

# Les matériaux d'électrodes utilisés en électrosynthèse organique

André Savall

## 1 - Introduction

Les problèmes d'électrodes sont critiques dans la réalisation industrielle d'électrosynthèses organiques. Ils se manifestent diversement: désactivation, passivation en raison d'un dépôt ou encore corrosion de l'électrode. L'une des raisons du développement restreint des procédés d'électrosynthèse organique résulte de l'offre réduite en matériaux d'électrode. En pratique, le choix a souvent été limité à l'emploi de carbone, de dioxyde de plomb ou d'un revêtement d'un métal précieux. Des matériaux stables qui offrent de nouvelles possibilités ont été développés ces dernières années [4, 13-16].

Le choix d'un matériau d'électrode peut paraître plus proche d'un art que d'une science; en électrosynthèse, il est souvent basé sur l'expérience personnelle de l'expérimentateur. Le choix approprié des matériaux d'électrode est toujours un point critique; en effet, la relation entre les performances d'un matériau d'électrode et sa durée de vie nécessite les études les plus longues pour le développement d'un procédé à l'échelle industrielle. De nombreux travaux en électrochimie organique ont eu un objectif limité à l'identification des principaux produits de réaction et à l'élaboration d'hypothèses sur le mécanisme réactionnel. En comparaison, le rôle de l'électrocatalyse n'a suscité que relativement peu d'intérêt sur la cinétique et les rendements des réactions en électrosynthèse organique [17]. Dans le présent chapitre la contribution de Belgis présente une mise au point sur la voie électrocatalytique en synthèse électroorganique.

Il est reconnu aujourd'hui que les procédés d'électrosynthèse concernent des fabrications de faibles tonnages. Souvent, l'étude d'un procédé requiert une approche qui, pour des considérations économiques, ne permet pas de recherches spécifiques pour le réacteur et ses composants. En conséquence, l'ingénieur doit choisir des matériaux disponibles qui ont été élaborés et optimisés pour d'autres procédés.

Le rôle des matériaux d'électrode est fondamental en électrosynthèse organique pour de nombreuses raisons. Tout d'abord, le matériau doit assurer la sélectivité pour la réaction désirée, avec une bonne efficacité faradique. Les phénomènes qui se produisent à l'interface électrode-solution sont complexes par eux-mêmes (transfert d'électron) mais aussi en raison des phénomènes d'adsorption d'ions et de molécules, de la formation de couches d'oxydes etc. ; ces aspects de l'électrochimie interfaciale sont très liés à la nature du matériau. D'autre part, les matériaux d'électrode jouent un rôle important au plan énergétique; ils déterminent, en effet, les valeurs des surtensions anodique et cathodique, deux importantes composantes de la tension aux bornes d'une cellule d'électrolyse.

La difficulté du choix des matériaux résulte de la grande variété des processus d'électrode qui ne permet pas d'appliquer à un nouveau procédé ce qui a donné de bons résultats dans un autre cas.

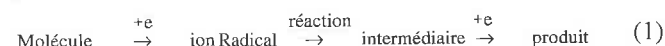
Cet article présente les problèmes relatifs à la sélection des électrodes pour les procédés d'électrosynthèse organique.

## 2 - Nature des réactions électroorganiques

Le transfert d'électron peut avoir lieu de manière directe ou indirecte.

### 2.1 - Réactions électrochimiques directes

De nombreuses conversions sont initiées par le transfert d'un électron qui conduit à un ion radical ou un radical [18, 19].



Le radical ou l'ion radical formé après le premier transfert d'électron peut réagir de façon compétitive avec différents réactifs présents en solution. Les espèces formées par le transfert du premier électron qui ont soit une durée de vie très courte (et donc qui n'ont pas le temps de s'éloigner de l'électrode par diffusion), ou bien qui sont adsorbés à la surface de l'électrode, réagissent dans des processus à caractère hétérogène. Comme la surface d'une électrode, en raison de sa nature intime (métal, oxyde métallique, surface lipophile ou non), adsorbe différemment les espèces réactionnelles, on observe que les produits obtenus par conversion électrochimique directe d'une même molécule peuvent être différents en fonction du matériau de l'électrode.

Suite à l'étape de transfert d'électron (Equation 1), la réaction peut suivre une succession d'étapes de nature soit chimique, soit électrochimique. Les étapes électrochimiques sont concurrentes parfois avec l'étape initiale de transfert en raison du recouvrement de la surface [18, 19]. Il en résulte que la nature du solvant ou de l'électrolyte support, la température et la concentration du réactif jouent un rôle important sur la diversité des produits obtenus. L'optimisation de la sélectivité nécessite une bonne connaissance de la nature et de la stabilité des intermédiaires et des vitesses des réactions consécutives se produisant à l'interface ou dans l'électrolyte. On comprend, dans ces conditions, l'influence des conditions hydrodynamiques dans la cellule ou de la structure de l'électrode sur la vitesse d'un procédé électrochimique et sa sélectivité ; le matériau ne joue plus de rôle sur cette évolution du processus.

En résumé, le potentiel de l'électrode contrôle la vitesse de transfert des électrons; cette vitesse dépend assez fortement de la nature du matériau d'électrode. Du point de vue de la synthèse, les intermédiaires formés sont plutôt indé-

pendants de la nature du matériau, et la sélectivité, qui dépend du contrôle du comportement chimique des intermédiaires, est plus difficile à réaliser. Par contraste, l'efficacité en courant d'un procédé peut varier fortement avec la nature du matériau en raison de la décomposition du solvant. En conséquence, dans le cas d'électrolyses en milieu aqueux, la densité de courant relative au dégagement d'hydrogène, ou d'oxygène, dépend fortement du matériau.

*Exemples de l'influence du matériau d'électrode sur la sélectivité des réactions électro-organiques.*

L'exemple de la réduction de l'acétone est présenté dans le *tableau I*. En fonction du choix du matériau l'acétone peut être convertie en isopropanol, pinacol, propane ou mercure diisopropyle. L'hydrodimérisation de l'acrylonitrile est un second exemple où la nature de l'électrode joue un rôle important sur l'orientation de la réaction (*tableau II*).

**Tableau I** - Rôle de la nature de l'électrode sur les produits de réduction de l'acétone [15].

Matériaux	Produits
Ni, Pt	2-isopropanol
Cd	propane
Hg, Pb, C	pinacol
Hg, milieu très acide	diisopropylmercure

**Tableau II** - Influence du rôle de la cathode sur l'orientation de la réduction de l'acrylonitrile [15].

Matériaux	Produits
Hg, Pb, C	adiponitrile (et propionitrile)
Pb acide fort	allylamine : $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{NH}_2$
Pt, Ni	propionitrile (via H adsorbé)
Sn	organométallique : $\text{Sn}(\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CN})_4$

## 2.2 - Conversions électrochimiques indirectes

L'utilisation de médiateurs redox régénérés par voie électrochimique permet de réaliser des synthèses organiques [20]. L'un des partenaires du couple redox subit la réduction, ou l'oxydation, sur une électrode puis réagit sur le substrat au sein de la solution assurant ainsi le transfert d'électrons. Les couples fréquemment utilisés en oxydation sont :  $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ , tandis qu'en réduction on trouve :  $\text{Ti}^{4+}/\text{Ti}^{3+}$ ,  $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$ .

Si la cathode, ou l'anode, sont recouvertes d'une couche d'un système redox insoluble, capable d'oxyder ou de réduire un substrat organique, le processus est alors apparenté à celui de la catalyse hétérogène. C'est le cas pour des réactions d'oxydation sur des revêtements de  $\text{MnO}_2$  [21] ou encore sur des mélanges d'oxydes métalliques ( $\text{Cr(VI)}$  fixé dans  $\text{TiO}_2$ ) [22].

## 3 - Critères de sélection d'un matériau d'électrode

Des milliers d'électrosynthèses organiques ont été réalisées [18, 23]; les principaux matériaux d'électrode utilisés dans ces

travaux sont présentés dans le *tableau III*. Cependant, il existe encore relativement peu de données disponibles, caractéristiques de la cinétique et de l'électrocatalyse dans le cas des réactions électroorganiques [15]. Cette méconnaissance rend difficile un choix rationnel des matériaux d'électrode.

Les critères communément admis pour constituer une bonne base de sélection sont :

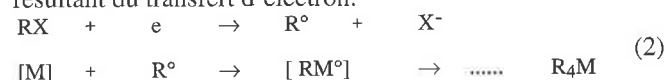
- la disponibilité du matériau et son coût,
- la conductivité électrique,
- la stabilité chimique vis-à-vis du milieu électrolytique, la stabilité sous polarisation,
- la sélectivité, l'efficacité du courant,
- la consommation énergétique.

La stabilité des électrodes est un paramètre qui nécessite une évaluation permanente, en particulier dans le cas des anodes. Cette stabilité est évaluée à partir de facteurs thermodynamiques, structuraux et de réactivité. Les diagrammes de stabilité thermodynamique disponibles concernent le plus souvent les systèmes métal pur/eau. Si l'activité du métal est modifiée par la création d'un alliage ou par l'incorporation du métal dans un réseau d'oxyde simple ou mixte, il est possible d'étendre la stabilité du métal sous polarisation positive (anodes). La structure de ce type d'oxyde peut avoir un comportement proche d'un métal noble si la tendance du métal à se maintenir dans le réseau est améliorée.

Il existe des revêtements constitués d'oxydes métalliques ou de mélanges d'oxydes métalliques qui possèdent une conductibilité proche de celle des métaux et une excellente stabilité (anodes stables en dimensions ou DSA). Pour ces matériaux, les facteurs structuraux jouent un rôle important: le revêtement catalytique doit être compatible avec le substrat d'accueil. Le mélange catalytique d'oxydes  $\text{RuO}_2 + \text{TiO}_2$  est par exemple parfaitement compatible avec le titane (substrat) en termes de structure, paramètre de maille et volume de maille [15]. Les anodes  $\text{Ti/RuO}_2\text{-TiO}_2$  sont très largement utilisées dans l'industrie chlore soude [24], celles de type  $\text{Ti/IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$  sont préférées pour le dégagement d'oxygène [16].

Les diagrammes potentiel-pH constituent un bon guide pour la sélection initiale d'un matériau, mais la réactivité chimique d'un métal dépend beaucoup du milieu et des espèces complexantes en particulier. Par exemple, le graphite peut être corrodé par l'intercalation d'ions ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{ClO}_4^-$  à l'anode,  $\text{NH}_4^+$  à la cathode); il en résulte une expansion des plans réticulaires et une exfoliation. Des espèces oxydantes générées à l'anode ( $\text{Cl}^\circ$ ) peuvent détruire certaines variétés de carbone; toutefois, l'électrofluoruration de certains composés peut être réalisée sur électrode de carbone sans dégradation [25].

Des électrodes métalliques peuvent être consommées dans des réactions avec des intermédiaires de nature radicalaire. La corrosion se produit par réaction avec l'espèce résultant du transfert d'électron:



Cette réaction, relativement fréquente, implique des substances telles que halogénures d'alkyle, aldéhydes, cétones, aromatiques, alcènes... Elle a été mise à profit pour la synthèse du plomb tétraéthyle par exemple (synthèse de  $\text{SnR}_4$ ,  $\text{ZnR}_2$ ,  $\text{CdR}_2$ ) [14].

Tableau III - Principaux matériaux d'électrode utilisés en électrosynthèse organique; d'après [15].

Matériaux	Oxydation	Réduction
Pt	Aromatiques, oléfines, alcools, carboxylates, aldéhydes, cétones, halogénures organiques, phénols, amines, amides, lactames, hydrazines...	oléfines, alcynes, nitriles, aldéhydes, cétones, nitrés...
Carbone graphite	aromatiques, oléfines, alcools, alkylaromatiques, aldéhydes, phénols, amines, disulfures, électrofluoration...	nitrés, halogénures d'alkyle, polymérisation d'oléfines...
PbO <sub>2</sub>	aromatiques, alkylaromatiques, alcènes, alcynes, alcools, aldéhydes, cétones, phénols, lactones, éthers...	
Ag	Sels de nitroalcanes, aldéhydes, alcools, amines, hydrazines, oximes...	aromatiques, alcynes, aldéhydes, cétones...
Ni	alcools, aldéhydes, cétones, électrofluoration, nitroalcanes...	alcènes, alcynes, aldéhydes, cétones, nitriles, nitrés...
Sn		nitrés, aromatiques, aldéhydes, cétones...
Cu	alcynes, alcools, phénols, N-hétérocycles, CO...	oléfines, alcynes, aldéhydes, cétones, nitrés, >C = S
Pb	alcools, phénols, magnésiens (en R <sub>4</sub> Pb)...	aromatiques, aldéhydes, cétones, halogénures d'alkyle (en R <sub>4</sub> Pb), nitrés, nitriles, >C = N-, >C = C<, disulfures...
Fe	alcènes, alcools, cétones, nitroalcanes, anilines...	aldéhydes, cétones, nitrés...
Au	alcènes, alcynes, acétates d'alkyle...	nitrés, amides...
Zn	polymérisation du phénol.	nitrés, hydroxylamines, amides, halogénures d'alkyle...
Mn	alcools	
Cr	alcools	
Al	halogénures d'alkyle (organométal.)	aromatiques, alcènes, nitrés...
Mg	Procédé à anode soluble	
Pd	alcènes	nitriles
Pb/Sb ou Pb/Sn		aldéhydes, cétones...
Pb/Ag		acide salicylique
Monel	électrofluoration, alcools	nitrés

### L'électrocatalyse

La propriété que présente la surface de l'électrode d'influencer la vitesse de transfert d'électron est appelée électrocatalyse. La connaissance de l'électrocatalyse ouvre l'accès aux paramètres caractéristiques requis pour le choix rationnel d'un matériau d'électrode. Une sélection basée sur ces paramètres devrait conduire à (i) une meilleure sélectivité, (ii) la plus faible valeur de la surtension ainsi que (iii) l'absence d'interférence due à une réaction parasite (dégagement de H<sub>2</sub> ou O<sub>2</sub>).

Les caractéristiques du mécanisme d'une réaction électrochimique sont résumées dans la valeur de la pente de Tafel (b<sup>-1</sup>); sous les conditions d'activation, la densité de courant est reliée à la densité de courant d'échange i<sub>0</sub> et à la surtension η par la relation :  $i = i_0 \exp(b \eta)$ .

La connaissance du courant d'échange i<sub>0</sub> pour une réaction donnée permet de faciliter le choix d'un matériau pour effectuer la réaction désirée à la vitesse optimale. La valeur de i<sub>0</sub> à prendre en compte peut concerner, soit la réaction principale pour que sa vitesse soit maximale, soit la réaction concurrente pour que sa vitesse soit minimisée (dégagement d'oxygène ou d'hydrogène).

La valeur de i<sub>0</sub> dépend, pour une réaction donnée, de la nature du matériau d'électrode. Les tableaux IV et V illustrent la dépendance de i<sub>0</sub> avec la nature du métal pour les réactions de dégagement d'hydrogène et d'oxygène. Ces

informations sont utiles pour sélectionner aussi bien un électrocatalyseur pour une cathode à dégagement d'hydrogène qu'un matériau à surtension d'hydrogène élevée pour une réaction d'électrode pour laquelle le dégagement d'hydrogène est considéré comme réaction parasite.

Contrastant avec le peu de travaux sur les réactions électro-organiques, les réactions impliquant le dégagement d'oxygène, d'hydrogène ou de chlore ont fait l'objet de nombreuses études cinétiques et sont bien connues du point de vue mécanistique [16]. Les étapes élémentaires de la réaction de dégagement d'hydrogène sont discutées dans l'article de Belgsir de ce chapitre. A partir de la relation de Tafel, il est possible de comparer les propriétés électrocatalytiques des électrodes, d'émettre des hypothèses sur le mécanisme possible de réaction et de sélectionner le potentiel optimum à appliquer pour assurer la meilleure sélectivité de la réaction recherchée. Cependant, comme il est indiqué ci-dessus, les composés organiques peuvent évoluer suivant différents chemins, même si le potentiel de l'électrode est parfaitement contrôlé. Ces voies de réaction dépendent du solvant, de l'électrolyte support et des réactifs éventuellement présents dans la solution. Afin d'obtenir une vitesse de réaction élevée il est fréquemment nécessaire d'imposer une valeur élevée à la surtension, ce qui conduit en général à une diminution de la sélectivité car les réactions secondaires sont alors favorisées.

**Tableau IV** - Valeurs du courant d'échange pour la réaction de dégagement d'hydrogène en milieux acide et basique [d'après 15]. Valeurs données à température ambiante.

Matériau	Milieu	$i_0 / A m^{-2}$ (pente de Tafel/mV)	Milieu	$i_0 / A m^{-2}$ (pente de Tafel/mV)
Ag	HCl 5M	$5 \times 10^{-2}$ (120)	NaOH 1M	$3,2 \times 10^{-3}$ (120)
C			NaOH 40%	$3 \times 10^{-1}$ (148)
Co	pH = 0	$10^{-1}$	NaOH 6M	$5 \times 10^{-1}$ (140)
Cu	HCl 0,1 M	$1,5 \times 10^{-3}$ (114)	NaOH 0,1 M	$10^{-3}$ (120)
Cd	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,25M	$1,7 \times 10^{-7}$ (135)	NaOH 6M	$4 \times 10^{-3}$ (160)
Cr	pH = 0	$2 \times 10^{-2}$	NaOH 6M	$10^{-3}$ (120)
Fe	HCl 0,5M	$7 \times 10^{-2}$ (133)	NaOH 0,1M	$1,6 \times 10^{-2}$ (120)
Hg	HCl 0,1M	$7,8 \times 10^{-9}$ (116)	NaOH 0,1M	$3 \times 10^{-11}$ (120)
Ni	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,25M	$6 \times 10^{-2}$ (124)	NaOH 0,5M	$8 \times 10^{-3}$ (96)
Pb	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,05M	$1,3 \times 10^{-9}$ (118)	NaOH 0,5M	$3,2 \times 10^{-3}$ (130)
Pd	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1M	20 (29)	NaOH 0,1M	$10^{-1}$ (125)
Pt	HCl 1M	7 (30)	NaOH 0,1M	$6,8 \times 10^{-1}$ (114)
Sn	pH = 0	$10^{-5}$	NaOH 6M	$3,2 \times 10^{-3}$ (150)
Zn	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5M	$1,6 \times 10^{-7}$ (120)	NaOH 6M	$4 \times 10^{-3}$ (210)

**Tableau V** - Valeurs du courant d'échange pour la réaction de dégagement d'oxygène en milieux acide et basique [d'après 15]. Valeurs données à température ambiante sauf indication contraire.

Matériau	Milieu	$i_0 / A m^{-2}$ (pente de Tafel/mV)	Milieu	$i_0 / A m^{-2}$ (pente de Tafel/mV)
Pt	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1M (80°C)	$1,3 \times 10^{-7}$ (90)	KOH 30% (80°C)	$1,2 \times 10^{-5}$ (46)
Ir	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1M (80°C)	$1,5 \times 10^{-3}$ (85)	KOH 30% (80 °C)	$5 \times 10^{-4}$ (55)
Ru	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1M (80°C)	$5 \times 10^{-5}$ (41)	KOH 30% (80 °C)	$3 \times 10^{-4}$ (67)
RuO <sub>2</sub> +TiO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1M (80°C)	$1,3 \times 10^{-4}$ (66)		
Ti/IrO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5M (30°C)	(61)	KOH 1M (30°C)	(153)
α-PbO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	$1,7 \times 10^{-12}$ (50)		
β-PbO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	$6 \times 10^{-6}$ (120)		
Au	HClO <sub>4</sub> (pH = 0)	$1,6 \times 10^{-18}$ (45)	KOH (pH = 14)	$1 \times 10^{-4}$ (244)
Pd	HClO <sub>4</sub> (pH = 0)	$4 \times 10^{-7}$ (100)	KOH (pH = 14)	$3,1 \times 10^{-7}$ (113)
Fe			KOH 30% (80°C)	$1,7 \times 10^{-1}$ (191)
Co			KOH 30% (80°C)	$3,3 \times 10^{-2}$ (126)
Ni			KOH 30% (80°C)	$2,3 \times 10^{-3}$ (62)
Ag			KOH 1M	$10^{-6}$ (120)
NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub>			KOH 30% (80°C)	$3 \times 10^{-4}$ (42)

En pratique, les électrocatalyseurs sont utilisés sous la forme d'un dépôt de grande surface spécifique produit par des techniques telles que: électrodéposition, décomposition thermique de solutions pulvérisées,

ou étalées sur le substrat. Leur stabilité à la corrosion et à l'érosion est essentielle pour obtenir de bonnes durées de vie. Leur conductibilité électrique doit être convenable.

## 4 - Principaux matériaux d'électrode utilisés en électrosynthèse organique

### 4.1. Considérations générales

Les matériaux les plus couramment utilisés pour l'oxydation de substrats organiques (oléfines, aromatiques, hydrocarbures saturés...) sont le platine (au laboratoire), le carbone et le dioxyde de plomb (*tableau III*). Les métaux comme l'argent, l'or, le cuivre, le fer, le nickel, sont utilisés pour constituer des anodes pour l'oxydation de composés faciles à oxyder. Fer et nickel sont utilisés en milieu alcalin dans lequel ils sont relativement stables. Le nickel (et le Monel) conviennent pour les réactions d'électrofluoration. Des alliages ont aussi été utilisés pour des réactions d'oxydation (Pb/Sb, Monel, ferrosilicium, carbure de tungstène, platine iridié...).

Parmi les matériaux les plus utilisés comme cathode on trouve: mercure, plomb, aluminium, argent, zinc, nickel, fer, cuivre, étain, cadmium, platine et carbone. Le platine est surtout utilisé en milieu non aqueux. L'or et le palladium ont été moins fréquemment utilisés. Le mercure et les amalgames qui ont été fréquemment employés ne sont plus envisagés aujourd'hui. Notons encore que de nombreux composés organométalliques peuvent être formés avec certains métaux (Hg, Pb, Sn, Al...).

Dans la suite, on distinguera les matériaux destinés à la réaction d'électrosynthèse (électrode de travail) et ceux utilisés pour la réaction de la contre électrode.

### 4.2 - Électrode de travail

La tâche la plus hardue dans la mise au point d'un procédé est de sélectionner un matériau ne présentant pas de phénomène de corrosion sous les conditions réelles d'exploitation et qui donne un bon rendement en produit, ainsi qu'une bonne efficacité en courant. Le choix initial d'une telle électrode sera basé sur l'expérience tirée de la bibliographie et de la pratique industrielle. Les premiers essais de laboratoire doivent donner une information sur les performances des matériaux testés: rendement matière, efficacité en courant, détection de la corrosion, désactivation, évolution des performances au cours du temps, pollution du produit cible par un (ou des) élément(s) métallique(s) en raison de la corrosion de l'électrode.

Actuellement, les informations disponibles les plus abondantes sont relatives au procédé d'hydrodimérisation de l'acrylonitrile. Le paragraphe qui suit présente quelques matériaux d'électrode disponibles.

#### 4.2.1 - Matériaux d'anode pour électrolyse en milieu acide

Nombre de réactions d'électrosynthèse organique sont réalisées en milieu aqueux acide. Pour l'anode, il faut choisir un matériau stable sous les conditions d'oxydation. Les matériaux les plus utilisés sont le Pt, le Pt sur Ti (Nb ou Ta), PbO<sub>2</sub> et le carbone.

a) **Pt et Ti/Pt.** Le platine est très stable et présente une surtension de dégagement d'oxygène élevée. Son coût important le fait utiliser sous forme d'une feuille colaminée avec un substrat conducteur comme le cuivre. On l'utilise aussi souvent sous forme de dépôt électrolytique sur Ti; ce dépôt présente une faible porosité, une bonne adhérence et une surtension d'O<sub>2</sub> élevée. La vitesse de perte de revêtement dépend de l'électrolyte (dans l'acide sulfurique l'addition de 2,5 à 5 g L<sup>-1</sup> de Cl<sup>-</sup> augmente la corrosion d'un facteur 5). L'électrode Ti/Pt présente les meilleures performances pour la régénération du Ce(IV) en milieu nitrique et perchlorique [14].

b) **Dioxyde de plomb.** Il est stable en milieu acide sulfurique et sa surtension d'O<sub>2</sub> est élevée. Par contre, sa vitesse de corrosion est accélérée en milieu HCl, ou bien, en cas d'une utilisation comme cathode. Divers protocoles de préparation ont été décrits [14, 26, 27]. Lorsque le plomb métallique est anodisé in situ pour former une couche de PbO<sub>2</sub>, il se produit une corrosion qui peut être ralentie par l'utilisation d'alliages Pb/Ag ou Pb/Sb [14].

PbO<sub>2</sub> a été très utilisé dans l'industrie du chlorate et du perchlorate. Il est incorporé dans des électrodes composites qui servent actuellement pour la génération d'ozone. Il est employé pour la régénération de réactifs redox tels que le bichromate, le Mn(III). PbO<sub>2</sub> a été utilisé pour l'oxydation de nombreux composés organiques dans l'acide sulfurique. Citons l'oxydation de la picoline en acide picolinique, du benzène en quinone (*tableau VI-b*). Il est admis que l'oxydation par transfert d'oxygène par cette électrode est initiée par la décharge de la molécule d'eau [30, 31]. Sa vitesse de corrosion varie de 0,01 à 10 mm/an; elle dépend de la densité de courant et de la composition du milieu.

c) **Carbone.** Ce matériau doit aussi être pris en considération pour des oxydations en milieu acide. Toutefois, il faut tenir compte de sa corrosion ou de son érosion résultant de l'intercalation d'anions dans le réseau. Le carbone vitreux est plus avantageux en raison de son inertie et sa surtension d'oxygène élevée (*tableau VIa*).

#### 4.2.2 - Matériaux d'anode en milieu non aqueux

De nombreuses électrosyntheses organiques utilisent un solvant organique (méthanol, acide acétique...). Le choix de l'anode est encore basé sur le coût, la corrosion et la sélectivité. En pratique, le choix est relativement limité: on dispose essentiellement de Pt, Ti/Pt et carbone.

a) **Pt et Ti/Pt.** Pour la réaction de Kolbe, le platine est pratiquement le seul matériau utilisé, même à l'échelle commerciale. Le platine est généralement colaminé sur un substrat métallique. Le facteur limitatif du développement des réactions de Kolbe réside dans les phénomènes de corrosion du platine. L'anode Ti/Pt a été utilisée pour des réactions de méthylation [14].

b) **Carbone.** Ce matériau est de plus en plus utilisé comme anode dans les solvants non aqueux; il est disponible sous de nombreuses formes: feutre, mousse réticulée, poudre, sphères... [32]. Le graphite a été utilisé pour la méthylation du furane [3]. Le carbone vitreux, plus onéreux, présente l'avantage d'être plus résistant à la corrosion; il peut être utilisé pour certaines réactions de Kolbe [14].

Tableau VIa - Procédés d'électrosynthèse à l'échelle pilote ou commerciale; matériaux d'électrode utilisés en oxydation [3, 4, 28, 29].

Matériaux (milieu)	Réactions	Lieu	Échelle t/an
Ni (base aq.)	<i>sucres</i> : sorbitose (gr. protecteur) → acide	Europe	
Ni HF (liq.)	<i>perfluoruration</i> : C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> COOH, de CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H	USA, Japon, UK	100
graphite (H <sub>2</sub> O, NaBr)	<i>sucres :oxydation indirecte</i> glucose → acide gluconique	Inde, Europe	1000
graphite, (H <sub>2</sub> O, HCl)	<i>chloration : substitution</i> éthanol → chloral	Europe	
graphite (CH <sub>3</sub> OH, NaBr)	<i>méthoxylation : indirecte</i> furane → 2,5-diméthoxydihydrofurane	Europe	100
graphite (HOAc, NaOAc)	<i>acétoxylation</i> 2-méthylnaphtalène → 2-méthyl α-naphtol acétate	Europe	

Tableau VIb - Procédés d'électrosynthèse à l'échelle pilote ou commerciale; matériaux d'électrode utilisés en oxydation [3, 4, 28, 29].

Matériaux (milieu)	Réactions	Lieu	Échelle t/an
PbO <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O, Cr <sup>6+</sup> , H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ), PbO <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	<i>oxydation d'aromatiques</i> anthracène → anthraquinone benzène → 1,4-benzoquinone	Europe, USA Europe	100
PbO <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O, Cr <sup>6+</sup> , H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	<i>oxydation de méthylaromatiques</i> 4-nitrotoluène → acide 4-nitrobenzoïque	Inde	30
PbO <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	<i>oxydation de méthylaromatiques</i> 2-méthylpyridine → acide picolinique	USA, Europe	30
PbO <sub>2</sub>	<i>époxydation directe</i> hexafluoropropylène → oxyde d'hexafluoropropylène	Europe	5
Pt/Ti (méthanol)	<i>réaction de Kolbe</i> monométhyle adipate → diméthylsébacate	USA, Europe, Japon	
DSA (RuO <sub>2</sub> ) H <sub>2</sub> O, NaCl	<i>époxydation indirecte</i> propylène → oxyde de propylène	Europe, Inde, Japon	

Des traitements variés peuvent modifier sa surface; un composite graphite/polypropylène donne de bons résultats dans l'acétoxylation du naphtalène dans l'acide acétique [3].

Dans le procédé d'électrofluoruration Phillips on utilise un tube de carbone poreux comme anode et les réactifs gazeux sont envoyés à travers le carbone [25].

#### 4.2.3 - Anodes à oxydes métalliques insolubles

Ces anodes peuvent être préparées par l'une des trois techniques décrites sommairement ci-dessous.

- Anodisation d'un substrat métallique; il s'agit de métaux passivés.

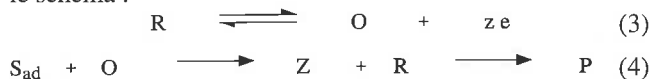
- Dépôt électrolytique d'un oxyde métallique; l'exemple le plus connu est le dioxyde de plomb. Dans le cas d'un substrat en titane ou tantale, la passivation doit être évitée pendant le dépôt [26, 27, 31].

- Dépôt d'un oxyde métallique (céramique) par traitement thermique. Le titane est le substrat le plus utilisé; le niobium et le tantale sont réservés pour des applications spécifiques.

En règle générale, la stabilité des oxydes formés par anodisation est inférieure à celle de ceux préparés par décomposition thermique d'un précurseur approprié [33].

#### Catalyse redox hétérogène

La couche du système redox qui modifie la surface de l'électrode assure le relais pour le transfert d'électrons selon le schéma :



Le système redox O/R n'est pas consommé; les conditions initiales sont continuellement reproduites. C'est un cas d'électrocatalyse appelé catalyse redox [34].

Des couples redox du type solide/solide constitués d'oxydes de métaux à plusieurs valences (MnO<sub>2</sub>/MnOOH, NiOOH/NiO, Cr(VI)/Cr(III)) qui sont employés comme oxydants en synthèse organique préparative peuvent être utilisés comme médiateurs hétérogènes en oxydation anodique. L'emploi de tels médiateurs insolubles présente un avantage important puisqu'ils ne doivent pas être séparés des produits. D'autres médiateurs peuvent être piégés dans un polymère déposé par voie électrochimique sur une électrode [35]. Outre un potentiel redox suffisamment élevé, les conditions d'utilisation sont les suivantes :

- la réoxydation anodique de l'espèce de valence inférieure doit être rapide,

- les cycles successifs de réaction chimique/réoxydation anodique ne doivent pas conduire à la détérioration du matériau,

- la réaction hétérogène d'oxydation du substrat organique doit être suffisamment rapide pour une application en synthèse.

**Ti / Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (couple Cr(VI)/Cr(III)).** Les électrodes de titane recouvertes de trioxyde de chrome (Ti/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) qui ont été proposées par Beck et Schulz peuvent être considérées comme une variété d'électrodes de titane activées (Ti/RuO<sub>2</sub> et Ti/IrO<sub>2</sub>). Elles donnent de bons résultats pour l'oxydation d'alcools secondaires en cétones : 100 % de sélectivité et de rendement en courant, mais la densité de courant est faible (< 100 A m<sup>-2</sup>) et le chrome a tendance à s'échapper sous forme d'hydrogénochromate [16, 22, 36].

**L'électrode à hydroxyde de nickel (couple Ni(III)/Ni(II)).** L'hydroxyde de nickel est utilisable comme médiateur redox hétérogène s'il est fixé à la surface de l'électrode. De nombreuses électrosynthèses ont été réalisées avec cette électrode; un aperçu des possibilités est présenté dans le *tableau VII* [37, 38]. Le réactif présumé est l'hydroxyde oxyde de nickel, NiOOH qui est continuellement régénéré à la surface de l'électrode.

**Tableau VII** - Exemples d'oxydation sur électrode d'hydroxyde oxyde de nickel [37].

Réactifs	Électrolyte	t (°C)	Rendt (%)
Alcools primaires saturés → acides			
1-butanol	A	25	92
2-butanol	-	-	90
1-hexanol	A	25	91
1-dodécanol	B	70	80
2-méthyl-1butanol	B	25	67
L sorbose	B	60	93
Alcools primaires insaturés → acides			
alcool benzylique	B	25	86
alcool furfurylique	B	25	79
2-propynol	B	5	51
Alcools primaires insaturés → aldéhydes			
alcool benzylique	C	-	81 (+ 4 % d'acide)
alc. 4-méthoxybenzylique	C	-	79 (+ 6 % d'acide)
alcool furfurylique	C	-	73 (+11 % d'acide)
Alcools secondaires → cétones			
2-propanol	-	-	90
3-hexanol	D	25	70
bornéol	D	25	72
isobornéol	D	25	81

A : t-butanol-eau-KOH ; B : NaOH 1M aqueux;  
 C : 14 g K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 225 mL H<sub>2</sub>O, 225 mL éther de pétrole;  
 D : 0,1 M KOH, 50 % t-butanol, 50 % H<sub>2</sub>O.

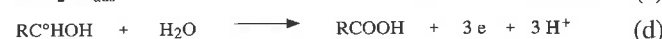
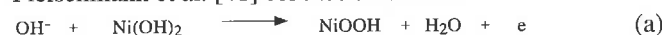
Une surface de nickel, au contact d'une solution alcaline, se recouvre spontanément d'une couche d'hydroxyde de nickel (α-Ni(OH)<sub>2</sub>). En vieillissant, cet oxyde se convertit en forme β. A 0,63 V/ESH, la forme α-Ni(OH)<sub>2</sub> est oxydée en γ-NiOOH tandis que le β-Ni(OH)<sub>2</sub> est oxydé à 0,71 V/ESH en β-NiOOH. L'oxyde hydroxyde de nickel est réduit vers 0,54 V en hydroxyde de nickel. En voltammétrie cyclique à cycle multiple le courant augmente à chaque balayage, indiquant une augmentation de la surface active de l'électrode.

L'oxydation des alcools primaires donne, avec d'excellents rendements, les acides carboxyliques (*tableau VII*) :



Peu de produits secondaires sont formés; la pureté de l'acide est généralement supérieure à 98 %. Pour des chaînes carbonées comportant plus de 6 atomes de carbone une température supérieure à 60 °C est nécessaire.

La synthèse de l'acide L-sorbose a été particulièrement étudiée car elle constitue une étape clef de la préparation de la vitamine C [39]. Lors du changement d'échelle une attention particulière a été portée au maintien de l'activité de l'électrode sur une longue période [39]. On peut retarder la désactivation par addition de petites quantités d'un sel de nickel dans l'électrolyte. La passivation est aussi influencée par les cations de l'électrolyte support; la désactivation s'accroît dans l'ordre : K<sup>+</sup> < Li<sup>+</sup> < Na<sup>+</sup> < (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>N<sup>+</sup>. La densité de courant limite est proportionnelle à la concentration d'alcool et dépend de la concentration de OH<sup>-</sup> jusqu'à 0,2 M. Des dépôts d'oxyde de nickel de grande surface active sur acier, nickel, cuivre, graphite, titane ont été préparés pour des applications dans le domaine des batteries mais aussi en électrosynthèse organique [14, 40]. La « Swiss Roll Cell », cellule d'électrolyse développée au début des années 80, présentait la particularité d'une grande surface active (NiOOH sur feuille de Ni enroulée) dans un faible volume [39]. Il est en effet nécessaire de travailler sous faible densité de courant avec l'électrode d'hydroxyde de nickel. Les étapes essentielles du mécanisme d'oxydation proposé par Fleischmann et al. [41] sont les suivantes:



L'étape (a) est rapide; l'adsorption (étape b) décroît avec l'augmentation de la longueur de la chaîne carbonée ce qui diminue la vitesse d'oxydation. L'étape (c) est limitative pour la cinétique; l'hydrogène est extrait de l'alcool adsorbé par l'oxyde hydroxyde de nickel pour former le radical qui est oxydé directement (d), ou indirectement (e).

De nombreuses synthèses ont été réalisées avec l'électrode d'hydroxyde oxyde de nickel: alcools primaires saturés et insaturés en acides carboxyliques, alcools secondaires en cétones, diols en acides dicarboxyliques, oxydations sélectives d'hydroxy-stéroïdes sur le groupe 3 α-OH ou 3 β-OH en présence de l'un (ou de deux) des groupes: 11 β-OH, 17 β-OH ou 20 β-OH. De nombreuses autres oxydation : lactones en acides céto-carboxyliques, aldéhydes en acides, amines primaires en nitriles, thiols en dithiols... ont été



décrites. Les améliorations de la stabilité du matériau utilisé dans les batteries Ni-Cd devraient pouvoir être exploitées en électrosynthèse organique [37].

#### Utilisation de spinels

L'utilisation des électrodes d'oxyde hydroxyde de nickel voit ses limitations dans la faible valeur de la densité de courant utilisable. Cox et Pletcher [42] ont montré que des anodes  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  (spinel) permettaient de convertir des alcools primaires en acides carboxyliques, des alcools secondaires en cétones et des amines en nitriles avec de bonnes sélectivités, sous des densités de courant de  $1200 \text{ A m}^{-2}$ . Ces auteurs ont montré que l'oxydation du substrat organique est catalysée par l'oxyde mixte métallique avant le dégagement d'oxygène.

#### Anodes Ti/RuO<sub>2</sub>, Ti/IrO<sub>2</sub> et Ti/TiO<sub>2</sub>

Ces oxydes offrent une alternative aux matériaux traditionnels. Néanmoins ils ont été encore peu étudiés dans un objectif d'électrosynthèse organique.  $\text{RuO}_2$  n'a pas révélé une activité importante dans l'oxydation du méthanol. L'oxydation du propylène glycol sur  $\text{RuO}_2 + \text{TiO}_2$  donne de l'acide acétique et du  $\text{CO}_2$ . Wermeckes et Beck ont oxydé des dérivés de l'aniline avec de bons rendements sur  $\text{RuO}_2$  dans l'acide sulfurique [43]. Lin et Wen ont étudié l'oxydation de l'alcool benzylique sur  $\text{Ti/RuO}_2$  [44]. On trouvera d'autres exemples dans le *tableau VIII* et dans [24].

Le dépôt de  $\text{TiO}_2$  sur titane par voie thermique (à partir d'acétylacétonate de titane) fournit des cathodes donnant de bonnes sélectivités et de bons rendements faradiques pour la réduction de nombreux nitroaromatiques [45]. La durée de vie est très satisfaisante (900 h au moins) et la régénération des électrodes est relativement facile. Le codégagement d'hydrogène ne semble pas pénalisant pour le substrat de titane. Ravichandran *et al.* [46] ont montré que le couple redox hétérogène  $\text{Ti}^{4+}/\text{Ti}^{3+}$  intervient dans la réduction du groupement nitro.

#### 4.2.4 - Cathodes à surtension d'hydrogène élevée

La majorité des réductions cathodiques nécessitent une surtension d'hydrogène de forte valeur. Des matériaux comme Hg, Pb, Cd, Zn, Sn, et C sont convenables (*tableau IV*). Si les conditions de réduction sont plus modérées, Cu, Al, Ag, Ni, Fe (et aciers) et le Monel peuvent être considérés. Il faut tenir compte de la stabilité en charge et en circuit ouvert, et, pour la préparation de produits pharmaceutiques, la contamination par un métal toxique doit être évaluée. A ce titre le mercure est totalement exclu.

La cathode la plus couramment utilisée est en plomb en raison de sa forte surtension d'hydrogène et sa bonne stabilité dans l'acide sulfurique. Ses propriétés mécaniques sont améliorées par l'addition d'antimoine. Les applications typiques sont la réduction de l'acide oxalique en acide glyoxalique, de l'indole en dihydroindole, de l'anhydride phtalique en acide dihydrophthalique (*tableaux IX, a et b*). Le cadmium peut remplacer le plomb, cependant il est plus toxique. Electroposé sur acier, il donne de bonnes cathodes pour l'hydrodimérisation de l'acrylonitrile [14]. L'étain a été utilisé pour l'électroréduction de céphalosporines en 3-exométhylincéphames [47].

**Tableau VIII** - Anodes à oxydes métalliques préparés par anodisation, dépôt électrolytique, traitement thermique.

Substrat / Oxyde métallique	Réaction
<b>Anodisation</b>	
Pb/PbO <sub>2</sub>	benzène → quinone/hydroquinone [3] dégradation de polluants org. [31]
Pt/PtO <sub>x</sub>	réaction de Kolbe [3] ; ioduration d'aromatiques, d'hétéroaromatique [3]
Ni/NiO <sub>x</sub>	Voir tableau VII et [37]
Fe/FeOOH	H <sub>2</sub> O → O <sub>2</sub> (dans la synt. de l'acrylonitrile) [14]
<b>Dépôt électrolytique</b>	
Ti/PbO <sub>2</sub> ; Ta/PbO <sub>2</sub> ; C/PbO <sub>2</sub> ; Pb/PbO <sub>2</sub>	synthèse d'ozone [14]; dépollution [31]; synt. de l'ac. propynoïque et l'ac. acétylène dicarbox. [3]; 4-tert-butyltoluène → aldéhyde [3]
acier/PbO <sub>2</sub>	époxydation du perfluoropropylène [3]
<b>Céramiques obtenues par traitement thermique</b>	
Ti/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O → O <sub>2</sub> [33]
Ti/SnO <sub>2</sub>	dépollution org. [31]
Ti/RuO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> -SnO <sub>2</sub>	Cl <sup>-</sup> → Cl <sub>2</sub> ; époxydation indirecte du propylène; acétoxylation du méthylanisole [3] halogénéation de l'anisole [3] Oxyd. de dérivés de l'aniline et la pyridine [36] ; oxydat. de l'alc. benzylique en ald. [44]
Ti/IrO <sub>2</sub> -Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ; Ti/IrO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O → O <sub>2</sub> [24]
Ti/NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ou Ni/NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Oxydation d'alcools I et II, d'amines I [42]
Ti/TiO <sub>2</sub>	réduction de nitroaromatiques [45, 46]

Le cuivre et le Monel sont utilisés en milieu acide ; ils donnent de bons résultats pour la préparation du *p*-aminophénol par réduction du nitrobenzène en milieu acide [14]. Le nickel et le fer sont à utiliser en solution alcaline.

Le carbone attire de plus en plus l'attention en raison de l'absence de toxicité. Il a cependant un comportement qui peut être inhabituel; par exemple, c'est le seul matériau qui convienne pour l'électrodimerisation du formol en éthylène glycol [48].

#### 4.2.5 - Électroréduction par l'hydrogène adsorbé

De nombreuses réductions se produisent via la formation d'un radical ou d'un anion (équation 1), mais une autre voie est empruntée sur des cathodes dont la surface peut favoriser la formation d'atomes d'hydrogène stabilisés par adsorption.



La réduction du substrat organique (probablement adsorbé à la surface) est semblable à une réaction chimique avec l'atome d'hydrogène adsorbé. Cette hydrogénation électrocatalytique n'a lieu que sur des métaux pour lesquels le



Tableau IXa - Procédés d'électrosynthèse à l'échelle pilote ou commerciale ; matériaux d'électrode utilisés en réduction [3, 4, 28].

Matériaux (milieu)	Réactions	Lieu	Échelle t/an
Pb ou Cd (ou acier)	<i>hydrodimérisation</i> : acrylonitrile → adiponitrile	USA, Japon, Europe	3 x 10 <sup>5</sup>
Pb (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) Pb (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) Pb (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	<i>hydrogénation</i> pyridine → pipéridine 2-méthylindole → 2-méthylindoline 4-cyanopyridine → 4-(aminométhyl)pyridine	Europe Europe USA	100 20 30
Pb (acide aq.) Pb (acide) Pb (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) Pb (sol. aq.) Pb (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	<i>Réduction d'acides carboxyliques</i> : 3-hydroxybenzoïque acide → 3-hydroxybenzyl alcool 2-hydroxybenzoïque acide → 2-hydroxybenzaldéhyde Anhydride phtalique → 1,2-dihydrophtalique acide acide oxalique → acide glyoxalique acide maléique → acide succinique	Japon Inde Europe Europe/Japon Inde	100 20 100 30
Pb / (H <sub>2</sub> O ; Cu <sup>2+</sup> ; H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	<i>Pinacolisation</i> : acétone → pinacol	USA, Europe Japon	

Tableau IXb - Procédés d'électrosynthèse à l'échelle pilote ou commerciale; matériaux d'électrode utilisés en réduction [3, 4, 28, 29].

Matériaux (milieu)	Réactions	Lieu	Échelle t/an
Pb Pb (acide)	<i>clivage cathodique</i> : 2,2,2-trichloro-1-(4-hydroxyphényl)éthanol → 2,2-dichloro-1-(4-hydroxyphényl)éthylène Cystine → cystéine	Japon Europe, Japon	120 30
Pb (acide)	<i>réduction du groupe nitro</i> : acide 4-nitrobenzoïque → acide 4-aminobenzoïque	Inde	3
Pb (acide)	<i>sucre</i> : glucose → sorbitol	USA, Inde	
Cu (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) (ou Monel) Cu	<i>réduction du groupe nitro</i> : nitrobenzène → 4-aminophénol acide 3-nitro-4-hydroxybenzoïque → acide 3-amino-4-hydroxybenzoïque	USA, Europe Japon, Inde	
graphite graphite (eau, éthylènediamine)	<i>hydrodimérisation, pinacolisation</i> : formaldéhyde → éthylène glycol <i>hydrogénation</i> benzène → 1,4-cyclohexadiène	USA, Canada USA	
Ag	<i>clivage</i> : acide 3,4,5,6-tétrachloropicolinique → acide 3,6-dichloropicolinique	USA	
Ni	<i>hydrogénation</i> : stéroïdes	Europe	
Zn (H <sub>2</sub> O, (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	<i>hydrogénation</i> : nitroguanidine → aminoguanidine	Inde	
Pd (H <sub>2</sub> O, HCl)	<i>hydrogénation</i> : cyanure de benzyle → β-phénéthylamine	Inde	

recouvrement de la surface par les atomes d'hydrogène est important. Il arrive cependant que le dégagement d'hydrogène concurrence l'hydrogénation au détriment de l'efficacité en courant. Il est essentiel, dans ces applications, d'utiliser des électrodes de grande surface spécifique. Cyr *et al.* ont réalisé de nombreuses électrosynthèses par réduction de nitroaromatiques sur du cuivre de Devarda et du nickel de Raney [49]. Des électrosynthèses très intéressantes ont été réalisées sur de telles cathodes (Ni, Pd, Pt, Rh, Co, Fe); citons par exemples la synthèse du 1,1,4-tétraméthoxycyclohexane, la réduction de sucres, l'hydrogénation de stéroïdes et le départ de groupes protecteurs utilisés dans la

synthèse des peptides [14]. Très récemment, des cathodes recouvertes in situ d'un dépôt de palladium ont été mise au point pour réaliser l'hydrogénation du Fréon 113 (1,1,2-trichloro-1,2,2-trifluoroéthane) en 1,1,2-trifluoroéthane [50].

On trouvera dans l'article suivant (Belgsir) des exemples d'étude d'électrocatalyse en électrosynthèse organique.

#### Maintien de l'activité d'une électrode par activation in situ

La lutte contre la désactivation des électrodes est un problème majeur et plusieurs techniques ont été proposées pour les surmonter. Pour les procédés cathodiques, l'addition

d'un sel métallique dans l'électrolyte permet: (i) de restaurer continuellement la surface de la cathode par électrocristallisation continue d'un métal ayant des propriétés électrocatalytiques spécifiques ou (ii) de modifier la nature de l'électrode en cours d'électrolyse.

(i) Le dépôt in situ de zinc sur une matrice de cuivre, à partir d'un sel de zinc en solution permet la déchloration d'halogénures d'alkyle pour la préparation d'oléfines (par exemple le chlorotrifluoroéthylène). L'activité de la cathode est maintenue par la couche de zinc qui est continuellement renouvelée en raison de la réaction chimique entre le zinc électrodéposé et le substrat [9, 51-54].

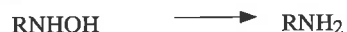
Ce même principe est appliqué industriellement pour la valorisation des acides di- et trichloroacétique qui sont les sous-produits de la fabrication de l'acide monochloroacétique. La réduction électrochimique est particulièrement attractive. Le plomb est un matériau d'électrode intéressant en raison de la faible valeur du courant d'échange pour la réaction de dégagement d'hydrogène; toutefois il est fortement corrodé dans ce milieu acide. A l'opposé, le graphite qui est très stable est rapidement contaminé par des impuretés de la solution. Pour combiner la bonne stabilité du graphite et l'action électrocatalytique positive du plomb, Dapperheld et Millauer ont effectué l'électrolyse de l'acide dichloroacétique en solution dans l'eau en présence d'une faible concentration de  $Pb^{2+}$  (40 ppm). L'électrode de graphite ne se recouvre pas d'une couche visible de plomb métallique mais l'effet catalytique est spectaculaire car la synthèse de l'acide monochloroacétique peut être effectuée sous une densité de courant pratique de l'ordre de 4000 à 5000  $A\ m^{-2}$  avec d'excellentes performances [55]. Un pilote d'une capacité de 80 t/an a ainsi été testé avec succès chez Hoescht AG.

La réduction de l'acétone en pinacol a été réalisée dans des conditions très favorables en réalisant en continu un dépôt de cuivre sur une électrode de plomb. Le rendement en pinacol est de 55 % alors que la réaction sur plomb ou cuivre ne donne que du 2-propanol [56]

La réduction de nitro-alcools en solution acide a été réalisée à l'échelle pilote industrielle (1 à 2 t/an, l'Air Liquide) pour la production d'amino-alcools [54]. L'électrode de cuivre convient parfaitement pour la première étape de la réduction (à -0,6 V/ECS) :



Mais la réduction de l'hydroxylamine en amine ne peut être réalisée que sur un métal à plus forte surtension de dégagement d'hydrogène que le cuivre (*cf. tableau IV*). L'électrode de travail est pour cela recouverte, en cours d'électrolyse, par un dépôt électrochimique de zinc (vers -1,1 V/ECS) par réduction d'un sel de zinc. Le potentiel de l'électrode peut alors se fixer (à intensité constante) à une valeur plus négative (-1,5 V/ECS) pour la deuxième étape de la réduction :



Le zinc étant caractérisé par une forte surtension de dégagement d'hydrogène (*tableau IV*), l'hydroxylamine peut dans ces conditions être convertie presque totalement en amine en limitant la concurrence du dégagement d'hydrogène.

## 4.3 - Matériaux pour réaction de contre-électrode

### 4.3.1 - Dégagement d'hydrogène

En milieu acide, les métaux nobles et leurs alliages sont les meilleurs catalyseurs. Toutefois leur prix est élevé, même sous forme de revêtement. Malheureusement, il existe peu de substrats qui peuvent résister à la corrosion en milieu acide pendant des périodes d'arrêt d'électrolyse ou qui ne souffrent pas de la formation d'hydrure (Ti, Ta, Nb, Zr). En conséquence, le choix du substrat est limité au plomb et au carbone. Il faut accepter alors une surtension élevée.

Des oxydants comme le dichromate, le persulfate, le cérium (IV) et le manganèse (III) sont souvent régénérés en milieu acide. La réaction de contre-électrode est alors le dégagement d'hydrogène sur plomb ou sur carbone malgré les médiocres propriétés catalytiques de ces deux matériaux [14].

En milieu alcalin, les matériaux stables sont plus nombreux. Le choix se porte souvent sur le nickel, l'acier ou l'acier inoxydable. Des revêtements de métaux précieux peuvent être envisagés pour améliorer les performances énergétiques ou diminuer la désactivation due à la formation d'hydrure de nickel par exemple [14].

En milieu non aqueux, le dégagement d'hydrogène est encore une réaction de contre-électrode très utile. Elle peut d'autre part, maintenir le pH constant. Le carbone est utilisé comme cathode dans les procédés d'acétoxylation d'aromatiques dans l'acide acétique [3], de méthylation dans le méthanol [3], de couplage (Kolbe) dans le méthanol ou de fluoration dans  $KHF_2$  [14]:



$S^- = OAc^-, F^-, CH_3O^-$ .

### 4.3.2 - Dégagements de chlore et d'halogènes

Ils sont rarement utilisés comme réactions de contre-électrode en électrosynthèse organique en raison de la réactivité des halogènes. La cinétique rapide de l'oxydation anodique des halogénures sur des électrodes de type DSA (Ti/TiO<sub>2</sub>-RuO<sub>2</sub> par exemple) est très favorable du point de vue énergétique, mais les halogènes sont difficiles à manipuler.

### 4.3.3 - Dégagement d'oxygène

C'est une réaction relativement lente mais elle joue un rôle essentiel dans l'électrolyse de l'eau et comme réaction de contre-électrode dans de nombreuses cellules d'élaboration de métaux et d'électrosynthèse.

Dans de nombreux cas, le procédé est conçu pour que l'anode soit en contact avec de l'acide sulfurique; on utilise alors des anodes de plomb ou recouvertes de dioxyde de plomb. La surtension est relativement élevée mais les matériaux ne sont pas onéreux et leur durée de vie dépasse couramment un an. Leur corrosion est cependant continue et peut être accélérée en présence de composés organiques; sur un alliage tel que Pb/Ag, elle est réduite. Des informations relativement nombreuses sont connues dans le cas du procédé de l'adiponitrile [1, 2] et de la réduction de l'acide oxa-

lique en acide glyoxalique [57]. On a aussi utilisé des électrodes de Ti/Pt ainsi que le titane recouvert de l'alliage Pt/Ir (pinacolisation de l'acétone [14]). Ces anodes ne sont pas toutefois immunes de toute corrosion; l'anode Ti/Pt perd son revêtement dans la réduction du trichlorométhyle carbinol [58].

En milieu neutre ou alcalin, les matériaux utilisés pour l'électrolyse de l'eau sont envisageables (Ni, acier recouvert de Ni, couches catalytiques d'oxydes métalliques Ti/IrO<sub>2</sub>, de spinels et de perovskites); toutefois, on a encore peu d'informations sur la tenue de ces matériaux et la durée de leurs performances en présence de composés organiques. Trasatti a récemment publié une revue discutant de la stabilité des anodes formées d'oxydes métalliques [24].

#### 4.3.4 - Réduction de l'oxygène

La réduction cathodique de l'oxygène a été très étudiée sur un grand nombre de matériaux. La réaction peut se produire en deux étapes :



La réduction complète en eau qui convient comme réaction de contre-électrode est lente et nécessite un catalyseur. Cependant, en raison de la faible solubilité de l'oxygène

ne dans l'eau et les solvants organiques, seule l'électrode poreuse à gaz de grande surface spécifique (électrode à diffusion de gaz ; EDG) peut conduire à une densité de courant suffisante. Ce problème a été étudié pour les piles à combustible et trois groupes de catalyseurs sont envisageables [14] :

- (i) les métaux nobles, en particulier le platine sur substrat de carbone,
- (ii) le carbone, avec ou sans revêtement organométallique (macrocycles du cobalt),
- (iii) les oxydes de métaux de transition (perovskites).

l'EDG n'offre pas encore de solution pratique exploitable; les travaux sur les piles à combustible sont susceptibles d'apporter une solution dont l'électrosynthèse pourrait profiter.

#### 4.4 - Électrodes utilisées dans quelques procédés industriels

Les tableaux VI et VII présentent les conditions et les matériaux pour une sélection de quelques procédés pilote ou commerciaux.

Le tableau X indique les références de quelques fournisseurs de matériaux d'électrodes.

Tableau X - Des matériaux d'électrodes classiques et nouveaux. Références de quelques producteurs et distributeurs.

Matériaux	Applications	Fournisseurs
PbO <sub>2</sub> ...	ESO, Electrodépollution...	Permelec Electrode Ltd. 1159 Ishikawa Fujisawa City Kanagawa Prefecture Japan. Fax : 0466 87 8850
Carbone vitreux réticulé, graphite, DSA, mousses métalliques, Ebonex ..	ESO, EDG...	The Electrosynthesis Co., Inc. PO Box 430 Esat Amherst, NY 14051, USA. Fax : (716) 684-0511
Pb, Ti/PbO <sub>2</sub> , DSA-O <sub>2</sub> et Cl <sub>2</sub> , Pt/Ti, graphite...	ESO, Destruction d'organiques..	ElectroCell AB, PO Box 7007 18307 Täby, Suède. Fax : Int + 46 87 32 71 59
Métaux variés, Pt/Ir, PbO <sub>2</sub> , C, Ti/Revêtements d'oxydes métalliques variés	Chlore-soude, ESO...	ICI Chemicals & polymers Ltd, Electrochemical Technology, PO Box 14, The Heath, Runcorn, CheshireWA7 4QG, UK. Fax : (1928) 569487
Diamant (CVD)	Electrodépollution	CSEM, Jaquet-Droz 1, 2007 Neuchâtel, Suisse. Fax : +41 38 205 763
Ti/Pt et Ti/Pb (colaminage) Ti/Oxydes de mét. précieux	Galvanoplastie, électrolyse	Showa International, 70 Av. Général de Gaulle, 94022 Creteil, Fax : 33 (1) 42 07 82 55
Base : Ti, Nb, Ta électrocatalyseur : Pt, RuO <sub>2</sub> , IrO <sub>2</sub> ..	ESO, galvanoplastie, technologies environnementales..	Magneto-Chemie B.V. Calandstraat 109, 3125 BA Schiedam, The Netherlands. Fax : +31 (0)10-2620201
Base: Ti, Nb, Ta, Ni, C.. Electrocat.: Pt, IrO <sub>2</sub> , RuO <sub>2</sub> , mélanges oxydes...	ESO, régénération de médiateurs, chlorate, traitement d'effluents, dépôts métaux..	Electrocatalytic Ltd., Norman Way, Severnbridge Industrial Estate, Portskewett, Newport, Gwent NP6 4YN, UK Fax : 0291-423836
Revêtements d'oxydes de métaux nobles, métaux variés (poreux)..	Electrosynthèses minérales variées et ESO, dépollution..	EA Technology, Capenhurst, Chester, CH1 6ES, UK. Fax : 0151 347 2138
DSA : Ti/IrO <sub>2</sub> , Ti/Pt	Electrosynthèses...	Heraeus Electrochemie GmbH, Industriestrasse 17, 63517 Rodenbach, Allemagne
DSA	Oxydation électro-organique, régénération d'acides et bases	Electrode Corporation (Eltech), 100 Seventh Avenue, Suite 300, Chardon, Ohio 44024, USA. Fax : (216) 285-0386

ESO : électrosynthèse organique; EDG : électrode à diffusion de gaz.

## 5 - Conclusion

Le choix d'une électrode en électrosynthèse peut être guidé par les critères suivants :

- stabilité chimique en l'absence et sous polarisation,
- propriétés mécaniques, électrique (conductivité) et électrocatalytiques,
- le coût et la disponibilité.

Les tests de durée de vie des électrodes en situation réelle sont indispensables lors de la mise au point d'un procédé d'électrosynthèse.

La production d'électrodes utilisées dans les techniques électrochimiques du chlore et de ses dérivés, et de l'électrolyse de l'eau, a aujourd'hui atteint une grande maturité et un niveau technologique très élevé; elle est le résultat d'études très poussées d'électrocatalyse et de performances. Ces développements résultent de la connaissance de la microstructure des matériaux utilisés en relation avec leurs propriétés électrocatalytiques. Une démarche identique en électrochimie organique demandera beaucoup d'efforts.

L'électrocatalyse constitue un défi en électrosynthèse organique; son prolongement pratique, l'élaboration de matériaux aux propriétés électrocatalytiques contrôlées, jouera un rôle important dans le développement de l'électrosynthèse industrielle.

## Références

- [1] Danly D.E., Campbell, Experience in the scale-up of the Monsanto adiponitrile process, Ch. 6 dans *Technique of Electroorganic Synthesis, Part III*, Edit. Weinberg N.L., Tilak B. V., John Wiley, 1982, p. 283-339.
- [2] Danly D.E., Development and commercialization of the Monsanto electrochemical adiponitrile process, Ch. 7 dans *Electrosynthesis, from Laboratory, to Pilot, to Production*, Edit. Genders J.D., Pletcher D., Electrosynthesis Company Inc., New York, 1990, p. 147-164.
- [3] Degner D., Organic electrosyntheses in industry, Ch. 1 dans *Topics in Current Chemistry*, Vol. 148, Edit. Steckhan E., Springer-Verlag, Berlin, 1988, p. 1-95.
- [4] Bersier P.M., Carlsson L., Bersier, J., Electrochemistry for a better Environment, Ch. 4 dans *Topics in Current Chemistry*, Vol. 170, Edit. Steckhan E., Springer-Verlag, Berlin, 1994, p. 113-229.
- [5] Genders J.D., Pletcher D., *Chem. Ind.*, 1996, 18, p. 682.
- [6] Utey J., *Chem. Ind.*, 1994, 16, p. 215.
- [7] *Electrosynthesis, From Laboratory, to Pilot, to production*, Edit. Genders J.D., Pletcher D., The Electrosynthesis Company Inc., New York, 1990.
- [8] Proceedings of the Symposium *Fundamentals and Potential Applications of Electrochemical Synthesis*, Edit. Weaver R.D., Fisher F., Kalhammer F.R., Mazur D., The Electrochemical Society, Inc., Pennington, 1997, vol. 97-6.
- [9] Savall A. *L'Actualité Chimique*, 1992, janv.-fév., p. 35.
- [10] Pickett D.J., *Electrochemical Reactor Design*, 2e Edition, Elsevier, 1979.
- [11] Coeuret F., Storck A., *Eléments de Génie Electrochimique*, Technique et documentation, Lavoisier, Paris, 1984.
- [12] Walsh F.C., *A First Course in Electrochemical Engineering*, The Electrochemical Consultancy, Hants, 1993.
- [13] Kyriacou D.K., Jannakoudakis D.A., *Electrocatalysis for Organic Synthesis*, Ch. 2, John Wiley & Sons, 1986, p. 19-44.
- [14] Couper A.M., Pletcher D., Walsh F.C., *Chem. Rev.*, 1990, 90, p. 837.
- [15] Tilak B.V., Sarangapani S., Weinberg N.L., Electrode Materials, Ch. IV dans *Technique of Electroorganic Synthesis, Part III Scale-up and Engineering Aspects*, Edit. Weinberg N.L., Tilak B.V., Wiley-Interscience, N.Y., 1982, p. 195-249.
- [16] Wendt H., Rausch S., Borucinski T., Advances in applied electrocatalysis dans *Advances in Catalysis*, Vol. 40, Edit. Eley D.D., Pines H., Haag W.O., Academic Press, 1994, pp. 87-176.
- [17] Wendt H., *Electrochim. Acta*, 1984, 29, p. 1513.
- [18] Baizer M.M. Edit., *Organic Electrochemistry*, Marcel Dekker Inc., New York, 3e Edit., 1990.
- [19] Tallec A., *Electrochimie Organique, Synthèse et Mécanismes*, Masson, Paris, 1985.
- [20] Steckhan E., Organic syntheses with electrochemically regenerable redox systems dans *Topics in Current Chemistry*, Vol. 42, Edit. Steckhan E., Springer-Verlag, Berlin, 1987, p. 1-69.
- [21] Trasatti S., Lodi G., Properties of conductive transition metal oxides with rutile-type structure, Ch. 7 dans *Electrodes of Conductive Metallic Oxides, Part A*, Edit. Trasatti S., Elsevier, Amsterdam, 1980, p. 301-358.
- [22] Beck F., Schultz H., *J. Appl. Electrochem.*, 1987, 17, p. 914.
- [23] Swann S.Jr., Alkire R., *Bibliography of Electro-organic Synthesis, 1801-1975*, The Electrochemical Society Inc., New Jersey, 1980.
- [24] Trasatti S., Transition metal oxides: versatile materials for electrocatalysis dans *The Electrochemistry of Novel Materials*, Edit., Lipkowski J., Ross P.N., VCH, Weinheim, 1994, p. 207-295.
- [25] Childs W.V., The Phillips electrochemical fluorination process, Ch. 7 dans *Technique of Electroorganic Synthesis, Part III, Scale-up and Engineering Aspects*, Edit. Weinberg N.L., Tilak B.V., Wiley-Interscience, N.Y., 1982, p. 341-384.
- [26] Belhadj Tahar N., Savall A., *J. Appl. Electrochem.*, sous presse.
- [27] Belhadj Tahar N., Savall A., *J. New Materials Electrochem. Systems*, acceptée pour publication, 1998.
- [28] Beck T., Alkire R., Weinberg N.L., Ruggeri R., Stadtherr M., Electrochemical engineering of electroorganic processes: illustrated by an energy assessment of some large-tonnage process chemicals, Chapitre 9 dans *Technique of Electroorganic Synthesis, Part III*, Edit. Weinberg N.L., Tilak B.V., John Wiley, 1982, p. 423-490.
- [29] Samdani G., Gilges K., *Chem Ing.* 1991, May, p. 37.
- [30] Comminellis Ch., *Electrochim. Acta*, 1994, 39, p. 1857.
- [31] Gandini D., Comminellis Ch., Belhadj Tahar N., Savall A., voir Ch. coordonnateur Thomalla M., *L'Actualité Chimique*, 1998, 10.
- [32] Kinoshita K., *Carbone-Electrochemical and Physicochemical Properties*, Wiley, New York, 1988.
- [33] Trasatti S., *Electrochim. Acta*, 1984, 29, p. 1503.
- [34] Beck F., Schulz H., *Electrochim. Acta*, 1984, 29, p. 1569.
- [35] voir Ch. coordonnateur Moutet J.-C., *L'Actualité Chimique*, 1998, 8-9, p. 63.
- [36] Beck F., *Electrochim. Acta*, 1989, 34, p. 811.
- [37] Schäfer H.-J., Oxidation of organic compounds at the nickel hydroxide electrode dans *Topics in Current Chemistry*, Vol. 142, Edit. Steckhan E., Springer-Verlag, 1987, p. 101-129.
- [38] Mestre M., Fauvarque J.-F., Trévin S., Marzouk H., voir Ch. coordonnateur Marzouk H., *L'Actualité Chimique*, 1998, 10.
- [39] Robertson P.M., Berg P., Reimann H., Schleich K., Seiler P., *J. Electrochem. Soc.*, 1983, 130, 591.
- [40] Vaze A.S., Sawant S.B., Pangarkar V.G., *J. Appl. Electrochem.*, 1997, 27, p. 584.
- [41] Fleischmann M., Korinek K., Pletcher D., *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II*, 1972, p. 1396.
- [42] Cox P., Pletcher D., *J. Appl. Electrochem.*, 1991, 21, p. 11.
- [43] Wermeckes B., Beck F., *Electrochim. Acta*, 1989, 11, p. 1595.
- [44] Lin S.-M., Wen T.-C., *J. Appl. Electrochem.*, 1995, 25, p. 73.
- [45] Noel M., Ravichandran C., Anantharaman P.N., *J. Appl. Electrochem.*, 1995, 25, p. 690.
- [46] Ravichandran C., Joseph Kennady C., Chellammal S., Thangavelu S., Anantharaman P.N., *J. Appl. Electrochem.*, 1991, 21, p. 60.
- [47] Zelenay P., Menon V., Zhang H., Martin C.R., Walker D., Lee J., Bernasconi E., Sogli L., p. 45 dans [8].
- [48] Weinberg N.L., Mazur D., *J. Appl. Electrochem.*, 1991, 21, p. 895.
- [49] Cyr A., Huot P., Belot G., Lessard J., *Electrochim. Acta*, 1990, 35, p. 147.
- [50] Cabot P.L., Centelles M., Segarra L., Casado J., *J. Electrochem. Soc.*, 1997, 144, p. 3749.
- [51] Savall A., Abdelhedi R., Dalbera S., Bouguerra M.L., *Electrochim. Acta*, 1990, 35, p. 1727.
- [52] Savall A., Abdelhedi R., Dalbera S., Bouguerra M.L., *J. Appl. Electrochem.*, 1990, 20, p. 1045.
- [53] Savall A., Organic electrosynthesis on continuously in situ modified electrodes in *Novel Trends in Electroorganic Synthesis*, Edit. S. Torii, Kodansha, Tokyo, 1995, p. 409.
- [54] Savall A., Quesado J., Rignon M., Malafosse J., *J. Appl. Electrochem.*, 1991, 21, p. 805.
- [55] Dapperheld S., Millauer H., The scale up of two organic electrosyntheses; Monochloroacetic acid and hexafluoropropylene oxide, Ch. 5 in *Electrosynthesis, From Laboratory, to Pilot, to production*, Edit. Genders J.D., Pletcher D., The Electrosynthesis Company Inc., 1990, p. 115-129.
- [56] Wetterholm A., Proceed. *Génie des procédés d'électrosynthèse organique*, Perpignan, France, 1985, p. 2-6.
- [57] Goodridge F., Lister K., Plimley R.E. Scott K., *J. Appl. Electrochem.*, 1980, 10, p. 55.
- [58] Taniguchi M., *Recent Advances in Electroorganic Synthesis*, Edit. Torii S., Elsevier, Amsterdam, 1987, p. 433.