefficient de sursaturation.

La figure 2a représente la courbe (C) d'équilibre calcocarbonique: une eau dont le point figuratif est en M₁ est agressive tandis qu'une eau située en M₂ est calcifiante.

Les constantes thermodynamiques qui caractérisent les équilibres auxquels participent l'eau, le carbonate de calcium et ses ions varient avec la température et, globalement, la solubilité du carbonate de calcium, lorsqu'on prend en compte tous ces équilibres, diminue lorsque la température augmente. Ainsi, une eau peut être agressive à froid et devenir calcifiante à chaud comme le montre la figure 2b. Les eaux froides distribuées ou extraites des nappes souterraines sont le plus souvent très légèrement calcifiantes, quelquefois agressives. La vitesse de précipitation du carbonate de calcium dans une eau froide est suffisamment lente pour que les risques d'entartrage soient très faibles. Mais, à chaud, ces eaux peuvent devenir fortement calcifiantes, la vitesse de précipitation augmente par ailleurs et la formation d'un dépôt de carbonate de calcium est alors suffisamment rapide pour que les risques d'entartrage soient importants.

On considère que pour $\delta > 40$ il y a précipitation effective de carbonate de calcium. La figure 2c représente la courbe de précipitation spontanée C' du carbonate de calcium. Toute eau dont le point représentatif se situe à droite de C' est instable : il y apparaît spontanément des particules de CaCO₃. Lorsque le dépôt de CaCO₃ adhère fortement aux parois, les eaux sont dites "incrustantes". Toutefois, "entartrante" et "incrustante" sont souvent considérés comme des synonymes.

Evidemment, seule une fraction du carbonate de calcium présent dans une eau peut se déposer. Selon [15] une eau contenant 145 ppm de carbonate de calcium (14,5 °F ce qui est une eau d'une faible dureté) et ayant un débit de 5 000 L.jour⁻¹ peut déposer par an :

- 4,8 kg de tartre à 60 °C (soit 1,81 % de son tartre potentiel),
- 29,9 kg de tartre à 80 °C (soit 11,3 % de son tartre potentiel).

TARTRE ET CARBONATE DE CALCIUM

Le carbonate de calcium est le constituant majeur du tartre mais il peut être accompagné de divers composés peu solubles selon l'origine de l'eau, les traitements qu'elle a subis, la nature des canalisations et leur état de corrosion ; on citera principalement CaSO₄, FeCO₃, Fe(OH)₃, SiO₂, MgCO₃ et des sels de divers métaux.

Les résultats de l'analyse élémentaire de deux tartres sont donnés tableau II. On vérifie que l'élément très largement majoritaire est bien le calcium. Dans l'hypothèse d'un tartre constitué de carbonate de calcium pur la teneur en calcium serait de 40,06 % ce qui est proche des valeurs expérimentales.

* Il faut comprendre agressives vis-à-vis de CaCO₃ au sens strict et non pas au sens de la corrosion c'est-à-dire agressives vis-à-vis de métaux. Une confusion fréquente existe car on considère souvent que les dépôts de carbonate de calcium protègent les parties métalliques qu'ils recouvrent, de la corrosion. Une eau "agressive" vis-à-vis de CaCO₃, en faisant disparaître celui-ci par solubilisation, peut aussi provoquer ultérieurement la corrosion des métaux considérés si les conditions sont réunies pour cela.

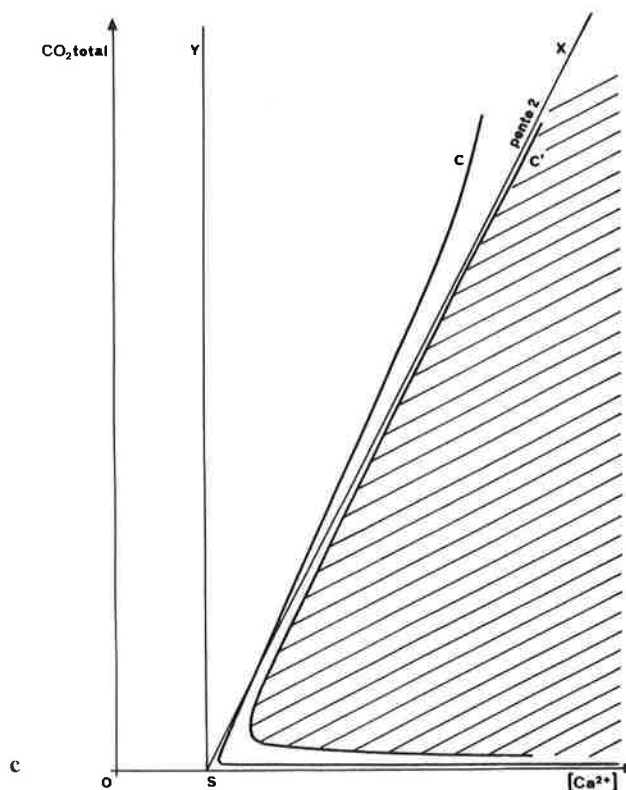
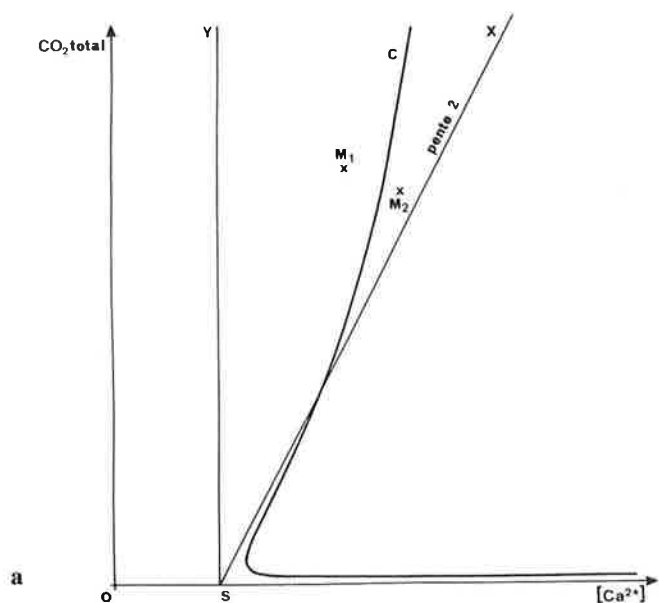


FIGURE 2. - Représentation graphique selon Legrand, Poirier et Leroy.

a) Courbe d'équilibre calcocarbonique (C) : Une eau représentée par le point M_1 est située dans le domaine des eaux agressives (vis-à-vis du carbonate de calcium, mise en présence de celui-ci elle le dissoudra) tandis qu'une eau représentée par le point M_2 est située dans le domaine des eaux calcifiantes.

b) Influence de la température sur la courbe d'équilibre calcocarbonique. Deux courbes pour 10 et 60 °C ont été représentées. L'eau M, agressive à 10 °C, portée à 60 °C, devient calcifiante.

c) Positions relatives de la courbe d'équilibre calcocarbonique (C) et de la courbe de précipitation spontanée (C') correspondant à $\delta = 40$. A gauche de C les eaux sont agressives, entre C et C' elles sont entartrantes et, à droite de C', il y a précipitation spontanée de particules de carbonate de calcium. (D'après [8]).

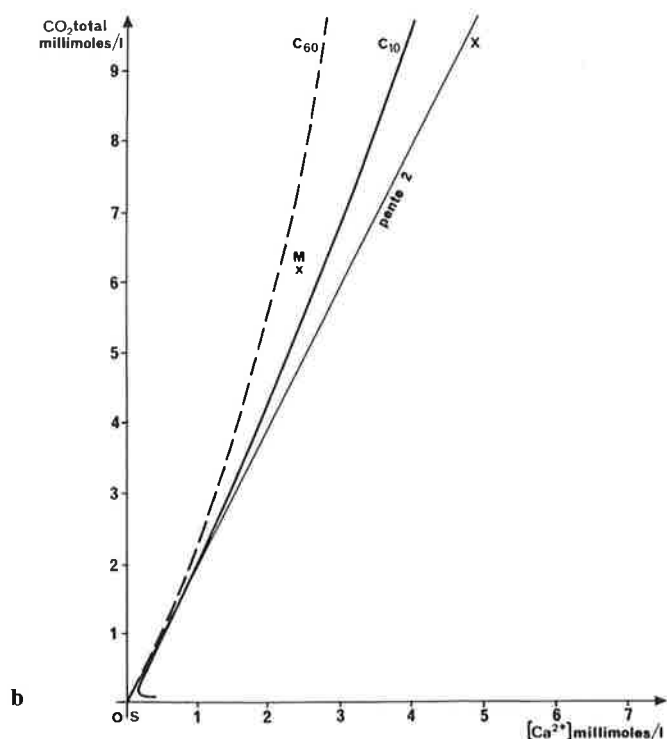


TABLEAU II. - Analyse élémentaire de deux échantillons de tartre par spectrométrie d'émission dans un plasma. Origine des échantillons : Tartre n° 1 : prélevé dans une canalisation d'alimentation des fontaines de la Place de la Concorde à Paris. Tartre n° 2 : récupéré dans une conduite de distribution d'eau urbaine dans la banlieue Ouest de Paris.

Élément	Tartre n° 1 (%)	Tartre n° 2 (%)
Calcium	41,41	38,08
Magnésium	0,05	0,7
Aluminium	0,017	0,6
Zinc	0,02	0,5
Fer	0,01	0,09
Sodium	0,02	0,012
Cuivre	0,012	0,007
Plomb	0,004	0,0048
Baryum	0,01	0,004
Cobalt	—	0,0018

INFLUENCE DE LA NATURE DU MATÉRIAU [3]

La nature du matériau constituant le récipient où a lieu la précipitation du carbonate de calcium a une influence ; on a, dans le sens d'une formation plus difficile du tartre :

acier inoxydable poli < Plexiglas rayé < verre < Plexiglas < polychlorure de vinyle (PVC)

Cet ordre est le même que celui de l'augmentation de l'angle de contact, θ , d'une goutte d'eau sur le matériau considéré : acier inoxydable (θ très faible) < Plexiglas rayé < verre ($\theta = 27^\circ$) < Plexiglas ($\theta = 66^\circ$) < PVC ($\theta = 78^\circ$).

PROCÉDÉS ANTITARTRE ET BREVETS

La littérature scientifique primaire est extrêmement pauvre en études sur les procédés antitartre. Une recherche informatisée à partir des bases de données STN International (Chemical Abstracts) et Derwent de 1966 à 1988 révèle que 131 brevets de dispositifs de traitement anti-incrustation des eaux ont été déposés avec une forte augmentation depuis 1984. Leur répartition par procédé est donnée dans le *tableau III* tandis que le *tableau IV* donne la répartition par pays.

TABLEAU III. - Répartition des brevets sur les dispositifs anti-incrustation des eaux en fonction du type de traitement.

Procédé	Nombre de brevets	Pourcentage (%)
Magnétique	63	48,1
Microélectrolyse de l'eau	26	19,8
Électro-magnétique	14	10,7
Divers (essentiellement emploi d'inhibiteurs)	28	21,4

La *figure 3* montre l'évolution des prises de brevet depuis 1970. Parallèlement à ces prises de brevets on assiste, depuis quelques années, à la prolifération d'appareils commerciaux dont les notices commerciales reprennent généralement les mêmes arguments :

- les procédés sont extrêmement peu coûteux en énergie (lorsqu'il s'agit du passage de l'eau à travers des aimants permanents, la dépense est nulle),
- la maintenance des appareils est peu contraignante,
- les procédés sont présentés comme étant indépendants de la nature des eaux à traiter,
- la composition chimique des eaux n'est pas modifiée (et, bien entendu, sa potabilité n'est pas affectée),
- les procédés sont, non seulement, préventifs mais curatifs : lorsque les canalisations ou les dispositifs sont préalablement entartrés il est affirmé que, peu à peu, après la mise en œuvre du procédé, on constatera la désagrégation du tartre et son élimination par entraînement dans le flux de l'eau traitée.

Nous discuterons plus loin de ces caractéristiques.

TABLEAU IV. - Répartition des brevets sur les dispositifs anti-incrustation des eaux en fonction du pays.

Pays	Nombre de brevets	Pourcentage (%)
Japon	36	27,5
États-Unis	25	19,2
URSS	19	14,5
RFA	14	10,7
France	10	7,6
Suisse	6	4,5
Grande-Bretagne	5	3,8
Canada	4	3,0
Divers *	12	9,2

* RDA, Hongrie, Autriche, Tchécoslovaquie, Afrique du Sud, Italie, Pays-Bas, Brevet européen.

En revanche, un pays comme l'Italie avait adopté en 1989 (circulaire du ministère de la Santé du 30 octobre, n° 26) une attitude

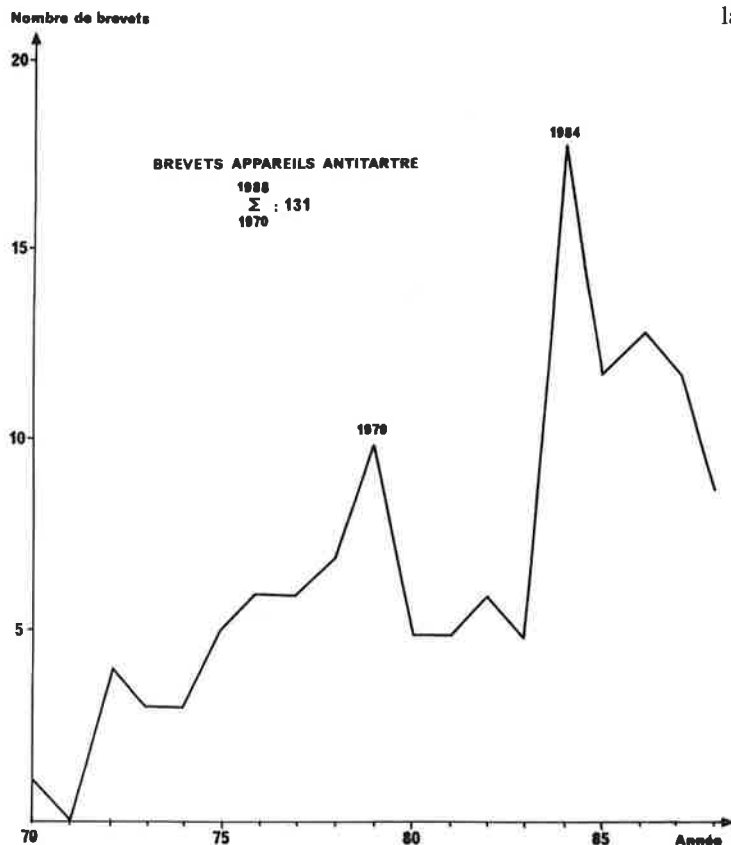


FIGURE 3. - Variation du nombre des brevets sur les procédés antitartre de 1970 à 1988. Le nombre total de brevets pris pendant cette période est de 131.

beaucoup plus contraignante puisqu'elle interdisait "l'installation des appareils antitartre fondés sur des systèmes physiques électriques, électrolytiques, magnétiques, en raison de l'incertitude scientifique sur leur efficacité et de l'absence de données sur le plan sanitaire", ceci uniquement pour les circuits de distribution de l'eau potable (les installations techniques, par exemple les circuits de chauffage, n'étaient pas concernées). Cette circulaire a ensuite été abrogée.

La situation est donc assez confuse et ne pourra évoluer que pour autant que l'on disposera de méthodes permettant d'évaluer l'efficacité d'un traitement antitartre. De telles méthodes ont été étudiées récemment et sont décrites dans ce qui suit.

Création d'un groupe de travail sur l'évaluation des appareils antitartre à l'AGHTM

L'AGHTM (Association Générale des Hygiénistes et Techniciens Municipaux) a créé en juillet 1990 un groupe de travail qui regroupe des chercheurs, des fabricants d'appareils antitartre fondés sur des procédés physiques et des industriels et organismes intéressés par la protection de leurs installations.

Ce groupe débat des problèmes que pose l'évaluation des procédés et contribue à susciter les recherches scientifiques et techniques appropriées.

Renseignements : AGHTM, 9, rue de Phalsbourg, 75017 Paris, Tél : (1)42 27 38 91, ou R. Rosset (Président du Groupe de Travail), Laboratoire de Chimie analytique, ESPCI, 10, rue Vauquelin, 75231 Paris Cedex 05, Tél. : (1)45 35 28 66, Télécopie : (1) 40 79 44 25.

LA CARACTÉRISATION DU POUVOIR INCRUSTANT D'UNE EAU

Les considérations thermodynamiques sont incapables de prévoir si une eau va être entartrante : il faut prendre en compte les aspects cinétiques et la texture des dépôts formés. Plusieurs méthodes ont été imaginées :

1. une méthode électrochimique par chronoampérométrie à potentiel imposé,
2. la caractérisation des dépôts de carbonate de calcium par le tracé des diagrammes d'impédance,
3. l'examen du carbonate de calcium précipité par concentration des solutions soit par microscopie à balayage soit au moyen d'un analyseur d'images,
4. la mesure du coefficient d'échange thermique du carbonate de calcium précipité sur une sonde adéquate.

I - Chronoampérométrie à potentiel imposé

Cette méthode, qui porte également le nom "d'essai d'entartrage accéléré", a été imaginée en 1985 par Ledion, Leroy et Labbé [4] ; elle a fait l'objet d'une étude récente des paramètres électrochimiques qui interviennent [5]. Son principe est le suivant : on impose à une électrode métallique un potentiel suffisamment réducteur pour que des ions OH^- soient produits au voisinage de l'électrode par réduction de l'oxygène dissous (ou de l'eau, voir plus loin pour une discussion de l'importance relative de ces deux réactions).

Du carbonate de calcium précipite à la surface de l'électrode, ce dépôt étant plus ou moins adhérent (incrustant) et compact selon la nature de l'eau étudiée. Ce dépôt est isolant et crée une surtension pour la réaction électrochimique de réduction génératrice des ions OH^- . Ainsi, la figure 4 représente la courbe intensité-potentiel transitoire sur une électrode fixe en acier inoxydable : on balaye d'abord vers les potentiels négatifs puis vers les potentiels positifs et on mesure l'intensité (cathodique) du courant. Lorsque l'eau contient du calcium (II) à une concentration suffisante, ce qui est le cas de la plupart des eaux naturelles (voir plus loin le cas de certaines eaux minérales très "douces"), la courbe $i = f(E)$ présente un minimum au balayage aller : à ce potentiel et au-delà il se forme un dépôt de carbonate de calcium qui est stable au balayage retour ; le courant diminue en valeur absolue (fig. 4).

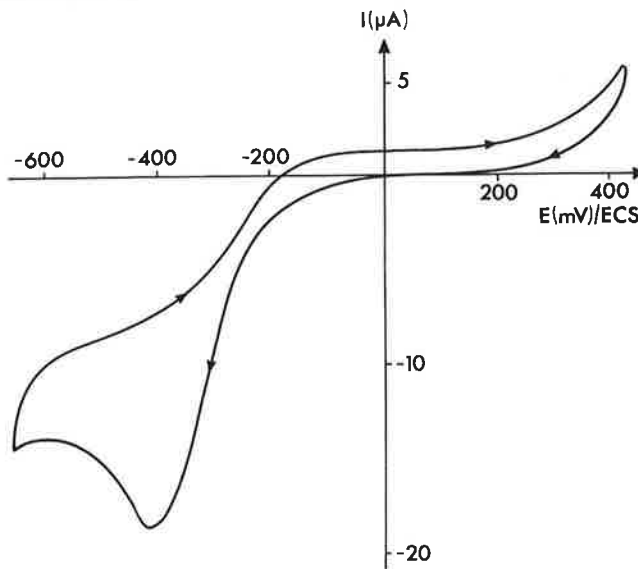


FIGURE 4. - Courbes intensité-potentiel à une électrode fixe, en acier inoxydable. Eau de Paris non désoxygénée. Aire de l'électrode : 0,283 cm². Température : 27 °C.

Remarque : Ledion et al. [4] ont appelé le potentiel correspondant à l'extremum de la courbe $i = f(E)$, (fig. 4), "potentiel optimal d'entartrage". Mais sa position dépend de la nature de l'eau étudiée et aussi de la vitesse de balayage du potentiel. L'entartrage accéléré de l'électrode a lieu, en fait, dès que des ions OH^- en quantité suffisante sont générés au voisinage de l'électrode et se poursuit évidemment au-delà de ce potentiel. Il serait intéressant d'étudier l'influence du potentiel choisi pour effectuer l'entartrage accéléré de l'électrode sur la forme de la courbe chronoampérométrique, ce qui n'a pas encore été fait, à notre connaissance. Mais, l'existence de l'extremum est un repère commode pour définir le potentiel imposé de l'essai chronoampérométrique et il est souvent choisi par les auteurs qui pratiquent cette méthode de caractérisation du pouvoir incrustant d'une eau.

Un essai d'entartrage accéléré est alors effectué comme suit, en utilisant un montage analogue à celui représenté figure 5.

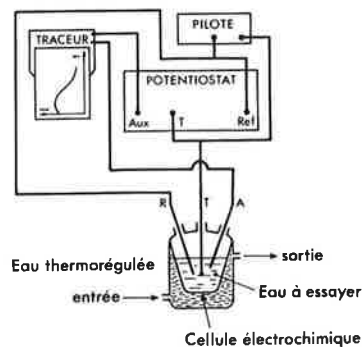


FIGURE 5. - Essai d'entartrage accéléré au moyen d'un dispositif potentiostatique.

Réf. : électrode de référence. Aux : électrode auxiliaire (platine). T. : électrode de travail (électrode tournante ou fixe).

Le métal préalablement poli au papier abrasif 600 constitue une électrode fixe ou bien est monté dans une électrode à disque tournant type EDI (Solea-Tacussel) et il est plongé dans l'eau à étudier contenue dans une cellule. Le métal est porté au potentiel optimal d'entartrage au moyen d'un montage potentiostatique à trois électrodes. On mesure l'intensité du courant en fonction du temps. Celle-ci est représentée figure 6 et on parle de chronoampérométrie au potentiel d'entartrage.

La décroissance du courant est due au recouvrement progressif de l'électrode par les cristaux de carbonate de calcium. Au-delà le courant est faible et décroît très lentement (il y a colmatage du dépôt).

On caractérise un système eau-métal en traçant la tangente d'inflexion et en mesurant le temps t_E correspondant à son intersection avec l'axe des abscisses (figure 6). L'indice d'entartrage est défini par :

$$i = 1000 / t_E \text{ (min)}$$

Il a permis à Ledion [4] de classer les eaux comme suit :

Eau extrêmement entartrante : $100 < i < 1000$

Eau très entartrante : $15 < i < 100$

Eau moyennement entartrante : $5 < i < 15$

Eau peu entartrante : $0,5 < i < 5$

On peut également caractériser l'effet d'un procédé anti-incrustation par la détermination d'un indice d'efficacité défini par :

$$i_{EFF} = 200 [t_{E \text{ eau traitée}} - t_{E \text{ non eau traitée}}] / [t_{E \text{ eau traitée}} + t_{E \text{ non eau traitée}}]$$

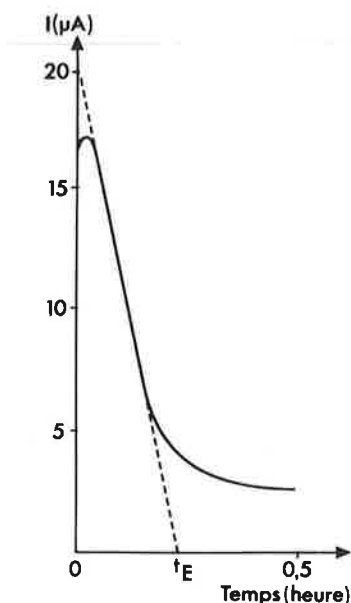


FIGURE 6. - Courbe chronoampérométrique à une électrode tournante de platine. Potentiel imposé : -600 mV/ECS . Aire de l'électrode : $0,031 \text{ cm}^2$. Vitesse de rotation : 500 tr. min^{-1} . Eau de Paris. Température : $40 \text{ }^\circ\text{C}$.

Remarque : Dans la mesure où, pour une même eau, le temps d'entartrage dépend du montage expérimental et, en particulier, de la texture de l'électrode et de son prétraitement éventuel et de la température, les "indices d'entartrage" n'ont pas une signification numérique absolue. En revanche leurs valeurs relatives, pour différentes eaux, étudiées avec le même dispositif expérimental permettent de classer ces eaux du point de vue de leur caractère incrustant. L'indice d'efficacité est beaucoup plus intéressant car sa valeur est indépendante du montage expérimental utilisé, à la condition, évidemment, qu'il soit strictement le même pour l'eau traitée par un procédé antitartré et pour l'eau non traitée.

On étudie dans ce qui suit divers aspects de l'entartrage accéléré par chronoampérométrie à potentiel imposé.

I-1. - Nature de la réaction électrochimique

La figure 7 représente la courbe intensité-potential à une électrode fixe en acier inoxydable (conditions identiques à celles de la figure 4) pour une eau de Paris soigneusement désoxygénée par barbotage d'azote.

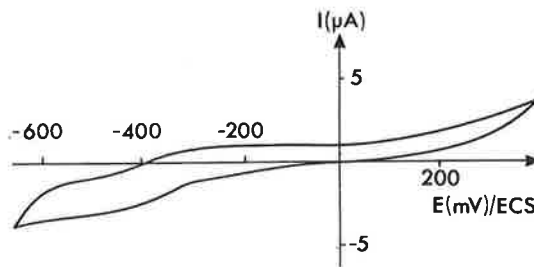


FIGURE 7. - Courbe intensité-potential à une électrode fixe en acier inoxydable. Aire de l'électrode : $0,283 \text{ cm}^2$. Eau de Paris désoxygénée. Température : $27 \text{ }^\circ\text{C}$.

On constate que les intensités sont très faibles ce qui montre que la réaction de réduction de l'oxygène en ions OH^- est la réaction électrochimique prépondérante dans un essai d'entartrage accéléré.

Ceci peut être vérifié en étudiant l'influence de la vitesse de rotation de l'électrode (dans le cas d'une électrode tournante de platine) sur l'intensité limite de diffusion correspondant à la réduction de l'oxygène dissous. Si, à une électrode à disque tournant, la réaction électrochimique est régie par la diffusion, le critère de Levich doit être vérifié (6). L'intensité du courant-limite de diffusion i_{lim} est alors donnée par l'expression :

$$i_{lim} = Cte n F A D^{2/3} w^{1/2} \nu^{-1/6} C_o$$

n = nombre d'électrons échangés ; F : Faraday ; A : aire de l'électrode. D : coefficient de diffusion de l'espèce électrolysée ; w : vitesse de rotation de l'électrode à disque tournant ; ν : viscosité cinématique de la solution ; C_o : concentration de l'espèce électrolysée au sein de la solution.

Selon cette relation i_{lim} est, toutes choses égales, par ailleurs, proportionnel à $w^{1/2}$. La figure 8 représente la variation de l'intensité limite de diffusion en fonction de la racine carrée de la vitesse de rotation de l'électrode. On constate que la relation linéaire entre i_{lim} et $w^{1/2}$ est vérifiée ce qui confirme que la réduction de l'oxygène a lieu selon un processus diffusionnel.

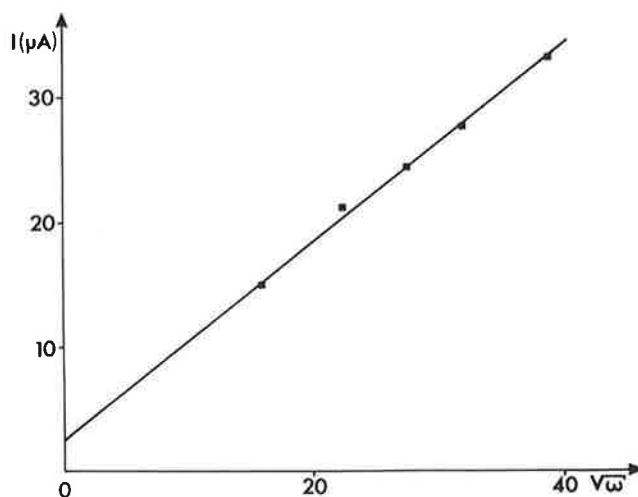


FIGURE 8. - Vérification du critère de Levich dans le cas de la réaction électrochimique utilisée pour le test d'entartrage accéléré. Variation de l'intensité limite de diffusion en fonction de la racine carrée de la vitesse de rotation de l'électrode.

Il en résulte que la concentration de l'oxygène dans l'eau étudiée a une influence sur la forme de la courbe chronoampérométrique.

La figure 9 montre les courbes chronoampérométriques obtenues avec de l'eau de Paris telle qu'elle (courbe 2) ou dont on a modifié les conditions d'oxygénation, préalablement au tracé de la courbe $i = f(t)$, comme suit :

- courbe 1 : eau désoxygénée par barbotage d'azote : il n'est plus possible d'obtenir l'entartrage de l'électrode ce qui confirme que la réduction de l'oxygène dissous joue le rôle essentiel au potentiel imposé (et non pas la réduction de l'eau elle-même),
- courbe 3 : eau oxygénée en maintenant, au-dessus de la solution, une pression d'oxygène pur de 1 atmosphère,
- courbe 4 : eau oxygénée par barbotage d'oxygène pur dans la solution.

Les indices d'entartrage (en min^{-1}) déterminés dans les quatre cas considérés sont, respectivement : $i_1 = 0$; $i_2 = 35,7$; $i_3 = 59,9$; $i_4 = 38,5$.

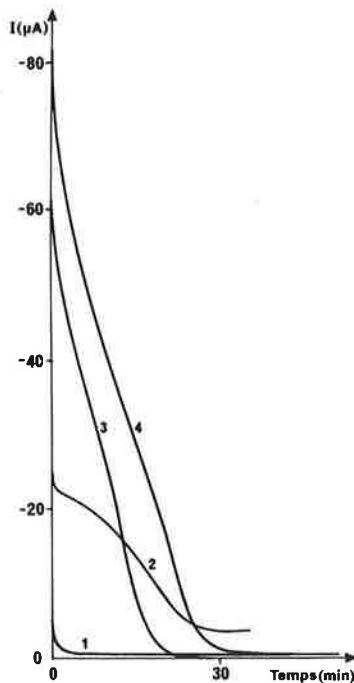
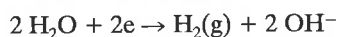


FIGURE 9. - Courbes chronoampérométriques obtenues avec de l'eau de Paris dans des conditions d'oxygénation différentes (Cf. texte). Electrode de platine (vitesse de rotation : 500 tr. min^{-1}) ; température : 40°C .

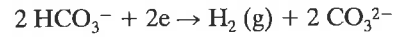
La figure 10 représente la variation de l'indice d'entartrage en fonction de la pression partielle de l'oxygène au-dessus de la solution (l'indice obtenu avec barbotage d'oxygène pur n'a pas été pris en compte car le barbotage modifie le régime diffusionnel).

Il est donc nécessaire d'opérer dans des conditions identiques quant à la teneur en oxygène des solutions lorsque l'on compare des eaux traitées ou non traitées par un dispositif anti-incrustation.

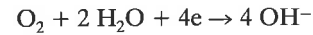
En résumé, bien que la figure 4 montre que l'on ne peut exclure totalement la réduction de l'eau selon :



ainsi, d'ailleurs, que la réduction des acides faibles éventuellement présents dans l'eau et, en particulier, de l'anion hydrogéné-carbonate selon :



la réaction électrochimique prépondérante au potentiel d'entartrage, pour une eau normalement oxygénée, est la réduction de l'oxygène dissous selon :



Toutes ces réactions libèrent des ions OH^- et on a, à la surface de l'électrode, précipitation de carbonate de calcium selon :

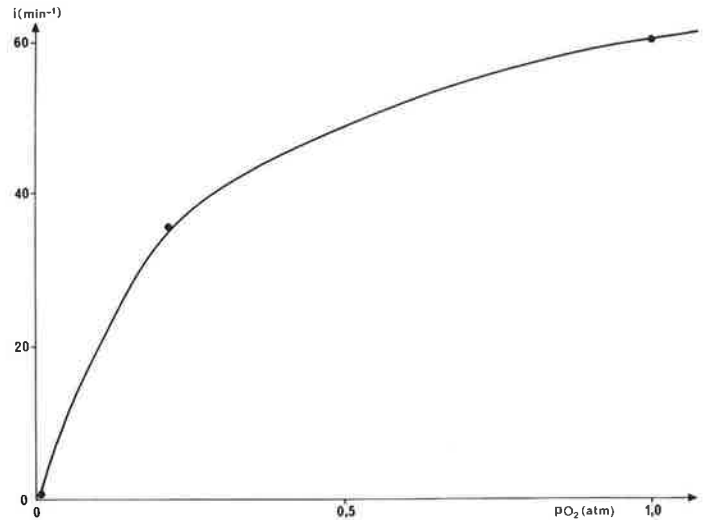
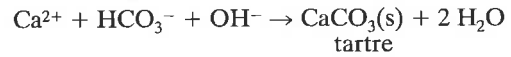


FIGURE 10. - Variation de l'indice d'entartrage en fonction de la pression partielle de l'oxygène au-dessus de la solution.

I-2. - Influence de la nature de l'électrode

L'allure des courbes $i = f(E)$ est la même pour les différentes électrodes étudiées: cuivre jaune, cuivre rouge, platine, acier inoxydable, zinc, carbone. Mais, la valeur du potentiel d'entartrage dépend de la nature de l'électrode. Le tableau Va rassemble les valeurs de ces potentiels pour les différents matériaux d'électrode considérés selon deux auteurs. L'accord entre les valeurs est satisfaisant.

TABLEAU Va. - Potentiel optimal d'entartrage pour différents matériaux d'électrode.

Nature de l'électrode	Potentiel d'entartrage selon (5) mV/ECS	Potentiel d'entartrage selon (4) mV/ECS
Platine	- 750	- 800
Acier inoxydable	- 1 050	- 1 050
Cuivre jaune	- 940	- 930 ^a
Cuivre rouge	- 970	
Zinc	- 1 450	- 1 500
Carbone	- 750	-
Cobalt	-	- 1 000
Fers et aciers	-	- 1 000

^a Nature du cuivre non précisée.

On a également mesuré l'indice d'entartrage de l'eau de Paris sur 6 métaux différents. Chaque courbe $i = f(t)$ a été tracée au potentiel d'entartrage du métal considéré, déterminé par le tracé

préalable de la courbe intensité-potentiel. Les résultats obtenus sont rassemblés tableau Vb, ils montrent que l'indice d'entartrage varie avec la nature du matériau de l'électrode. L'indice d'entartrage le plus faible est obtenu sur une électrode de carbone vitreux dont la surface parfaitement polie est probablement peu favorable à l'adhérence du dépôt de carbonate de calcium.

TABLEAU Vb. - Indice d'entartrage de l'eau de Paris sur différents matériaux d'électrode.

Nature de l'électrode	Platine	Acier inoxydable	Cuivre jaune	Cuivre rouge	Zinc	Carbone vitreux
T_E (min)	29	23	29	44,7	27,3	79
i (min^{-1})	34,5	43,5	34,5	22,4	36,6	12,6

I-3. - Influence de la température

Une augmentation de la température de la solution soumise à l'essai d'entartrage accéléré à plusieurs influences :

- elle diminue la solubilité de l'oxygène dissous,
- elle augmente la vitesse des réactions électrochimiques (et de la réaction chimique de précipitation du tartre),
- elle augmente les coefficients de diffusion.

La figure 11 représente la variation du potentiel d'entartrage en fonction de la température à une électrode tournante de platine.

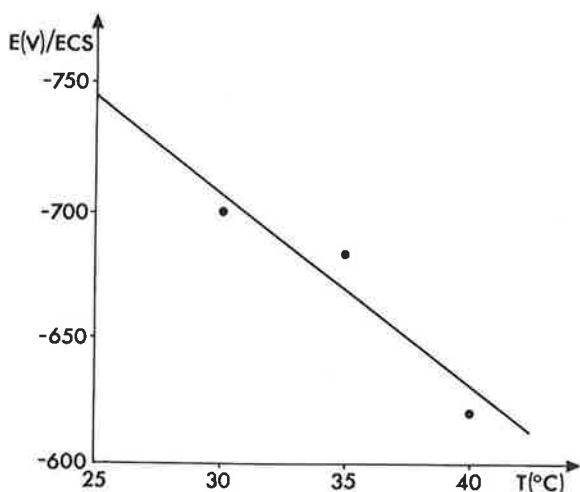


FIGURE 11. - Variation du potentiel d'entartrage en fonction de la température pour une électrode tournante de platine.

On constate que le potentiel d'entartrage est d'autant moins négatif que la température est plus élevée ce qui s'explique par l'accroissement de la vitesse des réactions électrochimiques lorsque la température augmente.

Le choix de la température conditionne également la forme de la courbe chronoampérométrique et la valeur numérique du temps d'entartrage. Initialement, la plupart des auteurs opéraient à 40 °C. Mais cette température a été, récemment, jugée trop élevée car elle risque d'induire la précipitation chimique de quantités non négligeables de carbonate de calcium et, par la même, de fausser le test d'entartrage accéléré électrochimiquement. De ce fait, la tendance actuelle paraît être d'opérer à la température ordinaire (20 °C). Dans les cellules à circulation on opère à la température des eaux de distribution (10-12 °C).

I-4. - Influence de la vitesse de rotation de l'électrode

Une augmentation de la vitesse de rotation de l'électrode accélère le transfert de masse et conduit à des temps d'entartrage plus courts. On peut, en particulier, compenser l'accroissement du temps d'entartrage sous l'influence d'une diminution de la température, par une augmentation de la vitesse de rotation de l'électrode (par exemple au lieu de 500 $\text{tr}\cdot\text{min}^{-1}$ à 40 °C on pourra opérer à 1 000 $\text{tr}\cdot\text{min}^{-1}$ à 20 °C).

I-5. - Influence de la présence de sels sur les courbes d'entartrage accéléré

Les courbes d'entartrage accéléré obtenues à une électrode en acier inoxydable après addition, à de l'eau de Paris, de sels (chlorure de sodium, chlorure de potassium, perchlorate de sodium) à la concentration 0,1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ sont représentées figure 12. On constate que la présence de sels rend l'eau moins entartrante. Ceci est à rapprocher d'une constatation ancienne selon laquelle la présence d'ions chlorure (ou sulfate) dans une eau rend les dépôts de carbonate de calcium poreux, friables et moins adhérents.

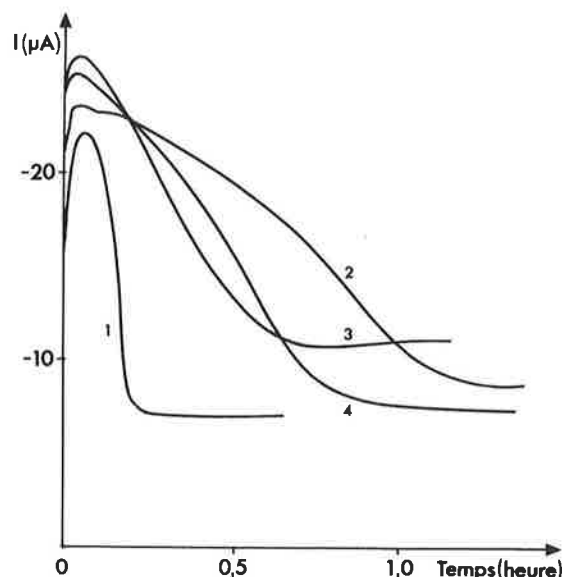


FIGURE 12. - Influence de la présence de sels sur les courbes d'entartrage accéléré. Electrode en acier inoxydable. Aire de l'électrode : 0,031 cm^2 . Vitesse de rotation : 500 $\text{tr}\cdot\text{min}^{-1}$. Potentiel imposé : -700 mV/ECS. Température : 40 °C.

Courbe (1) : eau de distribution; courbe (2) : après addition de chlorure de sodium 0,1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$; courbe (3) : après addition de chlorure de potassium 0,1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$; courbe (4) : après addition de perchlorate de sodium 0,1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

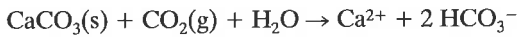
I-6. - Répétabilité

Sur des séries de 10 mesures sur l'eau de Paris, l'écart type relatif sur t_E est de 7 % ce qui indique une répétabilité acceptable. Toutefois, la mise en évidence d'un effet anti-incrustation exige qu'il soit notablement supérieur à la variabilité normale des mesures de t_E . En routine, on recommande d'effectuer trois mesures consécutives sur chaque eau à caractériser.

I-7. - Etude de l'entartrage accéléré dans le cas d'eaux carboniquement pures

On appelle eau carboniquement pure une solution d'ions calcium et hydrogénocarbonate obtenue par la dissolution, dans de l'eau

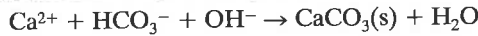
désionisée, de carbonate de calcium au moyen de dioxyde de carbone, c'est-à-dire selon la réaction acide-base :



Cette solution ne contient que des cations Ca^{2+} et des anions hydrogénocarbonate HCO_3^- à l'exclusion de tout autre cation ou anion (sauf les anions carbonate pouvant se former par dismutation des anions hydrogénocarbonate selon : $2 \text{HCO}_3^- \rightarrow \text{CO}_2 + \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$). La dureté d'une telle eau s'exprime, selon l'usage, en degré français ($^\circ\text{F}$) et l'on a : $1 \text{ }^\circ\text{F} = 0,2 \text{ meq.L}^{-1}$ de $\text{Ca}^{2+} = 4 \text{ mg.L}^{-1}$ de $\text{Ca}^{2+} = 10 \text{ mg.L}^{-1}$ de carbonate de calcium potentiel (précipitable).

a) Equation de formation du précipité de carbonate de calcium par entartrage accéléré

La réaction chimique de formation du tartre sur l'électrode de travail portée à un potentiel suffisamment réducteur pour que l'entartrage accéléré se produise, s'écrit :



et sa vitesse a pour expression générale :

$$v = k [\text{Ca}^{2+}]^m [\text{HCO}_3^-]^n [\text{OH}^-]^r$$

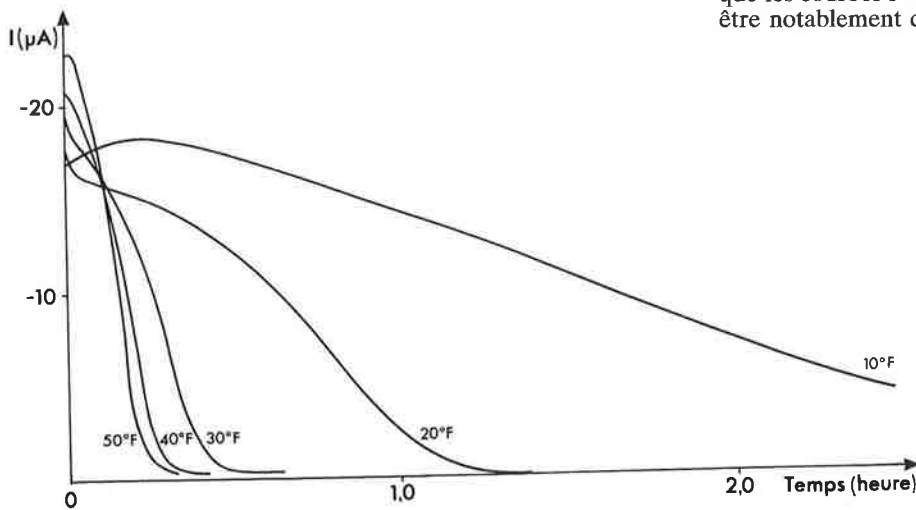


FIGURE 13. - Courbes d'entartrage accéléré de solutions carboniquement pures ayant une dureté comprise entre 10 et 50 $^\circ\text{F}$. Electrode de platine. Vitesse de rotation: 500 tr.min^{-1} . Aire de l'électrode : $0,031 \text{ cm}^2$. Potentiel imposé: -700 mV/ECS . Température : $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

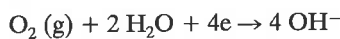
Dans une solution carboniquement pure :

$$[\text{Ca}^{2+}] = [\text{HCO}_3^-]$$

d'où :

$$v = k' [\text{Ca}^{2+}]^{m+n} [\text{OH}^-]^r$$

OH^- est généré électrochimiquement par la réaction :



Si l'on opère dans des conditions identiques (aire et vitesse de rotation de l'électrode, température) on a :

$$[\text{OH}^-] = \text{Cte}$$

d'où :

$$v = k'' [\text{Ca}^{2+}]^{m+n}$$

La pente p de la courbe chronoampérométrique $i = f(t)$ est proportionnelle à v d'où :

$$p = k''' [\text{Ca}^{2+}]^{m+n}$$

$$\log p = (m+n) \log [\text{Ca}^{2+}] + \text{Cte}$$

La figure 13 représente les courbes d'entartrage accéléré de solutions carboniquement pures préparées par Rosset *et al.* [5] par barbotage de dioxyde de carbone pur dans les solutions jusqu'à disparition complète du précipité initial de CaCO_3 [5]. Leur

dureté est comprise entre 10 et 50 $^\circ\text{F}$ selon la quantité initiale de carbonate de calcium ajouté.

On constate que l'entartrage est obtenu d'autant plus rapidement que la dureté de l'eau est plus grande ce qui était prévisible, mais que l'entartrage n'augmente pas proportionnellement à la dureté de l'eau.

Sur la figure 14 on a porté le logarithme de la pente des courbes précédentes dans leur partie linéaire en fonction du logarithme de la concentration en calcium (exprimée en $^\circ\text{F}$).

On constate que $\log p$ et $\log [\text{Ca}^{2+}]$ sont reliés par une relation linéaire. La pente de cette courbe est très voisine de 2 (2,02). On a donc :

$$m + n = 2$$

L'hypothèse la plus simple est d'admettre que : $m = n = 1$. La cinétique de l'entartrage accéléré est donc régie par une équation de la forme :

$$v = K [\text{Ca}^{2+}] [\text{HCO}_3^-]$$

I-8. - Eaux minérales

Les eaux minérales ont des teneurs en calcium et des titres hydrotimétriques (TH) très différents. La méthode d'entartrage accéléré a été appliquée à des eaux de ce type. Il faut remarquer que les courbes $i = f(E)$ de ces eaux ont des formes qui peuvent être notablement différentes de celles d'une eau de distribution

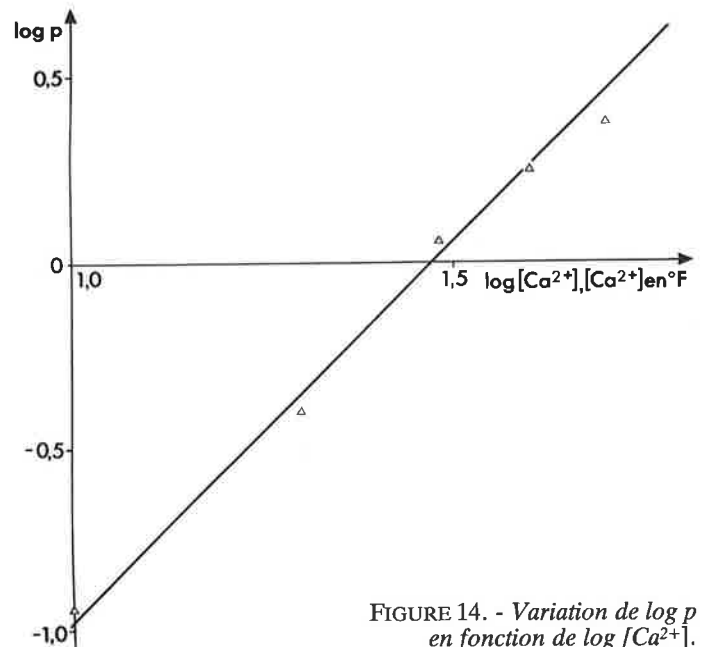


FIGURE 14. - Variation de $\log p$ en fonction de $\log [\text{Ca}^{2+}]$.

telle l'eau de Paris. En particulier, les eaux très pauvres en calcium telles l'eau de Volvic et l'eau du Mont Roucouis conduisent à des courbes $i = f(E)$ sur lesquelles il n'est pas possible de mettre en évidence un potentiel d'entartrage (les eaux de Volvic et du Mont Roucouis ne sont pas incrustantes). En revanche, pour les autres eaux étudiées, les potentiels d'entartrage sur électrode de platine sont les suivants (par rapport à l'ECS) Vittel : - 370 mV ; Evian : - 450 mV ; Contrexéville : - 480 mV. A titre de comparaison, l'eau de Paris a un potentiel d'entartrage de - 700 mV. La figure 15 représente les courbes chronoampérométriques d'entartrage accéléré $i = f(t)$ des cinq eaux considérées. Le potentiel a été choisi identique pour toutes les eaux minérales étudiées (- 700 mV/ECS).

Sur la figure 16 on a porté l'indice d'entartrage en fonction du TH des eaux minérales. On obtient une courbe régulière qui montre la corrélation existant entre ces deux paramètres. Là encore, on constate que l'indice d'entartrage n'augmente pas proportionnellement à la dureté de l'eau.

L'eau de Paris (5^e arrondissement) du 5 décembre 1989 étudiée à titre de comparaison au cours de ces essais avait un indice de 55,6 la situant entre l'eau de Vittel et l'eau de Contrexéville. Le tableau VI rassemble les valeurs d'indice d'entartrage des eaux minérales considérées.

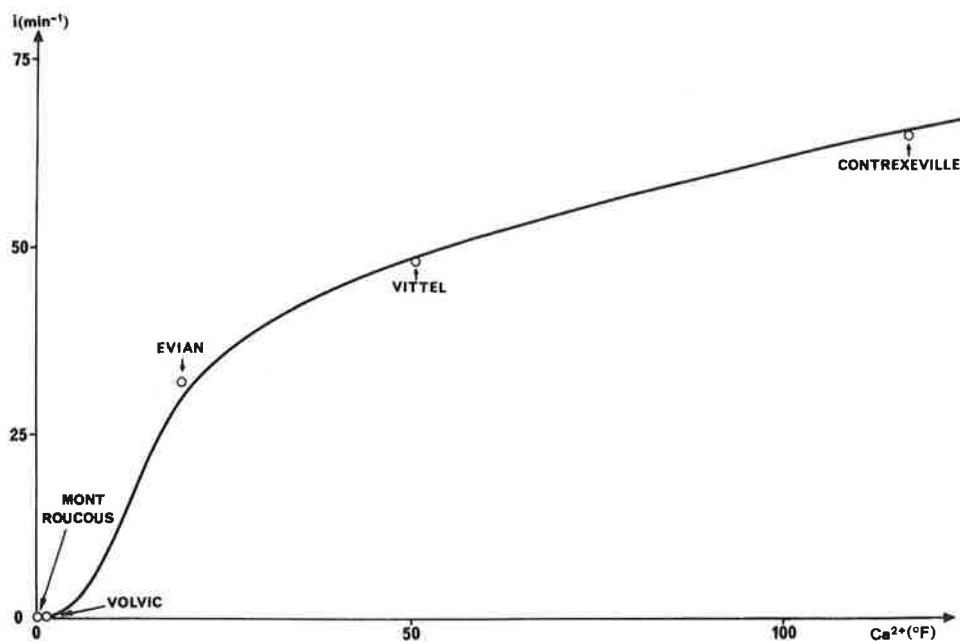


TABLEAU VI. - Indices d'entartrage obtenus par chronoampérométrie à - 700 mV/ECS avec différentes eaux minérales.

Origine de l'eau minérale	Indice d'entartrage (min ⁻¹)
Mont Roucouis	0
Volvic	0
Evian	33,3
Vittel	48,3
Contrexéville	63,7

I-9. - Eaux de distribution

Le test d'entartrage accéléré a été appliqué des centaines de fois à l'eau de distribution de Paris (5^e arrondissement pour ce qui nous concerne). On constate que l'eau distribuée à Paris n'est

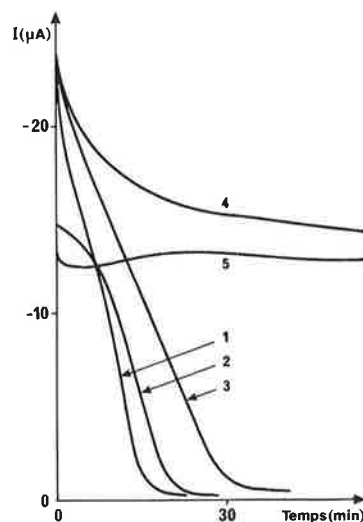


FIGURE 15. - Courbes chronoampérométriques d'entartrage accéléré de diverses eaux minérales. Electrode de platine. Vitesse de rotation : 500 tr.min⁻¹. Potentiel d'entartrage : - 700 mV/ECS. Température : 40 °C. 1 : Contrexéville ; 2 : Vittel ; 3 : Evian ; 4 : Volvic ; 5 : Mont Roucouis.

FIGURE 16. - Relation entre l'indice d'entartrage et le TH des eaux minérales étudiées.

pas de composition et de propriétés constantes, tout au moins à l'échelle de quelques semaines et même, dans certains cas, de quelques jours. Cette situation est très différente de celle rencontrée dans d'autres régions de France, par exemple le Nord, où il s'agit d'eau de nappe qui est, elle, d'une constance remarquable au cours du temps.

Variabilité de l'eau de Paris

a) à court terme : sur une courte période de temps (une semaine par exemple) la variation de l'indice d'entartrage est faible. La figure 17 représente les courbes d'entartrage accéléré obtenues sur l'eau de Paris du 21 au 27 septembre 1989. L'indice d'entartrage varie de 28,8 à 31,9 min⁻¹ soit une variation de 10,7 %.

b) à long terme : sur de longues périodes (plusieurs mois) l'eau de Paris peut être très variable du point de vue de son pouvoir entartrant. Ainsi, la figure 18 représente les courbes d'entartrage accéléré obtenues les 15 mai et 30 octobre 1989. L'indice d'entartrage entre ces deux dates est passé de 69,9 min⁻¹ à 33,1 min⁻¹

soit une variation de 111 %. On ne peut donc comparer les indices d'entartrage obtenus à plusieurs semaines ou mois d'intervalle.

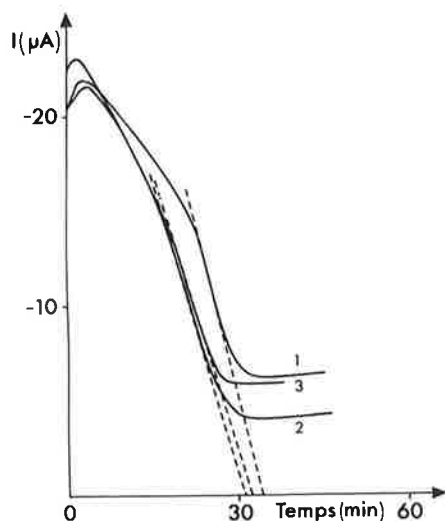


FIGURE 17. - Courbes d'entartrage accéléré réalisées du 21 au 27 septembre 1989 sur l'eau de Paris.

Courbe 1 : essai du 21.09.1989 ; $t_{E1} = 34,6 \text{ min}$; $i_1 = 28,8 \text{ min}^{-1}$.
 Courbe 2 : essai du 26.09.1989 ; $t_{E2} = 31,3 \text{ min}$; $i_2 = 31,9 \text{ min}^{-1}$.
 Courbe 3 : essai du 27.09.1989 ; $t_{E3} = 32,0 \text{ min}$; $i_3 = 31,3 \text{ min}^{-1}$.

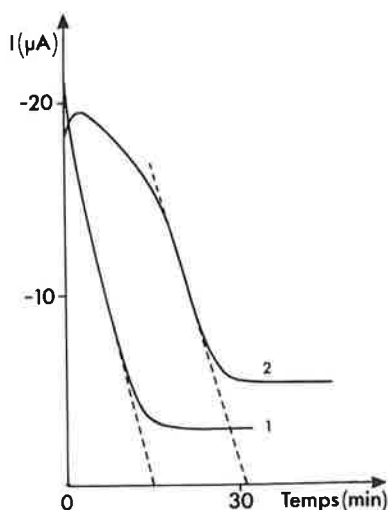


FIGURE 18. - Courbes d'entartrage accéléré de l'eau de Paris à cinq mois d'intervalles.

Courbe 1 : essai du 15 mai 1989 ; $t_{E1} = 14,3 \text{ min}$; $i_1 = 69,9 \text{ min}^{-1}$.
 Courbe 2 : essai du 30 octobre 1989 ; $t_{E2} = 30,2 \text{ min}$; $i_2 = 33,1 \text{ min}^{-1}$.

Un facteur qui semble important pour expliquer cette variabilité est la teneur en matière organique des eaux. Certains composés organiques peuvent inhiber l'entartrage, par exemple les acides humiques [7] dont la teneur est très variable selon l'origine des eaux et la saison. Ainsi Leroy [8] a montré que le temps d'entartrage augmentait avec l'oxydabilité de l'eau au permanganate de potassium, à chaud, en milieu acide qui est une mesure globale de la teneur en matière organique d'une eau (fig. 19).

Remarque : La variabilité de certaines eaux, essentiellement les eaux de rivière, apporte une complication notable dans les études sur l'entartrage. Ceci explique l'intérêt d'études en cours qui peuvent être effectuées sur des eaux de nappe (eau du Loing et eau de la Vanne) qui sont d'une composition constante, ceci grâce aux installations dont la Ville de Paris dis-

pose au poste d'Arcueil où arrivent, par aqueducs, ces eaux et où ont pu s'installer trois équipes de chercheurs travaillant sur les phénomènes d'entartrage et leur prévention.

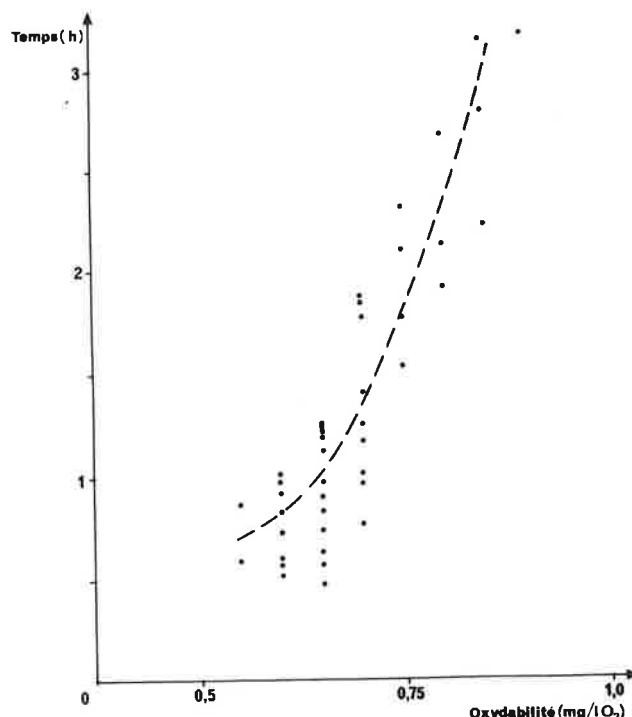


FIGURE 19. - Influence de la quantité de matière organique contenue dans une eau sur le temps d'entartrage. En abscisse, on a porté l'oxydabilité au permanganate de l'eau en milieu acide ($\text{mg.L}^{-1} \text{O}_2$) qui est une mesure de la teneur globale de l'eau en matière organique tandis qu'en ordonnée on a porté le temps d'entartrage. On constate que plus l'eau est riche en matière organique plus la vitesse d'entartrage est faible (d'après [8]).

I-10 - Variantes de la méthode chronoampérométrique

Ledion [9] a récemment proposé un prétraitement de l'électrode conduisant à une diminution très importante du temps d'entartrage. Pour ce faire l'électrode est brossée dans le sens des stries de polissage au moyen d'une brosse métallique en acier doux, pendant un temps très court (quelques secondes). Les courbes chronoampérométriques d'un acier poli au papier abrasif 240 et d'un acier brossé sont représentées figure 20. On constate une diminution extrêmement importante du temps d'entartrage qui devient de l'ordre de quelques minutes seulement. Selon Ledion ce prétraitement a l'avantage de permettre d'effectuer un grand nombre de mesures à la suite, sur la même eau contenue dans la cellule d'électrolyse et de conduire à une meilleure répétabilité.

Remarque : La valeur numérique des indices d'entartrage obtenus selon cette variante est évidemment très différente de celle donnée par la méthode classique.

Leroy [8] pratique l'entartrage accéléré dans une cellule de mesure à l'électrode fixe (acier XC10 noyé dans une résine de manière à délimiter une surface plane circulaire de 1 cm^2) où l'eau circule en permanence à un débit de 100 Lh^{-1} . Le potentiel de l'électrode est -1 V/ECS . En fait, deux ensembles de mesures sont utilisés, l'un alimenté directement par l'eau du réseau, l'autre alimenté par la même eau ayant subi un traitement antitartre. Cette disposition permet de tenir compte des variations des caractéristiques de l'eau du réseau. Les cellules de mesure sont alimentées à partir de bacs à niveau constant de manière à maintenir la constance du débit d'eau pénétrant dans chaque cellule quel que soit le débit d'eau traversant l'appareil antitartre.

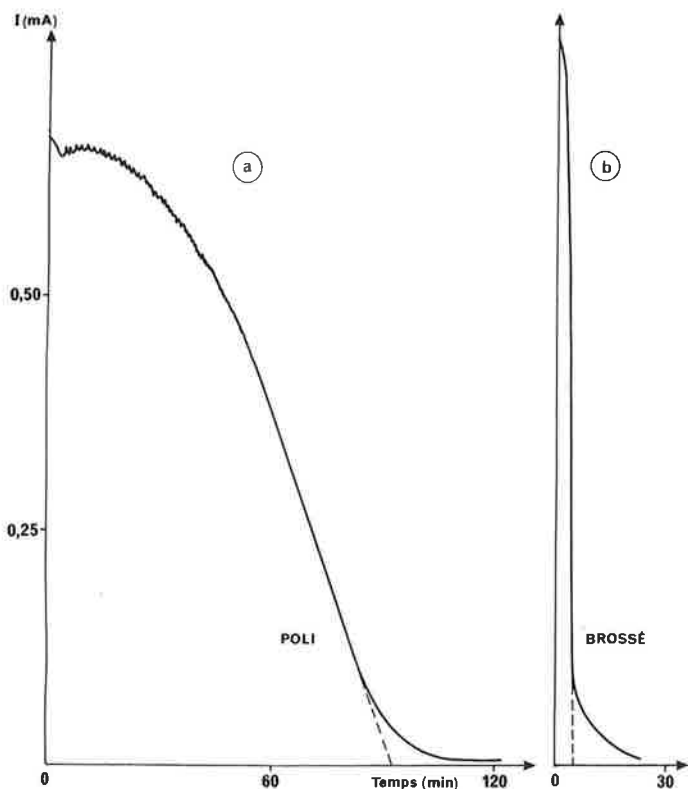
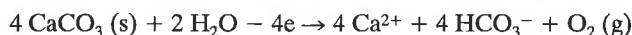


FIGURE 20. - Comparaison des courbes chronoampérométriques à potentiel imposé obtenues (a) avec une électrode en acier XC10 poli au papier abrasif 240 (temps d'entartrage : 88 min) (b) avec la même électrode après brossage (temps d'entartrage : 4,5 min).

Un dispositif analogue (cellules à circulation) a été mis au point par le Centre de Recherche de la Société Pont-à-Mousson. Un capteur d'entartrage ayant vocation de pouvoir être monté sur des canalisations ou des installations industrielles a été mis au point par la Lyonnaise des Eaux-Dumez et le Service Central d'Analyse du CNRS. Il est fondé sur les principes décrits précédemment : le dispositif électrochimique réalise l'entartrage accéléré d'une électrode centrale en acier inoxydable portée à -1 V/ECS ; la formation du dépôt de carbonate de calcium sur l'électrode atténue l'intensité d'un faisceau infrarouge, réfléchi par celle-ci, et détecté par une photodiode. Plus le dépôt de tartre est abondant plus le signal de la photodiode est faible. Lorsqu'il est devenu inférieur à une valeur fixée, la polarité des électrodes est inversée. L'électrode centrale fonctionne alors en anode et le tartre se redissout selon la réaction électrochimique :



Le signal délivré par la diode détectrice augmente alors et tend vers sa valeur initiale. Le retour à cette valeur commande la fin du nettoyage. Pour accélérer les phénomènes la température est fixée à 50°C . La commercialisation de ce capteur est prévue.

II - Tracés des diagrammes d'impédance

La mesure de l'impédance complexe de l'interface électrode de platine-film de passivation-électrolyte est une méthode puissante de caractérisation des films superficiels. Elle a surtout été utilisée jusqu'alors dans les études de corrosion et il était tentant de l'appliquer à la caractérisation des dépôts de tartre.

On l'a appliqué [10] aux films de carbonate de calcium obtenus sur une électrode de platine par chronoampérométrie à potentiel imposé. Ces films sont réalisés à des intervalles de temps croissants ce qui correspond à des quantités de tartre déposées également croissantes. Le tracé des diagrammes d'impédance (fig. 21)

permet d'accéder à la résistance de transfert de charge R_{ct} (qui doit être d'autant plus grande que le film est plus isolant) et à la capacité de double couche C_d .

L'eau

L'eau a toujours hanté l'esprit des hommes. Des différents symboles qu'elle suggère, le plus perceptible est celui du mouvement et de la vie. L'eau conditionne l'existence des êtres vivants : elle est le constituant principal de leur organisme et de leur nourriture.

Bien qu'apparemment inépuisable, l'eau est cependant distribuée très inégalement entre les régions et selon les époques. Depuis les temps les plus reculés, l'homme a dû résoudre le problème de l'alimentation en eau, effectuant des travaux hydrauliques lorsque les ressources hydriques étaient insuffisantes ou trop irrégulières.

Le problème de l'eau est, à l'heure actuelle, loin d'être résolu. Il représente encore, sur le plan des ressources, le souci majeur de nombreuses nations, et pas seulement de celles installées dans les zones arides : on recherche toujours de nouvelles sources d'eau potable dans la plupart des pays industrialisés : l'industrie a ajouté sa demande à celle d'une agriculture, d'une consommation domestique, d'une production d'énergie au service d'une humanité en pleine explosion démographique. La consommation globale d'eau par habitant est considérée comme un indice du développement économique d'une nation. Actuellement, la demande effective évaluée "en moyenne mondiale" à 500 m^3 par an et par habitant, atteint et dépasse même $1\,000 \text{ m}^3$ par an et par habitant dans les pays à haut niveau de développement technique. On considère que, dans moins d'un siècle, ces chiffres devront être doublés.

D'après Encyclopaedia Universalis, article *Eau*

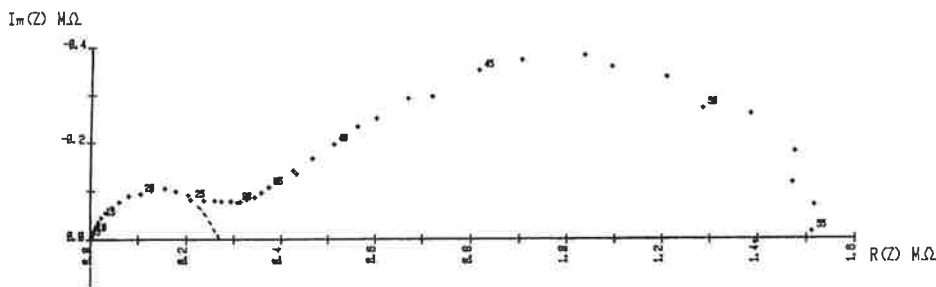


FIGURE 21. - Diagramme d'impédance obtenu avec une électrode de platine recouverte d'un film de carbonate de calcium. Système de mesures électrochimiques Tacussel type Z-computer, couplé à un ordinateur Hewlett-Packard HP 9825 B et à une table traçante Hewlett-Packard 9872A. Le diagramme d'impédance est obtenu sur une électrode de platine à disque tournant plongeant dans l'eau à caractériser rendue suffisamment conductrice par addition de chlorure de potassium $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Pour le tracé du diagramme d'impédance le potentiel imposé est de $-300 \text{ mV/Ag(s)/AgCl(s)}$, KCl saturé. L'amplitude de la tension sinusoïdale surimposée est de 100 mV (crête à crête). La vitesse de rotation de l'électrode est de 250 rpm . L'extrapolation du cercle situé à gauche du diagramme et matérialisé par un tireté permet de déterminer la résistance de transfert de charge. Le sommet du cercle donne la capacité de double couche.

III - Examen des précipités de carbonate de calcium

L'évaporation d'un certain volume d'eau par chauffage (à $80 \text{ }^\circ\text{C}$ par exemple) conduit à la précipitation de carbonate de calcium. Celui-ci peut être recueilli et examiné par microscopie électronique à balayage (MEB). On peut ainsi comparer les carbonates de calcium précipités à partir d'une eau brute ou traitée au moyen d'un appareil antitartre (voir plus loin).

Remy *et al.* [11] ont proposé une méthode de caractérisation des eaux incrustantes par précipitation contrôlée, dans des conditions strictement définies (évaporation, la solution étant ramenée à la moitié de son volume initial) d'une certaine quantité de tartre. Celui-ci est alors soumis à une analyse morphométrique : le périmètre, la taille, les facteurs de forme et d'allongement des particules constituant le précipité de tartre sont déterminés grâce à un analyseur d'images, composé d'un microscope, d'un capteur d'images couplés à un microordinateur et d'un progiciel approprié. On peut alors calculer le nombre N de cristaux à partir de la masse M de carbonate de calcium précipité et de la taille moyenne des particules r . On a :

$$N = 3 M / (4 \pi r^3 d)$$

d étant la masse volumique de la variété de carbonate de calcium précipité (calcite). La technique complète d'étude est schématisée figure 22.

IV - Mesure du coefficient d'échange thermique du carbonate de calcium précipité

Dufau [12] a réalisé un capteur d'entartrage (appareil Scalmatic) fondé sur la précipitation du carbonate de calcium sur une sonde chauffée dont on mesure la température de paroi. L'appareil peut détecter une variation de température de $0,5 \text{ }^\circ\text{C}$ et, après traitement, conduit au coefficient d'échange thermique du film de carbonate de calcium. La sensibilité de la méthode est telle que l'on peut mettre en évidence un dépôt de 10 à $15 \text{ } \mu\text{m}$ d'épaisseur.

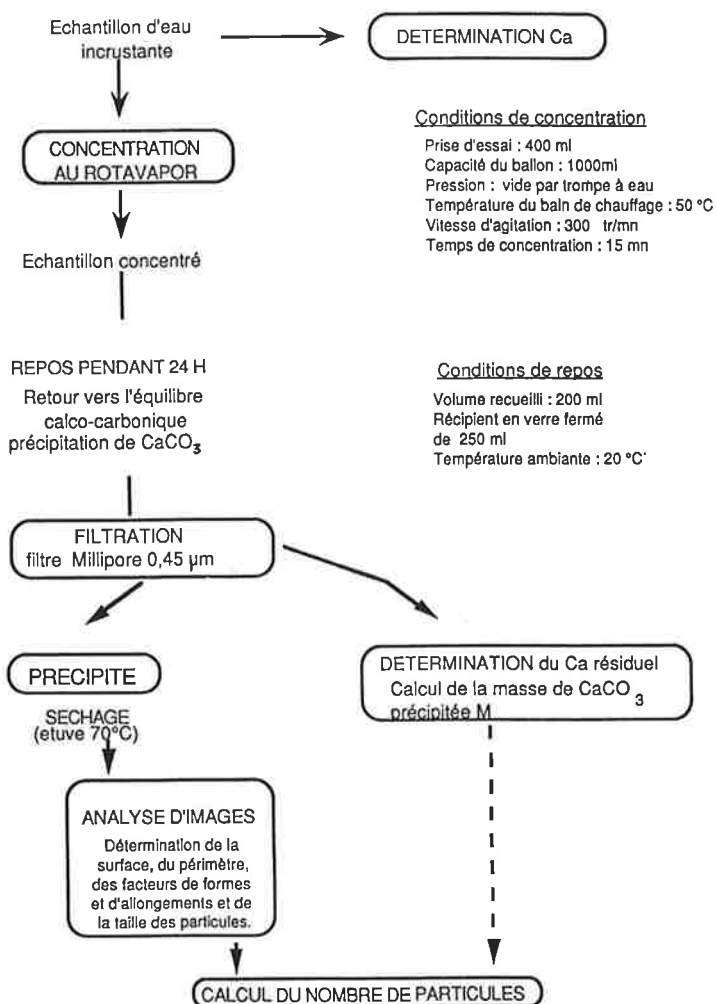


FIGURE 22. - Caractérisation du pouvoir incrustant d'une eau par l'analyse morphométrique du carbonate de calcium précipité par concentration au rotavapor.

LES PROCÉDÉS PHYSIQUES ANTITARTRE

Trois procédés se disputent le marché et ont conduit à de nombreux appareils commercialisés. La littérature scientifique primaire est extrêmement pauvre en études de ces procédés effectuées selon les normes rationnelles usuelles. Quelques articles de niveaux très variables peuvent néanmoins être cités [13 à 24] dont nous donnons les titres dans la bibliographie afin de permettre aux lecteurs d'en juger.

Face à la profusion des appareils commerciaux, le Centre Scientifique et Technique du Bâtiment (Groupe n° 15, Traitement des eaux et canalisations du CSTB) se propose actuellement de publier un Guide Technique spécialisé "pour la constitution de demande d'avis technique relatif à des procédés de lutte anti-incrustation" [25]. Parmi les essais envisagés figurent la méthode par chronoampérométrie à potentiel imposé dans sa version "cellule à circulation" et l'examen de plusieurs installations protégées par l'appareil antitartre considéré. Le CSTB procède actuellement à une expérimentation en vraie grandeur sur des chauffe-eau du même modèle, fonctionnant dans les conditions strictement contrôlées (alimentation électrique, puisage de l'eau à des intervalles de temps et pour des volumes déterminés) et alimentés avec de l'eau brute ou des eaux traitées.

Nous donnons ci-après des indications sur les procédés physiques antitartre et, lorsque ces informations existent, sur les expériences qui ont été réalisées pour étudier leur efficacité.

I - Microélectrolyse de l'eau

La méthode a été étudiée par Gabriel *et al.* [18], par Rosset *et al.* dans le cas de l'appareil Eautonic* [26], par Leroy pour l'appareil DES Alpha 2** [8].

I-1. - Appareil Eautonic

Il réalise une microélectrolyse de l'eau entre une cathode en acier inoxydable qui constitue la cuve (cylindrique) à travers laquelle circule l'eau à traiter et une anode en titane. Un boîtier électronique envoie aux bornes de la cuve une tension continue à laquelle est superposée une tension alternative de faible amplitude (40 mV) et d'une fréquence de 100 Hz.

Cet appareil a fait l'objet d'une étude détaillée, essentiellement par comparaison de l'eau traitée et de l'eau brute par chronoampérométrie à potentiel imposé, tracé des diagrammes d'impédance et par examen au MEB du tartre précipité d'eaux brutes et traitées.

I-1.1 - Mise en évidence de l'effet antitartre

De très nombreux essais ont été effectués par chronoampérométrie et démontrent l'effet de l'Eautonic. Un exemple de courbes d'entartrage accéléré est donné figure 23 sur de l'eau traitée et non traitée. On constate que le temps d'entartrage T_E augmente à la suite du traitement ce qui indique une eau moins entartrante : l'indice d'entartrage passe de $30,3 \text{ min}^{-1}$ à $24,4 \text{ min}^{-1}$ soit une variation de 35,3 %. L'indice d'efficacité est de 21,6 % ce qui est significatif compte tenu de la répétabilité du test d'entartrage accéléré.

I-1.2 - Rémanence

Un appareil antitartre peut être placé à différents endroits d'un réseau de distribution, les deux situations extrêmes étant :

- l'installation dans l'immeuble à protéger,
- l'installation au départ de la distribution de l'eau dans une commune, un quartier, une région, etc.

* Eautonic est fabriqué et commercialisé par CRIS-Techniques de l'eau.

** Le DES Alpha 2 est fabriqué et commercialisé par la Société CR2 J.

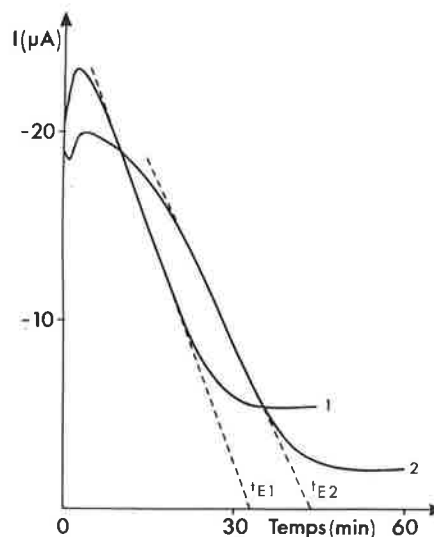


FIGURE 23. - Mise en évidence de l'effet de l'appareil Eautonic (essais du 10 octobre 1989).

Courbe 1 : eau non traitée ; $t_{E1} = 33 \text{ min}$; indice d'entartrage : $i_1 = 30,3 \text{ min}^{-1}$.

Courbe 2 : eau non traitée ; $t_{E2} = 41 \text{ min}$; indice d'entartrage : $i_2 = 24,3$.

Dans le premier cas l'eau est consommée presque immédiatement après son traitement. Dans le second il peut s'écouler un temps plus ou moins long entre le traitement et l'arrivée de l'eau chez l'abonné. Il semble que la durée maximale soit de l'ordre de 72 heures dans le cas d'une distribution rurale dans des villages éloignés du point de départ de l'eau (forage) où celle-ci serait traitée pour empêcher la formation de tartre dans les circuits de distribution.

La rémanence de l'effet produit par un appareil antitartre est donc une caractéristique importante de celui-ci. On a ainsi tracé les courbes d'entartrage accéléré d'une eau de Paris ayant été traitée par l'Eautonic et que l'on a laissé séjourner à l'air libre pendant une durée maximale de 200 heures après son traitement.

Ces courbes sont représentées figure 24. On constate que l'eau traitée est, comme prévu, moins entartrante que l'eau non traitée et que l'effet subsiste pendant au moins 200 heures.

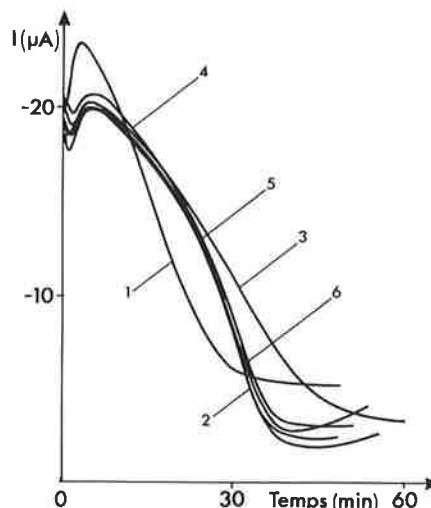


FIGURE 24. - Étude de la rémanence. Courbes d'entartrage accéléré obtenues avec de l'eau non traitée (1) et de l'eau traitée :

Courbe 2 : 3 heures après son prélèvement à la sortie de l'appareil Eautonic

Courbe 3 : après 6 heures

Courbe 5 : après 72 heures

Courbe 4 : après 24 heures

Courbe 6 : après 200 heures

Le *tableau VII* rassemble les temps d'entartrage et les indices d'entartrage mesurés après des temps variables à l'issue du traitement Eautonic.

TABLEAU VII. - Temps d'entartrage et indices d'entartrage d'une eau traitée par microélectrolyse (appareil Eautonic) en fonction du temps qui s'est écoulé après son traitement.

Temps d'attente de l'eau après son traitement (heures)	T _E (min)	i(min ⁻¹)
0	41,0	24,4
1,5	39,3	25,4
3,0	38,7	25,9
6,0	50,0	20,0
9,0	38,0	26,4
24,0	39,3	25,4
30,0	39,3	25,4
72,0	39,3	25,4
145,0	40,0	25,0
200,0	41,3	24,2
Moyenne	40,6	24,75
Écart type relatif (%)	8,5	7,2

I-1.3 - Recyclage

On pouvait se demander si le fait de recycler l'eau à travers l'appareil Eautonic de manière à accroître la durée du traitement aurait un effet sur le pouvoir entartrant. Une pompe installée entre l'Eautonic et un récipient de stockage a permis de faire circuler l'eau dans l'appareil de traitement.

De l'eau a été prélevée à différents intervalles de temps après le début du recyclage et on a tracé les courbes d'entartrage accéléré correspondantes. Elles sont rassemblées *figure 25*. On constate que le recyclage de l'eau est sans effet sur l'indice d'entartrage. Autrement dit, un seul passage dans l'appareil est suffisant pour diminuer son caractère incrustant. Ceci est à rapprocher du fait que le débit de l'eau dans l'appareil est, dans certaines limites, sans influence sur la diminution de son pouvoir incrustant.

I-1.4 - Caractéristiques de l'eau traitée par l'appareil Eautonic

On peut se demander si le traitement Eautonic modifie d'autres caractéristiques macroscopiques de l'eau telles que la dureté, le pH, la résistivité et la composition chimique.

a) Influence sur la dureté de l'eau

On observe une légère diminution de la dureté de l'eau (en l'occurrence de 24,3 °F à 22,8 °F). Celle-ci est toutefois insuffisante pour expliquer la diminution importante de l'indice d'entartrage. Le traitement ne consiste pas en une précipitation de carbonate de calcium (que l'on ne décèle d'ailleurs pas visuellement) mais en une action sur les germes de carbonate de calcium qui sera discutée ultérieurement.

b) Influence sur le pH

Celle-ci est très faible. Entre l'eau non traitée et l'eau traitée on a observé une augmentation du pH de 0,02 unité, peu significative (eau non traitée : pH = 7,58 ; eau traitée : pH = 7,60). Le sens de la variation est toutefois en accord avec la génération d'ions OH⁻.

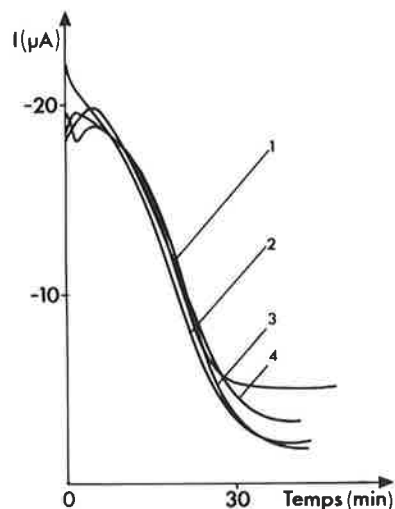


FIGURE 25. - Essais de recyclage de l'eau traitée. Temps écoulé après le traitement initial de l'eau (heure) : Courbe 1 : 0 ; courbe 2 : 1 ; courbe 3 : 5 ; courbe 4 : 8.

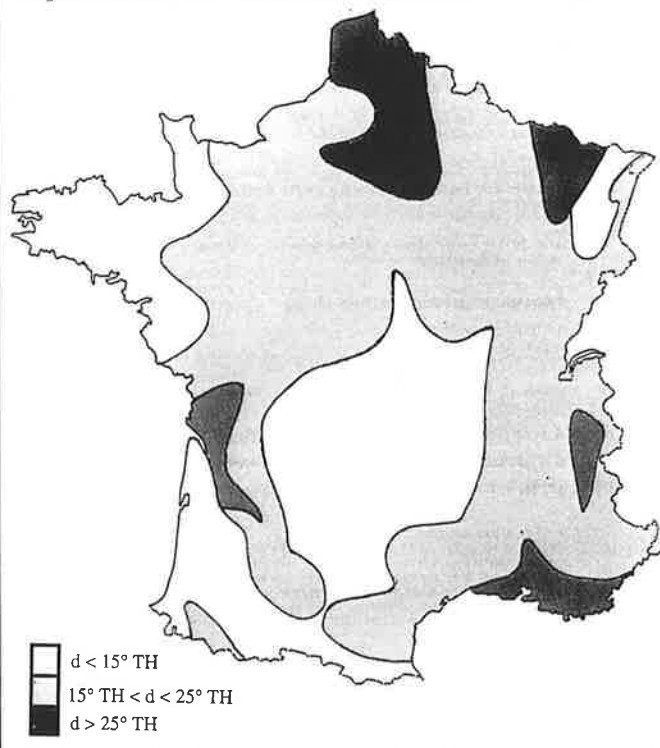
Dureté des eaux françaises

La figure ci-dessous représente la carte de dureté des eaux françaises, d'après un document original de Rhône-Poulenc. On peut, en première approximation, répartir le territoire en trois grandes zones de dureté de l'eau, avec :

d > 25 °TH : principalement le Nord de la France, l'Île de France et la zone littorale méditerranéenne du Sud-Est (environ 35 % de la population),

d < 15 °TH : zones de faible dureté de l'eau, où l'on trouve la Bretagne, l'Auvergne, le Limousin et les Pyrénées (environ 22 % de la population),

15 °TH < d < 25 °TH : zones de dureté moyenne, constituées par les autres régions (environ 43 % de la population), où d représente la dureté en degré TH (1 °TH français correspond à 10 mg.L⁻¹ de carbonate de calcium CaCO₃).



Diverses morphologies du carbonate de calcium

Selon les circonstances le carbonate de calcium peut se présenter de façons très diverses. Ainsi le "tartre", traité dans cet article, et dont une manifestation classique est le bouchage des canalisations de distribution d'eau. La *photographie 1* représente des canalisations d'amenée d'eau dans la région parisienne presque complètement obturées par du tartre.

Dans les grottes, les concrétions de carbonate de calcium apparaissent à partir des suintements issus de la voûte, qui alimentent les classiques stalactites, tandis que les gouttes d'eau tombées à terre donnent naissance aux stalagmites. La jonction des deux donne parfois de puissantes colonnes. La beauté de ces concrétions est liée à des circonstances particulières avec, fondamentalement, un développement très lent des cristaux en atmosphère calme, souvent à partir d'un support poreux qui assure une alimentation constante (*photographie 2*).

Une très forte concentration en dioxyde de carbone et ses ions et en calcium peut donner un paysage surprenant comme à Pamukkale en Turquie (*photographies 3a et b*). Tout le flan d'une montagne est parsemé de bassins en carbonate de calcium dans lesquels l'eau est à la fois très dure et chaude.

Par augmentation de température et de pression un calcaire pur cristallise en marbre blanc dont l'éclat est dû à la pénétration de la lumière jusqu'à 2 ou 3 cm de profondeur et à sa réflexion sur les facettes et les macles des cristaux de calcite. Entre des mains habiles le marbre peut donner naissance à des formes d'une beauté plastique incomparables (*photographie 4*).

c) Influence sur la résistivité

Là encore, l'influence est peu significative. Lors d'une expérience, la résistivité est passée de 2 404,1 à 2 395,5 Ωcm . Le sens de la variation est en accord avec la légère augmentation du pH de l'eau (ce qui la rend plus conductrice).

d) Influence sur la composition chimique de l'eau

On ne constate aucune différence significative. On a fait réaliser une analyse complète de deux échantillons d'eau de Paris :

- l'un prélevé le 19 décembre 1989 et correspondant à de l'eau non traitée,

- l'autre, prélevé le même jour et à la même heure mais ayant été traité par l'Eautonic.

Les échantillons ont été immédiatement soumis aux méthodes classiques d'analyse des eaux. Les résultats obtenus montrent qu'en prenant en compte la répétabilité des analyses on doit considérer que les caractéristiques chimiques des deux échantillons d'eau considérés sont *identiques*.

I-1.5. - Comparaison de la morphologie des carbonates de calcium formés avec des eaux traitée et non traitée

On a recherché si des différences morphologiques et (ou) cristallographiques du carbonate de calcium sont corrélées avec un traitement de l'eau au moyen de l'appareil Eautonic. Pour cela on a fait précipiter du carbonate de calcium par chauffage d'eau traitée ou non traitée à 80 °C.

Le tartre obtenu a fait l'objet de deux types d'observation :

a) une diffractométrie aux rayons X

Dans les deux cas (eau traitée et non traitée) il s'agit de calcite. L'opinion ancienne, souvent reprise, selon laquelle, la calcite serait plus incrustante que l'aragonite, n'est pas vérifiée et paraît, d'ailleurs, sans fondement.

b) un examen au microscope électronique à balayage

Les photographies de la *figure 26* représentent les carbonates de calcium obtenus à partir d'eau traitée ou non traitée, à différents grossissements.

On constate que :

- avec l'eau non traitée les cristaux sont plus petits et ont un aspect plus organisé,

- avec l'eau traitée, les cristaux sont beaucoup plus gros et ont des surfaces plus planes, des arêtes moins vives. Ceci peut être relié au fait que ces cristaux sont moins adhérents, plus poreux, plus friables.

I-1.6 - Tracé des diagrammes d'impédance

On a tracé les diagrammes d'impédance de film de carbonate de calcium obtenus avec des eaux traitées pour des épaisseurs croissantes. La *figure 27* représente la variation de la résistance de transfert de charge R_{ct} en fonction de la quantité de carbonate de calcium ayant été déposé sur l'électrode à partir d'eau traitée et non traitée.

On constate que la résistance augmente avec la quantité de tartre, ce qui est normal, ce dernier étant isolant électriquement. Mais R_{ct} est systématiquement plus faible pour l'eau traitée que pour l'eau non traitée. Ceci indique que le tartre déposé à partir d'eau traitée est moins isolant électriquement, donc moins compact que celui déposé à partir d'une eau entartrante comme l'est l'eau de Paris non traitée.

I-2. - Appareil DES Alpha 2

Cet appareil [8] comporte une cuve de traitement où circule l'eau. Elle est munie d'une électrode cylindrique de 70 mm de diamètre et d'une électrode coaxiale constituée d'une tige métallique de 10 mm de diamètre. Un générateur électronique permet d'appliquer aux électrodes une tension variable en fonction du temps semblable à des décharges de condensateur dont la fréquence dépend du débit d'eau traversant la cuve.

I-2.1. - Mise en évidence de l'effet anticrustation

La *figure 28* montre que le temps d'entartrage de l'eau traitée à l'aide de l'appareil considéré est beaucoup plus grand que celui obtenu avec de l'eau non traitée. Mais Leroy a montré que l'effet observé dépend beaucoup de la nature de l'eau traitée. Cet effet est d'autant plus sensible que l'eau est plus entartrante. C'est ce que montre la *figure 29* qui représente la variation du rapport R entre le temps d'entartrage obtenu avec l'eau traitée et celui obtenu avec l'eau non traitée en fonction du temps d'entartrage



Photo 1. - *Obturation de canalisations par des dépôts de tartre (distribution d'eau dans la région parisienne). Photographie W. Lin.*

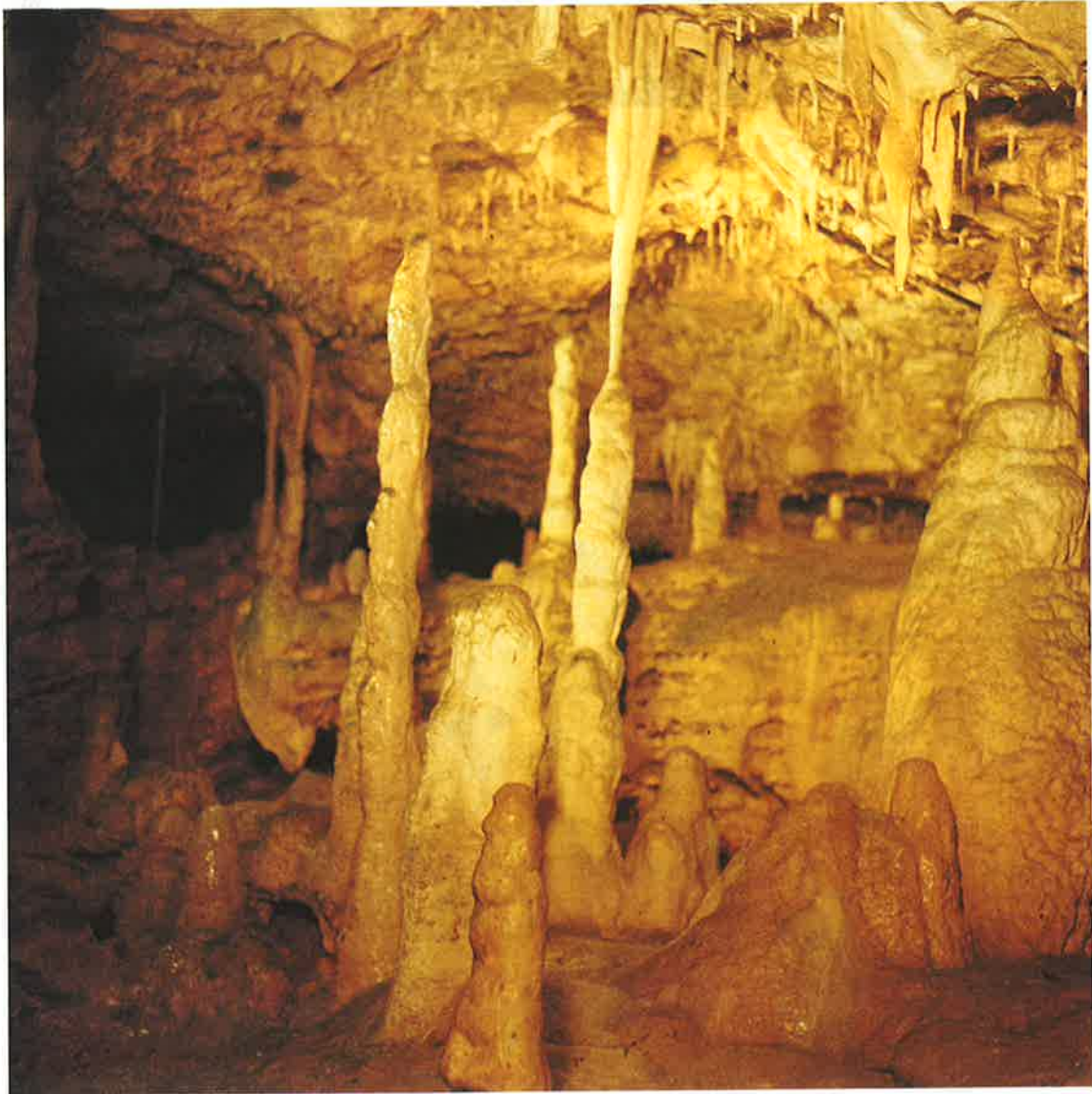


Photo 2. - *Belles concrétions de calcite sous la forme de stalactites et de stalagmites dans une grotte. Photographie Roger-Viollet.*



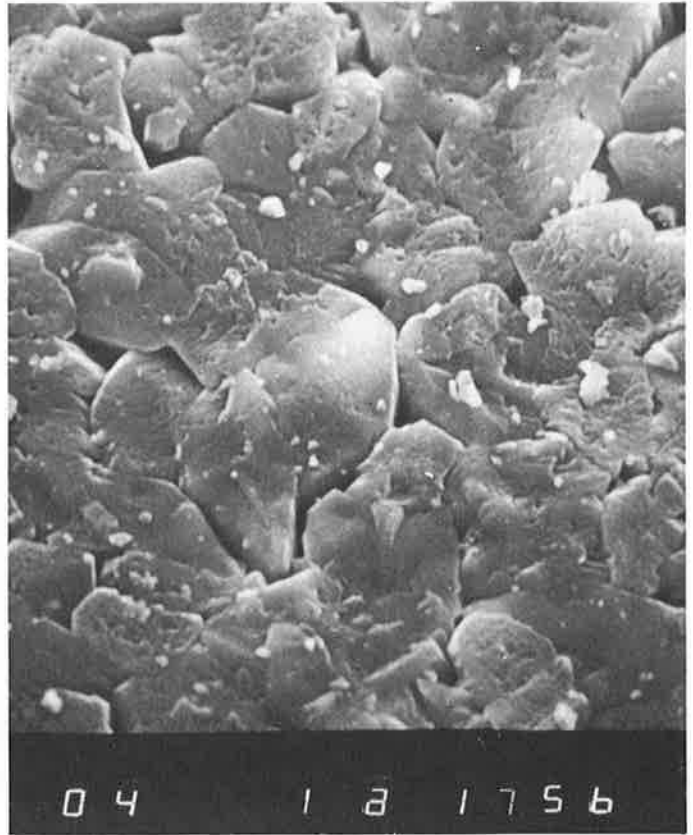
Photo 3. - Bassins formés en Turquie par des dépôts de carbonate de calcium issus d'une eau extraordinairement dure. Les touristes qui fréquentent Pamukkale (Hierapolis) les apprécient comme des baignoires remplies d'une eau chaude et dense.



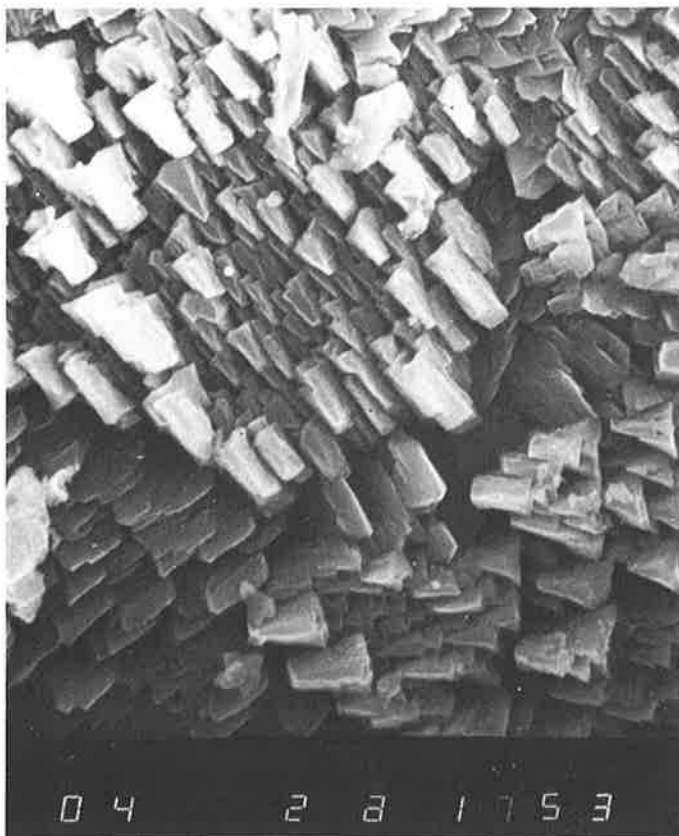
Photo 4. - La Pauline Borghèse en Vénus victorieuse expose complaisamment un corps superbe, qui contraste avec la froide perfection d'un visage divinisé. Sous le ciseau d'Antonio Canova (1757-1822), le marbre donne ici une de ses manifestations les plus achevées. Photographie Roger-Viollet.



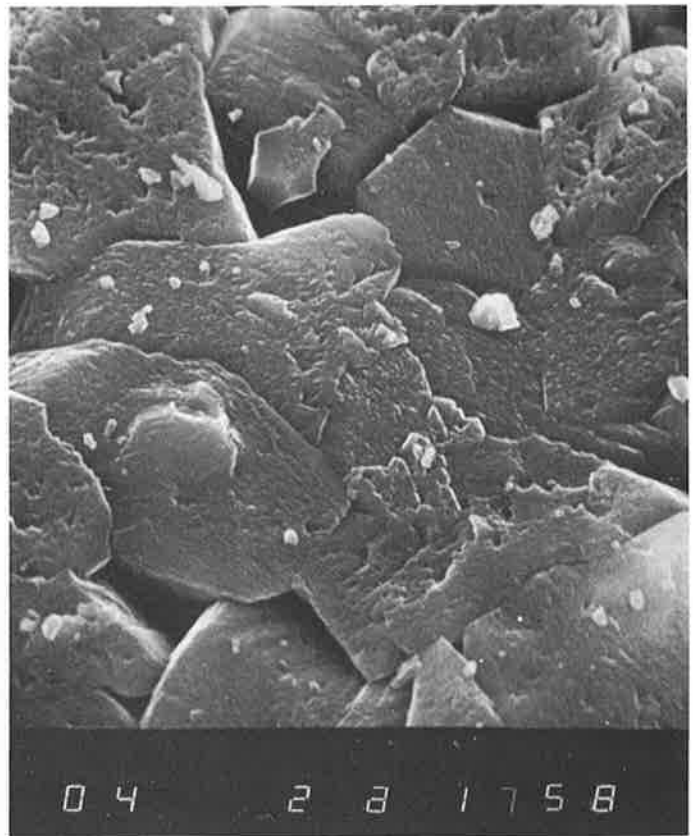
Carbonate de calcium ; eau *non* traitée. MEB, grossissement $\times 1\,000$.



Carbonate de calcium ; eau traitée Eautonic. MEB, grossissement $\times 1\,000$.



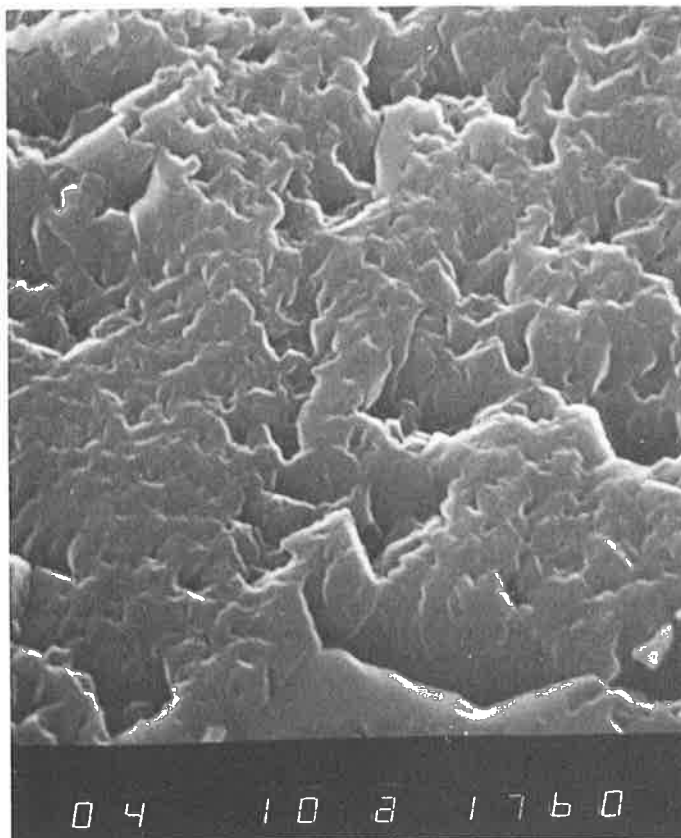
Carbonate de calcium ; eau *non* traitée. MEB, grossissement $\times 2\,000$.



Carbonate de calcium ; eau traitée Eautonic. MEB, grossissement $\times 2\,000$.



Carbonate de calcium ; eau non traitée. MEB, grossissement $\times 5\ 000$.



Carbonate de calcium ; eau traitée Eautonic. MEB, grossissement $\times 10\ 000$.

FIGURE 26. - Examen au microscope électronique à balayage de tartres précipités à partir d'eaux brute et traitée par microélectrolyse.

obtenu avec l'eau non traitée. Plus celui-ci est court (c'est-à-dire plus l'eau est entartrante) plus l'effet de l'appareil est sensible. En revanche, pour une eau très peu entartrante l'effet est peu sensible, et peut même être négatif.

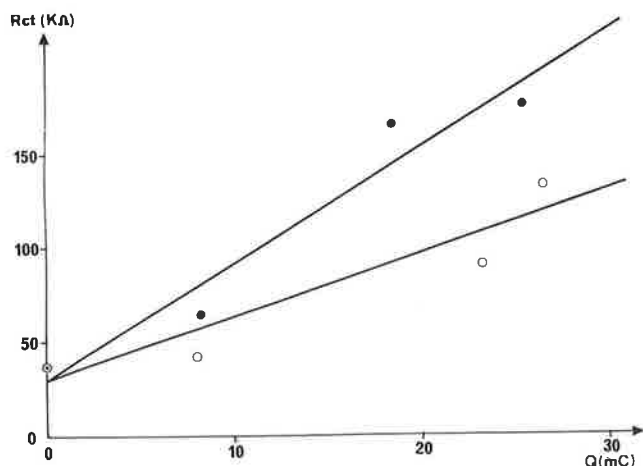


FIGURE 27. - Variation de la résistance de transfert de charge en fonction de la quantité de carbonate de calcium présent sur l'électrode de platine dans le cas d'une eau de Paris non traitée (•) et d'une eau traitée (o). Le tartre a été obtenu par chronoampérométrie à potentiel imposé.

I-2.2. - Influence du traitement sur la composition ionique de l'eau

Aucune modification significative de la composition de l'eau n'a pu être mise en évidence. On note seulement une légère augmentation de la turbidité de l'eau. Ceci a incité Leroy à procéder à l'analyse chimique des précipités retenus sur des filtres en fibres textiles d'une porosité de $5\ \mu\text{m}$ dont l'un était placé en amont de l'appareil antitartre et l'autre immédiatement en aval. Il a constaté que le dépôt recueilli en aval contenait beaucoup plus de calcium que celui recueilli en amont (44,3 % contre 19,95 %). Ceci indiquerait que la microélectrolyse génère des germes de carbonate de calcium qui sont retenus par le filtre placé en aval.

I-2.3. - Effet sur la morphologie des dépôts de tartre

Leroy a constaté la formation de cristaux plus gros avec l'eau traitée ; l'orientation de ces cristaux par rapport à la paroi métallique est moins ordonnée et conduit à une adhérence moindre du dépôt sur la paroi.

II - Ondes électromagnétiques

La méthode consiste à envoyer des ondes électromagnétiques de moyenne fréquence dans une antenne bobinée à spires jointives sur une canalisation transportant l'eau à traiter. Les appareils

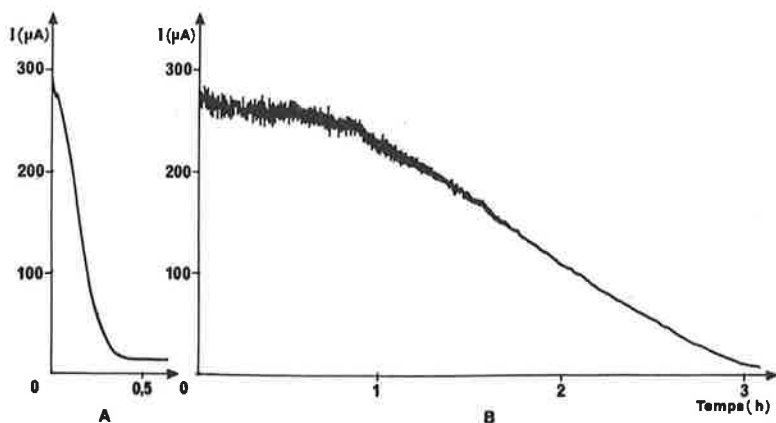


FIGURE 28. - Essai d'entartrage accéléré par chronoampérométrie à potentiel imposé ($E = -1$ volt/ ECS) sur une électrode en acier XC10. Cellule à circulation (d'après [8]).

correspondants sont d'une construction très aisée, sont peu onéreux tant à la fabrication qu'en coût de fonctionnement et, de ce fait, sont fabriqués avec des variantes mineures (essentiellement la fréquence des ondes électromagnétiques) par de nombreux constructeurs. A notre connaissance aucune étude expérimentale détaillée n'a été publiée.

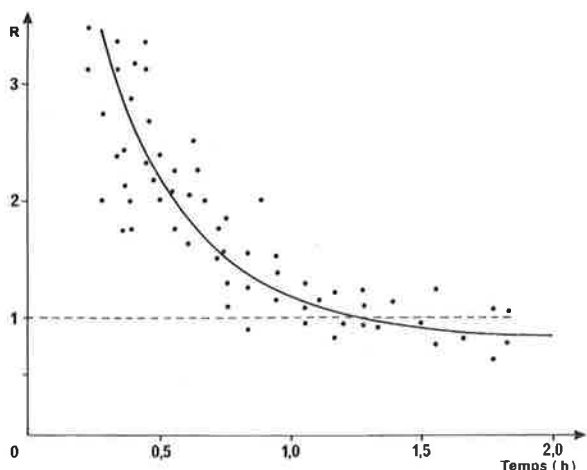


FIGURE 29. - Influence du caractère entartrant de l'eau sur l'effet d'un appareil antitartre fonctionnant par microélectrolyse de l'eau. En abscisse est porté le temps d'entartrage obtenu avec l'eau non traitée, en ordonnée le rapport R entre le temps d'entartrage obtenu avec l'eau traitée et celui obtenu avec l'eau non traitée.

III - Aimants permanents

Le procédé consiste à faire passer l'eau à traiter à travers une succession d'aimants permanents. Certains fabricants insistent sur l'importance d'un cheminement hélicoïdal de l'eau à travers les aimants ainsi que sur la présence de restrictions de débit en sorte que le débit de l'eau varie le long de son trajet dans les aimants.

Donaldson et Grimes ont publié [15] un article enthousiaste sur le procédé magnétique. Les aimants permanents ont la composition suivante: fer (51 %) - cobalt (24 %) - nickel (14 %) - aluminium (8 %) - cuivre (3 %). Une installation type génère une induction magnétique de 2,5 à 2 500 gauss. Les auteurs considèrent que le champ magnétique a une action sur la dimension des particules de carbonate de calcium qui augmente ; or des cristaux plus gros ont moins tendance à s'agglomérer que des cristaux de petite taille d'où un tartre moins incrustant (ceci est en accord avec les constatations de Leroy et les nôtres dans le cas de la microélectrolyse de l'eau).

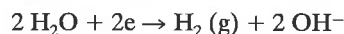
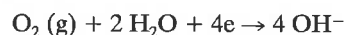
Le champ magnétique aurait un effet sur la vitesse de croissance des faces externes des cristaux, d'où des modifications morphologiques et cristallographiques (prépondérance de l'aragonite après un traitement magnétique).

En revanche Rémy *et al.* [1] par la technique de l'analyse d'image du tartre précipité concluent à une diminution de la taille des cristaux (nombre de cristaux pour une masse donnée de carbonate de calcium plus grand) sous l'influence d'un traitement magnétique ce qui est en contradiction avec ce qui précède.

Ledion [21] conclut que les appareils magnétiques n'auraient un rôle que sur les germes d'entartrage préexistants.

ESSAI D'INTERPRÉTATION DE L'ACTION DES PROCÉDÉS PHYSIQUES

Une explication simple ne peut être donnée, selon nous, que dans le cas de la microélectrolyse. On a, en effet, à la cathode, les réactions électrochimiques :



Le voisinage de la cathode devient alcalin ce qui entraîne la précipitation de nombreux germes de carbonate de calcium. Or, c'est la germination qui conditionne l'adhérence ultérieure des dépôts sur une surface. Si ces germes sont petits et que leur croissance se fait très près de la surface ils peuvent y adhérer : ce sont des germes d'incrustation.

Si, au contraire, les germes sont plus gros, leur croissance se fait à une distance plus grande de la surface, ils restent libres et sont entraînés par l'eau : ce sont des germes anti-incrustation.

La durée de vie de ces germes serait longue et leur morphologie se conserverait sur des périodes de temps importante ce qui expliquerait l'effet de rémanence observé.

Pour les procédés électromagnétiques et magnétiques on considère que l'explication est, globalement, la même mais que c'est le champ électromagnétique ou le champ magnétique qui sont à l'origine de la génération de germes de carbonate de calcium de grande taille, loin de la surface des canalisations ou des parois des chaudières et chauffe-eau.

Une question intéressante est la suivante : toutes les eaux sont-elles traitables, physiquement et comment le déterminer ?

Ledion [27] a proposé d'effectuer, successivement, sans renouveler l'eau, deux essais d'entartrage accéléré. Le temps d'entartrage du premier essai est désigné par T1; celui du deuxième essai, réalisé immédiatement après le premier est désigné par R1 (rétération; voir figure 30). Trois cas sont alors possibles :

A : $R_1 > T_1$: l'eau contenait des germes incrustants ; ils ont été consommés dans le premier essai aussi R_1 est plus grand que T_1 ; ce type d'eau est traitable par un procédé physique.

B : $R_1 < T_1$: l'eau contenait des substances inhibitrices de l'entartrage ; elles ont été consommées au cours du premier essai ; l'eau est devenue plus entartrante. Ce type d'eau n'est pas traitable par un procédé physique.

C : $R_1 = T_1$: l'eau contient beaucoup de substances inhibitrices de l'entartrage ; elles ne sont pas consommées de manière appréciable par le premier essai. Une telle eau est, a priori, peu entartrante. Elle n'est pas traitable par un procédé physique (elle n'a pas à être traitée).

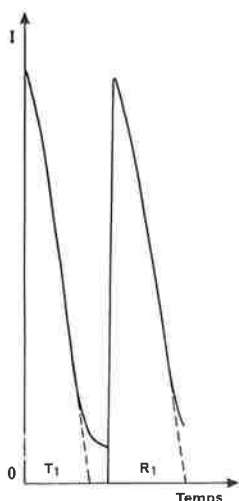


FIGURE 30. - Recherche sur la traitabilité d'une eau par procédé physique. A gauche : eau non traitée ($T_1 = 3,05$ min). A droite : répétition du test, sur la même eau après avoir seulement reconditionné l'électrode ($R_1 = 3,35$ min). L'eau est, en principe, traitable, $R_1 > T_1$.

RÉALISATIONS INDUSTRIELLES

Tous les fabricants d'appareils physiques antitartre disposent en général d'exemples d'installations protégées par leurs appareils pour lesquelles des résultats spectaculaires ont été obtenus. Alors que des détartrages longs, compliqués et coûteux étaient nécessaires auparavant, l'installation ne s'entartré plus après la mise en place du procédé physique. Il s'agit là de constatations globales, parfois publiées, mais sans que des données chiffrées précises soient fournies [28].

Aussi doit-on porter un grand intérêt à l'expérience qui est en cours avec le procédé par microélectrolyse de l'eau (Eautonic). Ce traitement a, en effet, été installé sur le champ captant de la forêt de la Hardt qui alimente en eau potable un ensemble de cinq communes près de Mulhouse. Avant la mise en service de ce champ, les communes considérées étaient alimentées par l'eau de la Doller (affluent de l'Il) qui avait un TH satisfaisant. L'eau du champ de la Hardt a un TH compris entre 34 et 38 °F ce qui justifie un traitement antitartre. Il y a trois puits de captage d'un débit de $330 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ chacun et qui fonctionnent alternativement selon les besoins. Le débit potentiel est ainsi de $1\,000 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ mais le champ est utilisé actuellement à environ 36 % de ses possibilités. Chaque puits a été associé à un appareil antitartre Eautonic de 4,50 m de hauteur de 1,20 m de diamètre. La consommation électrique est de 10 à 15 watts par m^3 .

Un suivi très strict de cette installation est effectué qui comprend des analyses d'eau, des enquêtes auprès des consommateurs (domestiques et industriels) et l'examen de chauffe-eau placés sur les distributions et qui sont démontés régulièrement, les quanti-

tés de tartre produites étant mesurées ainsi que les pourcentages en tartre incrustant sur les éléments chauffants et en tartre facilement éliminable. Il faut souhaiter que les résultats obtenus soient publiés.

La description d'essais industriels a également été donnée par Leroy [8] qui conclut à l'efficacité des appareils électrolytiques (DES Oméga) : entartrage inexistant, l'échangeur est seulement recouvert d'une pellicule de carbonate de calcium pulvérulent, aucune attaque par corrosion.

CONCLUSION

Les procédés physiques antitartre sont une réalité même si leur mode d'action est loin d'être entièrement élucidé. Parmi les trois procédés utilisés les études les plus complètes concernent les appareils de type électrolytique dont on comprend bien qu'ils soient capables d'agir sur les germes d'entartrage préexistants mais surtout de fabriquer des germes colloïdaux de carbonate de calcium ayant un effet anti-incrustation. La rémanence de cet effet a été démontrée. Il faut souhaiter que la communauté des électrochimistes s'implique dans des recherches que justifie largement l'enjeu économique que constitue la lutte contre les phénomènes d'entartrage.

Références

- [1] J.P. Labbé, B. Bediang et J. Ledion, *Analisis*, 12, 1984, 514.
- [2] L. Legrand, G. Poirier et P. Leroy, Équilibre carbonique et l'équilibre calcocarbonique dans les eaux naturelles, Eyrolles, Paris, 1981.
- [3] H. Roques et A. Girou, *Water research* 8, 1974, 907.
- [4] J. Ledion, P. Leroy et J.P. Labbé, TSM - *L'eau*, juillet-août 1985, p. 323-328.
- [5] W. Lin, C. Colin et R. Rosset, TSM - *L'eau*, décembre 1990, p. 613-620.
- [6] A.J. Bard et L.R. Faulkner, "Electrochimie. Principes, méthodes et applications", Masson, Paris, 1983.
- [7] R. Rudek, "Untersuchungen zum einfluss von natürlichen organischen wasserinhaltsstoffen auf die vorgänge bei der korrosion in trinkwasserinstallationen". Thèse de Doctorat, Université Fridericana, Karlsruhe, 1979.
- [8] P. Leroy, TSM - *L'eau*, juin 1987, p. 253-260.
- [9] J. Perrais, C. Martin, J. Ledion, *Matériaux et Techniques*, septembre-octobre 1990, 19-26.
- [10] W. Lin, C. Colin et R. Rosset, à paraître et W. Lin, Thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie, Paris, 1991.
- [11] M. Ferreux, F. Rémy et A. Vidonne, TSM - *L'eau*, avril 1991, p. 201-203.
- [12] Dufau, Commissariat à l'Énergie Atomique, Communication personnelle.
- [13] N. Le François, N. Ravarini, avril 1990. "Procédés physiques de traitement de l'eau". *50 millions de consommateurs*, p. 70-71.
- [14] "Traitement antitartre et anticorrosion chez Nestlé". *Liquides magazine*, septembre-octobre 1989, n° 13, p. 45-46.
- [15] J. Donaldson et S. Grimes, février 1988. "Lifting the scales from our pipes. Magnetic fields change the way crystals form in fluids. This could prevent the formation of scale in pipes and boilers". *New Scientist*, p. 43-46.
- [16] M. de Smet, février 1988. "Nouveaux développements dans les traitements magnétohydrodynamiques des canalisations". *L'eau, l'industrie, les nuisances*, n° 116, p. 1-4.
- [17] J. Ledion, P. Leroy, J.P. Labbé, G. Durand et A. Le Dui-gou, avril-mai 1980. "L'entartrage par les eaux naturelles et l'action des appareils électriques antitartres". *Matériaux et techniques*, p. 139-144.
- [18] J.M. Gabriel et A. Girou, juin 1984. "Le traitement électri-

que anti-tartre. Perspectives d'application". *Informations Chimie*, n° 250, p. 201-202.

[19] I. Wagner et M. Schmidt, 1985. "Untersuchungen zur Wirksamkeit von Geräten zur physikalischen Wasserbehandlung". *GWf-Wasser/Abswasser*, 126, H10, p. 519-527.

[20] R. Eliassen, R.T. Skrinde et W.B. Davis, 1958. "Experimental performance of miracle water conditioners". *Jour. AWWA*, p. 1371-1384.

[21] J.L. Crolet et J. Ledion, septembre 1988. "Evaluation expérimentale de l'efficacité d'un appareil antitartre magnétique". *TSM - L'eau*, p. 435-442.

[22] J.F. Grutsch et J. Warren, "Corrosion and deposit control in alkaline water using magnetic water treatment at Amoco's lar-

gest refinery, A.P.I., Washington D.C., May 1982.

[23] F. Ellingsen et O. Fjeldsend, "A revue of scale formation and scale prevention with emphasis on magnetic water treatment", *Water supply*, 1, 1983.

[24] E. Raisen, "The control of scale and corrosion in water systems using magnetic fields", *Corrosion* 84, 2-4 avril 1984.

[25] G. Maydatchevski, 1990, Communication personnelle.

[26] W. Lin, C. Colin et R. Rosset, à paraître.

[27] J. Ledion, "Les traitements antitartre de l'eau par action physique. Qu'en est-il ?". Les journées du C.S.T.C., W.T.C.B., Dagen, 9 novembre 1989.

[28] "Protection antitartre pour installations industrielles", *Liquide Magazine*, n° 19, septembre-octobre 1990, p. 81.

LIVRES

Organic Electrochemistry An Introduction and a Guide

3^e édition

H. Lund, M.M. Baizer

Marcel Dekker 1991, 1572 p.

La troisième édition de "Organic Electrochemistry" éditée par H. Lund et M.M. Baizer vient de paraître. Avec ses quelques 1 500 pages et ses 36 chapitres confiés à des spécialistes internationaux du domaine, voilà bien l'ouvrage de référence dans le domaine, en même temps que l'ultime contribution de M. Baizer* à l'électrochimie organique dont il fut l'un des pères fondateurs.

La première édition datait de 1973, la deuxième de 1983. Huit années seulement séparent les deuxième et troisième éditions, c'est dire si les éditeurs ont voulu prendre en compte le développement spectaculaire qu'a connu l'électrochimie organique au cours de ces dernières années : développement dû aussi bien aux progrès des méthodes et techniques électrochimiques qu'à l'intérêt sans cesse grandissant qu'elles suscitent auprès des "non-électrochimistes".

À tous ceux qui connaissent et utilisent déjà la deuxième édition, il suffirait de dire que c'est la continuité dans le changement... Continuité dans la mesure où l'essentiel de la présentation est maintenu, l'équilibre entre les aspects "théoriques" (concepts fondamentaux, méthodes) et les aspects "pratiques" (classés par fonctions chimiques et

familles de réaction) conservé ; changement réel tout de même puisque l'on trouve six nouveaux chapitres et qu'une douzaine "d'anciens chapitres" ont été confiés à de nouveaux auteurs. Cela permet d'inclure les progrès techniques et conceptuels récents (ultramicroélectrodes), l'application à la synthèse de composés de plus en plus élaborés (produits naturels, médicaments...), ainsi que de nouveaux domaines d'activité (photoélectrochimie, électrodes greffées...).

À ceux qui ne connaissent pas les éditions précédentes, il convient d'indiquer que cet ouvrage est avant tout destiné au chimiste organicien désireux de faire un pas vers l'électrochimie, c'est-à-dire de considérer une alternative électrochimique à la réaction qu'il veut réaliser. C'est là la signification du sous-titre "an introduction and a guide", et la grande qualité de l'ouvrage : servir de guide au non-initié en l'aidant à franchir les barrières d'activation que constituent trop souvent le vocabulaire électrochimique, le choix des conditions (solvant, électrolyte support, matériaux d'électrode, géométrie de la cellule d'électrolyse), l'apparente complexité des méthodes électrochimiques transitoires et de la transposition des résultats qu'elles fournissent aux réactions préparatives.

Les six premiers chapitres (et tout particulièrement le deuxième "basic concepts") tissent les liens entre réaction électrochimique et réaction "classique" homogène et hétérogène, introduisent le vocabulaire, présentent les concepts et les méthodes, avec un souci de clarté évident, à la recherche non pas d'une simplification excessive, mais plutôt d'une démystification.

Les vingt et un chapitres suivants sont structurés à l'image d'un manuel de chimie organique, passant d'abord en revue le comportement électrochimique des diverses fonctions,

puis étudiant les grands types de réactions tels les couplages par oxydation ou réduction, les substitutions, les déprotections... Très généralement clairs et bien documentés, ces divers chapitres constituent une mine d'exemples et de références utiles facilement accessibles à l'organicien comme à l'électrochimiste.

La section suivante, trois chapitres, est consacrée aux réactions indirectes, c'est-à-dire au cours desquelles l'un des réactifs est produit à l'électrode : formation d'un amalgame réducteur, acides ou bases électrogénérés, oxydants ou réducteurs relais... Un ensemble d'exemples pertinents d'électrolyses utilisant ainsi des médiateurs rédox permet d'illustrer les avantages de cette méthode de plus en plus fréquemment utilisée.

Un chapitre d'une cinquantaine de pages est consacré à l'électrochimie organique industrielle. Après une brève analyse des causes du faible nombre de procédés utilisant l'électrochimie, une grande partie de ce chapitre décrit et compare, du point de vue génie électrochimique, différents types de cellules ; la fin du chapitre présente quelques procédés "bien rodés".

La dernière section regroupe cinq chapitres plus courts résolument tournés vers l'avenir, puisqu'ils présentent une série de problématiques ou méthodes récentes, en donnent quelques illustrations, puis tentent d'en dégager les perspectives et promesses. Sont ainsi abordées les réactions de polymérisation électrochimique, la préparation de polymères conducteurs et des électrodes modifiées, la photoélectrochimie (principe de la méthode, sélectivité) ou encore l'électrosynthèse couplée où les deux réactions, anodique et cathodique, concourent à l'élaboration du produit final permettant ainsi de s'affranchir de l'inconvénient sans cesse mis en

* Manuel Baizer est décédé en juillet 1988, c'est-à-dire à la fin de la partie scientifique de l'édition de cet ouvrage.

Dans vos recherches en **ELECTROCHIMIE** vous utilisez les techniques de voltampérométrie, coulométrie et polarographie.



Modulaire et simple d'emploi, il est composé de 2 potentiostats (1,5 W et 100 W), il couvre une très large gamme de vitesses de balayage ($1\mu\text{V}/\text{sec}$ à $6000\text{ V}/\text{sec}$) et permet ainsi une utilisation aisée des **ULTRAMICROELECTRODES**.

Pour tout renseignement, contacter :

Gérard MEUNIER

Tél. (33) 62.24.26.26

Fax (33) 62.24.26.25



ISMP technologie

Pointe Bleue - Voie n° 5 - BP 655
31319 Labège Cédex (France)



COUPON REPONSE LOGI KEMAT

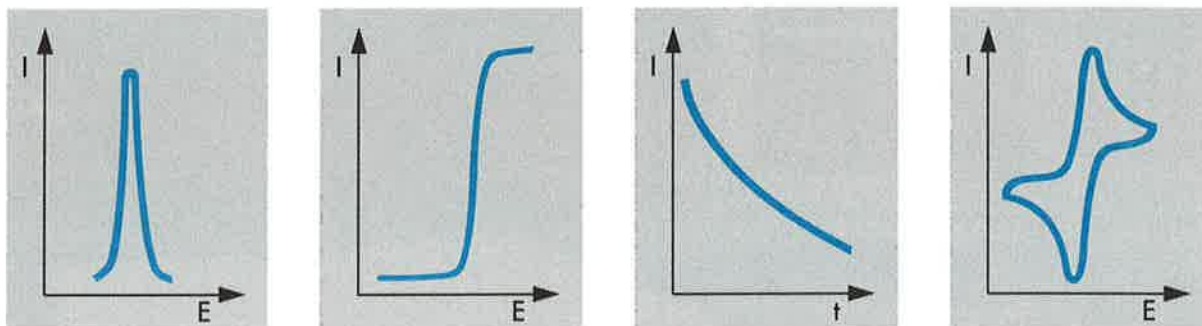
ISMP technologie

A l'attention de M. Gérard MEUNIER

Pointe Bleue - Voie n° 5 - BP 655
31319 Labège Cédex (France)

Tél. (33) 62.24.26.26 - Fax (33) 62.24.26.25

Vos recherches en ELECTROCHIMIE vous conduisent à traiter MANUELLEMENT ces types de courbes :



Le logiciel LOGI KEMAT vous permet :

- ▶ le traitement graphique des voltampérogrammes
- ▶ l'analyse et le calcul AUTOMATIQUES des paramètres électrochimiques.

Elaboré et développé par des électrochimistes LOGI KEMAT est convivial (menus déroulants), facile d'utilisation et évolutif.

Sa carte d'acquisition permet de l'adapter à la plupart des POTENTIOSTATS.

Une disquette de démonstration vous sera envoyée GRATUITEMENT dès la réception du coupon réponse :

ISMP technologie - Pointe Bleue - Voie n° 5 - BP 655 - 31319 Labège Cédex (France)



COUPON REPONSE LOGI KEMAT

Nom _____

Fonction _____

Société _____

Adresse _____

Ville _____

Téléphone _____

Fax _____

Matériel(s) utilisé(s) _____

InterEditions

NOUVEAUTES

André Burneau

Thermodynamique et équilibres chimiques

Exposition des concepts fondamentaux de thermodynamique chimique et d'équilibres chimiques
1991, 368 pages, 165 F

Daniel Canet

La RMN Concepts et méthodes

Ouvrage introductif à la Résonance Magnétique Nucléaire
1991, 272 pages, 185 F

Bernard Dietrich/Paulette Viout/Jean-Marie Lehn

Aspects de la chimie des composés macrocycliques

Introduction à la chimie supramoléculaire
Collection Savoirs Actuels en coédition avec les Editions du CNRS
1991, 424 pages, 275 F

RAPPEL

Jean-Louis Rivail

Éléments de chimie quantique à l'usage des chimistes

Collection Savoirs Actuels en coédition avec les Editions du CNRS
1989, 448 pages, 250 F

Harold Hart/Jean-Marie Conia
Introduction à la chimie organique

1987, 608 pages, 218 F

7, rue de l'Estrapade - 75005 Paris

avant de la seconde réaction d'électrode inutile ou parasite.

Dans ces chapitres comme dans les précédents, le souci pédagogique est manifeste, la bibliographie, mise à jour jusqu'à début 1987, abondante et bien indexée. Le résultat est un ouvrage agréable à consulter, permettant aussi facilement de comprendre et d'apprendre que de retrouver un détail, une référence. Il est clair qu'il est indispensable à tout électrochimiste moléculaire et à tout organicien impliqué (même si c'est à l'image de M. Jourdain !) dans les transferts monoélectroniques.

Un seul regret : pourquoi la maison d'édition a-t-elle voulu maintenir l'ensemble en un seul tome peu maniable et fragile compte tenu de son épaisseur et de sa vocation à être fréquemment utilisé ?

Jean-Noël Verpeaux
Directeur de recherche au CNRS

Congrès Marion Merrell Dow

Strasbourg
4-5 septembre 1992

(Congrès satellite du 18th IUPAC
International Symposium on Chemistry
on Natural Products)

Le but de ce congrès est de réunir une centaine de scientifiques pour discuter de l'emploi des produits naturels comme point de départ dans la conception de médicaments en mettant l'accent sur les inhibiteurs d'enzymes.

Renseignements et inscription, avant le 15 avril 1992 : Marion Merrell Dow Research Institute, 16, rue d'Ankara, BP 447/R9, 67009 Strasbourg Cedex. Tél. : 88.41.45.00 - Fax : 88.45.90.70.

CENTRE NATIONAL
DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE



CNRSFormation

au service de l'Entreprise

RMN haute résolution homo et hétéronucléaire : méthodes

**multi-impulsionnelle
et 2 D**

STRASBOURG (67)
du 21 au 24 sept. 1992

**Analyse quantitative
de gaz par
spectrométrie de masse**
VILLEURBANNE (69)
du 5 au 9 octobre 1992

**Spectrométrie
d'absorption atomique :
initiation**
BONDY (93)
du 12 au 16 octobre 1992

**Initiation aux méthodes
de spectroscopie laser :
applications
en chimie et en biologie**
ORSAY (91)
du 19 au 23 octobre 1992

**La spectrométrie ICP-MS
(couplage spectrométrie
d'émission à plasma -
spectrométrie de masse)
en analyse**
VERNAISON (69)
Stage à la carte

*Catalogue,
programmes et inscriptions :*

CNRSFormation

1 place Aristide Briand
92195 MEUDON Cedex
Tél. : (1) 45 07 58 80
Fax : (1) 45 07 59 00

INFORMATIONS GÉNÉRALES

La cloverite : premier tamis moléculaire superporeux

Un nouveau tamis moléculaire de la famille des gallophosphates, dont les pores ont la forme d'un trèfle à quatre feuilles, d'où le nom de cloverite (clover = trèfle en anglais), a été reporté récemment par des chercheurs français et suisses (*Nature*, 1991, Vol. 352, p. 320). Par suite de sa structure particulière, le nouveau matériau pourrait avoir des propriétés catalytiques particulières, en synthèse organique fine par exemple.

Le solide microporeux possède un système de canaux tridimensionnel, comme la zéolithe Y, le catalyseur le plus utilisé en craquage et reformage du pétrole. Les ouvertures des pores comprennent 20 atomes en environnement tétraédrique (12 pour la zéolithe Y) et 24 oxygènes. La présence de groupes hydroxyles terminaux de charpente conduit à la forme trèfle à quatre feuilles des pores.

Les ouvertures (13 Å) sont plus grandes que dans la zéolithe Y (8 Å) et les canaux se coupent pour former des supercages de 29-30 Å de diagonale (13 Å dans la zéolithe Y) où des intermédiaires réactionnels volumineux peuvent se former au cours de processus catalytiques. Ainsi, chaque intersection est semblable à un microréacteur où des réactions chimiques peuvent avoir lieu.

La cloverite a été synthétisée par Abdallah Merrouche et Henri Kessler du Laboratoire de matériaux minéraux (directeur : professeur Jean-Louis Guth) de l'École Nationale Supérieure de Chimie de Mulhouse et la structure cristalline a été déterminée par Michael Estermann, Lynne B. McCusker et Christian Baerlocher de l'ETH de Zurich (Suisse).

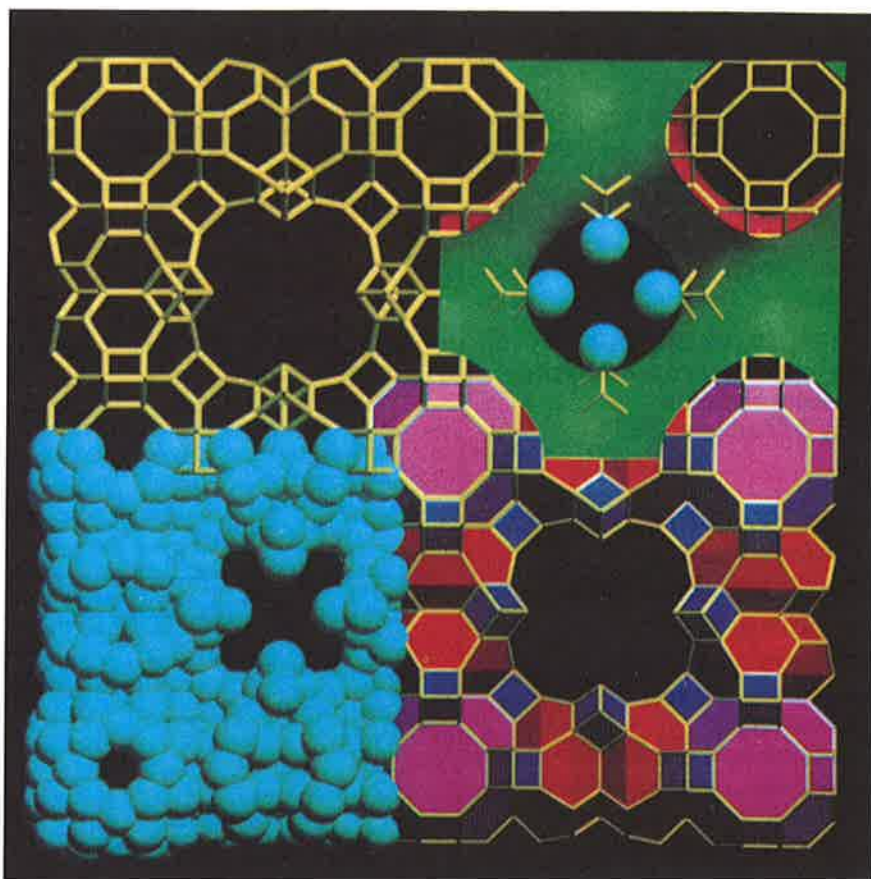


FIGURE. - Quatre différentes représentations d'une projection de la structure de la charpente de la cloverite (réalisation ETH, Zurich).

Table des annonceurs

ANALYTICA	66	JOBIN YVON	4 ^e de couv.
CNRS FORMATION	151	JOURNÉES DE CHIMIE ORGANIQUE ...	3 ^e de couv.
CONGRÈS HYDRATES DE CARBONE ...	34	MARION MERRELL DOW	151
EUROCOR-CHEMIPHARM	113	PARIS-SUD ORSAY	124
INTERÉDITIONS	151	RENCONTRES CHIMIQUES DE L'OUEST ,	124
INTERFILTRA-EUROMEMBRANE	86	RHÔNE-POULENC	2 ^e de couv.
ISMP TECHNOLOGIE	149-150	SYMPOSIUM CHIMIE	
		DES PRODUITS NATURELS	114

Directeur de la publication : Jean-Baptiste DONNET

© Société Française de Chimie. Toute reproduction ou représentation intégrale ou partielle, par quelque procédé que ce soit, des pages publiées dans la présente publication, faite sans l'autorisation de l'éditeur est illicite et constitue une contrefaçon. Seules sont autorisées, d'une part, les reproductions strictement réservées à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective, et, d'autre part, les analyses et courtes citations justifiées par le caractère scientifique ou d'information de l'œuvre dans laquelle elles sont incorporées (Loi du 11 mars 1957, art. 40 et 41 et Code Pénal art. 425).

Toutefois, des photocopies peuvent être réalisées avec l'autorisation de l'éditeur. Celle-ci pourra être obtenue auprès du Centre Français du Copyright, 6 bis, rue Gabriel Laumain, 75010 PARIS, auquel la Société Française de Chimie a donné mandat pour le représenter auprès des utilisateurs.

JOURNEES de CHIMIE ORGANIQUE

organisées par la Division de Chimie Organique de la Société Française de Chimie

9-11 Septembre 1992
ECOLE POLYTECHNIQUE
Palaiseau - France

Le programme comprendra quinze conférences, des communications par affiches et des communications orales.

Liste des Conférenciers invités :

R. AZERAD (Paris), G. BERTRAND (Toulouse), J-C. BRAEKMAN (Bruxelles), E. DIFFERDING (UCB Pharma, Belgique), D. ENDERS (Aachen), R. GRIGG (Leeds), Y. LANGLOIS (Orsay), J-M. PARIS (Rhône-Poulenc-Rorer), J. REBEK Jr. (MIT, Cambridge), A. RUAUDEL-TEXIER (CEA, Saclay), A. RICCI (Bologne), P. SINAÏ (Paris), A.B. SMITH, III (Philadelphie), G. SOLLADIE (Strasbourg), S. ZARD (Palaiseau)

Inscriptions (date limite : 30 Juin 1992) :

* consulter SFC-Info

* demander le formulaire au secrétariat des Journées avec une enveloppe timbrée à votre nom pour la réponse à :

Mme J. PROT (Secrétariat JCO 92)
Université Claude Bernard
Laboratoire de Chimie Organique I - ESCIL (Bât. 308)
43, Bd. du 11 Novembre 1918
69622 VILLEURBANNE Cédex, France.

Communications par Affiches (date limite de demande : 30 Avril 1992) : adresser avec l'inscription un résumé dactylographié d'une page format A4, prête à être reprographiée (Titre de la communication ; noms, adresses des auteurs, celui du présentateur étant souligné ; texte avec schémas, références...), au secrétariat (Mme J. PROT)

Communications orales : une trentaine de communications orales de 15 minutes en français seront sélectionnées parmi les résumés des communications par affiches.

L'acceptation des affiches sera communiquée dans la deuxième quinzaine de mai.

Pour tous renseignements concernant les inscriptions et les affiches :

* consulter SFC-Info

* s'adresser à : **Mme J. PROT** Tél. 72.44.81.35
M. B. CAZES Tél. 72.44.85.39

Comité d'organisation : J. GORE, J-P. GENET, B. CAZES, Mme M. SAVIGNAC, G. ARANDA

Un contrôle très strict sera effectué à l'École Polytechnique.
Le port du badge sera obligatoire. En conséquence, il est impératif de s'inscrire à l'avance

Le Concept MISA™



JOBIN-YVON a développé autour de sa gamme complète de monochromateurs / spectrographes et de réseaux de diffraction, un ensemble de composants parfaitement adaptables entre eux, qui vous permettront de construire la chaîne de mesure adaptée à vos besoins.

Nous avons appelé ce concept MISA™. Nous construisons pour vous : les sources (UV, Vis, IR), les détecteurs



(CCD, PDA, InSb, PbS...), l'électronique de pilotage et de mesure, les logiciels, et bien entendu les réseaux de diffraction, les monochromateurs (de 10 cm à 3 m de focale), ainsi qu'une large gamme d'accessoires.

N'hésitez pas à nous contacter. Nous sommes à votre disposition pour vous conseiller et bâtir avec vous VOTRE chaîne de mesure spectroscopique.



**JOBIN
YVON**

DIVISION d'INSTRUMENTS SA

16, 18 rue du Canal 91165 LONGJUMEAU
CEDEX FRANCE Tel. : (33) 1/64.54.13.00

INSTRUMENTS S.A. Inc.
INSTRUMENTS S.A. GmbH
INSTRUMENTS S.A. UK Ltd
INSTRUMENTS S.A. ITALIA
INSTRUMENTS S.A. Nederland

U.S.A. - Tel. : (1) 908/494 86 60
West-Germany - Tel. : (49) 89/460 20 51
Great Britain - Tel. : (44) 81/204 81 42
Italy - Tel. : (39) 2/57 60 30 50
Netherland - Tel. : (31) 0/1720 24228



MONOCHROMATEURS ET INSTRUMENTATION POUR LA SPECTROSCOPIE ET SES APPLICATIONS