

Les nouvelles voies de l'électrochimie

Marc Thomalla (coordonnateur)

Introduction

L'électrochimie en tant que science pluridisciplinaire est susceptible de nouveaux développements dans des domaines très divers comme l'illustre la variété des méthodes décrites dans ce chapitre. Ces méthodes peuvent correspondre soit à des techniques très originales comme le montrent les exemples d'électrochimie sous ultrasons et d'activation électrochimique, en particulier l'effet NEMCA, soit à des développements nouveaux utilisant des méthodes plus

anciennes (par exemple, les électrosynthèses en milieux hétérogènes). Elles ont toutes comme point commun une augmentation de l'efficacité et/ou de la sélectivité des processus avec diminution des quantités de catalyseurs éventuellement utilisés. De plus, l'électrochimie constitue une méthode de choix pour la dépollution comme le montre le 4^e point traitant spécifiquement de l'électrodépollution. Pour ces différentes raisons, les nouvelles voies décrites entrent dans l'objectif zéro pollution d'une chimie respectueuse de l'environnement.

1. Activation électrochimique

1.1. Activation électrochimique de catalyseurs

Jacques Nicole, Christine Mousty, Christos Comninellis

Introduction

Le traitement des effluents organiques et en particulier les composés organiques volatils (VOC) pose un problème majeur pour notre environnement. Leurs sources de produc-

tion sont autant industrielles que privées, par les gaz d'échappement des véhicules. La combustion totale est encore le moyen le plus utilisé pour régler ce problème de pollution.

L'utilisation de l'électrochimie pour activer des processus de catalyse hétérogène est assez récente [1] et est reliée à l'existence des électrolytes solides. Outre leur utilisation classique comme piles à combustibles, les cellules à électrolyte solide du type :

mélange réactionnel gazeux

électrode de travail

(catalyseur)

ÉLECTROLYTE SOLIDE

contre-électrode

mélange réactionnel gazeux ou gaz auxiliaire

- Belhadj Tahar Noureddine, Laboratoire de Génie Chimique, UMR 5503, Université Paul Sabatier, 118 Route de Narbonne, 31062 Toulouse.
 Cagnet Patrick, Laboratoire de Génie Chimique, UMR 5503 CNRS, ENSIGC, Chemin de la Loge, 31068 Toulouse. Tél. : 05 62 25 23 68. Fax : 05 62 25 23 18. E-mail : patrick.cagnet@ensigc.fr
 Comninellis Christos, École Polytechnique Fédérale de Lausanne - DC - LGRC, 1015-Lausanne (Suisse).
 Delmas Henri, Laboratoire de Génie Chimique, UMR 5503 CNRS, ENSIGC, Chemin de la Loge, 31068 Toulouse.
 Feasson Christian, INSA, Place Émile Blondel, BP 8, 76131 Mont Saint-Aignan Cedex.
 Gandini Didier, École Polytechnique Fédérale de Lausanne - DC - LGRC, 1015-Lausanne (Suisse).
 Mousty Christine, École Polytechnique Fédérale de Lausanne - DC - LGRC, 1015-Lausanne (Suisse).
 Nedelec Jean-Yves, UMR 28, Électrochimie, Catalyse et Synthèse Organique, CNRS, BP 28, bât. D, 2 rue Henri Dunant, 94320 Thiais Cedex. Tél. : 01 49 78 11 43. Fax : 01 49 78 11 48
 Nicole Jacques, École Polytechnique Fédérale de Lausanne - DC - LGRC, 1015-Lausanne (Suisse).
 Savall André, Laboratoire de Génie Chimique, UMR 5503, Université Paul Sabatier, 118 Route de Narbonne, 31062 Toulouse. Tél. : 05 61 55 61 10 Fax : 05 61 55 61 39; e-mail : savall@ramses.ups-tlse.fr
 Thomalla Marc, Université Claude Bernard, Lyon I, Laboratoire de Chimie Organique 3, UMR 5622, bât. 303, 43 bd, du 11 Novembre 1918, 69622 Villeurbanne cedex. Tél. : 04 72 43 13 33. Fax : 04 72 43 13 23. E-mail : thomalla@cismsun.univ-lyon1.fr
 Wilhelm Anne-Marie, Laboratoire de Génie Chimique, UMR 5503 CNRS, ENSIGC, Chemin de la Loge, 31068 Toulouse.

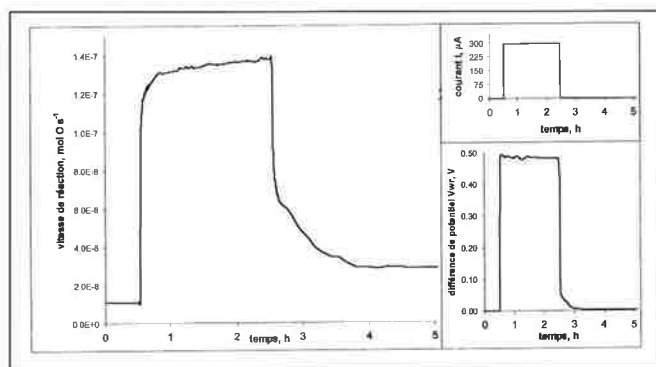


Figure 2 - Vitesse de réaction catalytique et potentiel du catalyseur en réponse à un courant de 300 μA , appliqué pendant 120 minutes, durant l'oxydation de l'éthylène. Température : 380°C, $P_{\text{O}_2}=17,5$ kPa, $P_{\text{C}_2\text{H}_4}=0,15$ kPa.

temps $t = 0$, on applique un courant constant ($I = 300 \mu\text{A}$) entre l'électrode de travail d'oxyde d'iridium et la contre-électrode d'or. De ce fait, des anions O^{2-} migrent de l'électrolyte solide vers le catalyseur à la vitesse de $r_c = I/2F = 1,55 \cdot 10^{-9}$ mol O/s, suivant la loi de Faraday.

La vitesse de réaction catalytique commence alors à augmenter et atteint après environ 100 minutes un palier de $r_c = 1,4 \cdot 10^{-7}$ mol O/s. Cette valeur est 14 fois plus élevée que la valeur initiale r_0 ($\rho = r_c/r_0 = 14$). De plus, l'augmentation de la vitesse catalytique ($\Delta r = r_c - r_0$) est 84 fois plus élevée que la vitesse électrochimique $r_c = I/2F$. Cette dernière est la vitesse électrochimique maximum qui serait obtenue si tous les ions O^{2-} transportés à la surface du catalyseur réagissaient avec C_2H_4 pour former CO_2 et H_2O . Autrement dit, chaque ion O^{2-} atteignant la surface du catalyseur et correspondant à la formation d'espèces O^δ par diffusion de surface provoque l'activation de 84 atomes d'oxygène chimisorbés sur la surface du catalyseur et pouvant réagir avec l'éthylène.

L'efficacité faradique Λ est définie suivant $\Lambda = \Delta r/r_c$ et est de 84 dans le cas présent. Une réaction montre un phénomène NEMCA lorsque $|\Lambda| > 1$, des valeurs de l'ordre de 2 jusqu'à 10^5 ont été mesurées pour diverses réactions catalytiques [2].

Origine de l'effet NEMCA

Des mesures de spectroscopie de surface, telles que l'XPS (spectroscopie des photoélectrons induits par rayons X) et l'UPS (spectroscopie des photoélectrons induits par rayonnement UV), tendent à prouver que l'effet NEMCA est dû au contrôle électrochimique de la migration des ions oxygène de l'électrolyte solide vers la surface active du catalyseur. L'effet NEMCA est un effet catalytique impliquant toute l'interface catalyseur/gaz et pas seulement l'interface triple : métal/électrolyte solide/gaz. L'effet NEMCA est généralement connu comme étant un effet réversible. Cependant, il faut signaler que dans le cas de l'oxyde d'iridium, on observe après réouverture du circuit, une rémanence de l'augmentation de l'activité catalytique [3].

Une relation entre la fonction de travail $e\phi^1$ et l'activation a pu être déduite d'une grande série de mesures *in situ* au

¹ La fonction de travail est définie comme la différence de potentiel que doivent vaincre les électrons de valence les moins liés pour être éjectés hors du solide.

cours de réactions catalytiques électrochimiquement promues [2, 5]. Pour une grande gamme de fonction de travail ($e\phi = 0,2$ à $1,0$ eV), la vitesse de réaction catalytique dépend exponentiellement de la fonction de travail du catalyseur.

La modification de l'activité catalytique serait donc due à la migration des ions O^δ de l'électrolyte solide vers toute la surface du catalyseur exposée aux gaz réactifs. Ces ions sont accompagnés par leur charge de neutralisation dans le métal, ce système peut donc être associé à la formation de dipôles. Une double couche électrochimique est donc formée à la surface active du catalyseur augmentant la fonction de travail $e\phi$ du métal et affectant en conséquence les forces de liaison des espèces réactives et intermédiaires chimisorbées (voir le schéma de la figure 3). La modification des forces de liaison de chimisorption provoque alors des changements notoires dans les vitesses de réactions catalytiques.

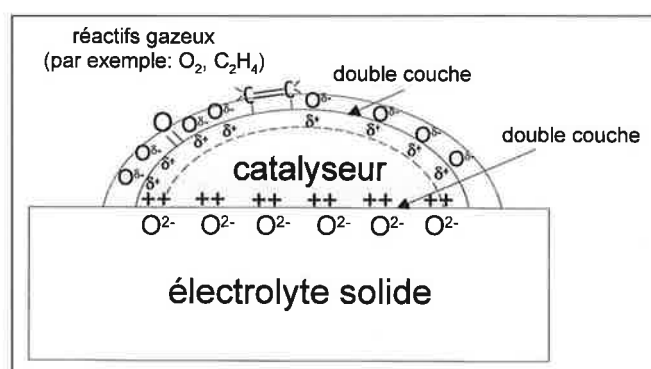


Figure 3 - Représentation schématique d'un catalyseur déposé sur un électrolyte solide conducteur de O^{2-} . Représentation de la double couche électrochimique catalyseur-électrolyte et de la double couche créée par la migration des ions O^δ à l'interface catalyseur-gaz.

En résumé, l'application d'un courant ou d'un potentiel au cours d'une réaction catalytique de type NEMCA conduit à une modification de la différence de potentiel V_{WR} et donc de la fonction de travail moyenne $e\phi$ du catalyseur. Un courant positif fera augmenter $e\phi$ et un courant négatif la fera diminuer. D'un point de vue moléculaire, la variation de $e\phi$ est due à la migration des ions de ou vers la surface externe du catalyseur.

Exemples de systèmes

Dans un cas particulier, une certaine irréversibilité de la promotion électrochimique de catalyseurs a été mise en évidence [3]. Un catalyseur d'oxyde d'iridium qui subit une polarisation importante - plusieurs minutes sous au moins $100 \mu\text{A}$ - voit son activité modifiée de manière permanente après l'arrêt de la polarisation. L'amplitude de ce phénomène est liée à la durée de polarisation. On définit un facteur γ , rapport entre l'activité stationnaire obtenue après la fin d'une polarisation et l'activité initiale du catalyseur. Les valeurs du facteur γ que l'on peut obtenir peuvent aller jusqu'à 3, typiquement pour une polarisation de 120 minutes sous $100 \mu\text{A}$. Une polarisation d'une durée inférieure à 2 minutes ne provoque pas de modification permanente de l'activité. Une suite d'impulsions de polarisations d'une durée inférieure à 2 minutes ne provoque pas non plus d'activation permanente du catalyseur.

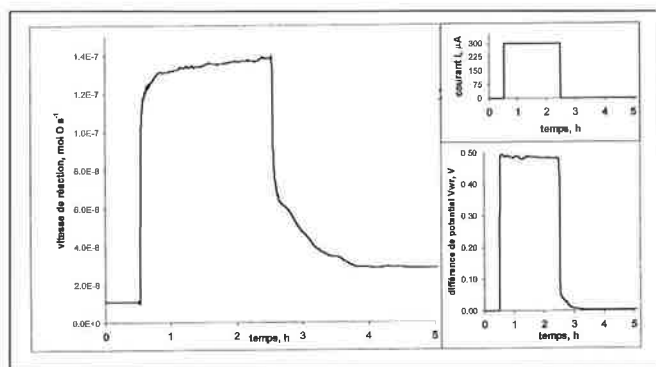


Figure 2 - Vitesse de réaction catalytique et potentiel du catalyseur en réponse à un courant de 300 μA , appliqué pendant 120 minutes, durant l'oxydation de l'éthylène. Température : 380°C, $P_{\text{O}_2}=17,5 \text{ kPa}$, $P_{\text{C}_2\text{H}_4}=0,15 \text{ kPa}$.

temps $t = 0$, on applique un courant constant ($I = 300 \mu\text{A}$) entre l'électrode de travail d'oxyde d'iridium et la contre-électrode d'or. De ce fait, des anions O^{2-} migrent de l'électrolyte solide vers le catalyseur à la vitesse de $r_c = I/2F = 1,55 \cdot 10^{-9} \text{ mol O/s}$, suivant la loi de Faraday.

La vitesse de réaction catalytique commence alors à augmenter et atteint après environ 100 minutes un palier de $r_c = 1,4 \cdot 10^{-7} \text{ mol O/s}$. Cette valeur est 14 fois plus élevée que la valeur initiale r_0 ($\rho = r_c/r_0 = 14$). De plus, l'augmentation de la vitesse catalytique ($\Delta r = r_c - r_0$) est 84 fois plus élevée que la vitesse électrochimique $r_e = I/2F$. Cette dernière est la vitesse électrochimique maximum qui serait obtenue si tous les ions O^{2-} transportés à la surface du catalyseur réagissaient avec C_2H_4 pour former CO_2 et H_2O . Autrement dit, chaque ion O^{2-} atteignant la surface du catalyseur et correspondant à la formation d'espèces O^δ par diffusion de surface provoque l'activation de 84 atomes d'oxygène chimisorbés sur la surface du catalyseur et pouvant réagir avec l'éthylène.

L'efficacité faradique Λ est définie suivant $\Lambda = \Delta r/r_e$ et est de 84 dans le cas présent. Une réaction montre un phénomène NEMCA lorsque $|\Lambda| > 1$, des valeurs de l'ordre de 2 jusqu'à 10^5 ont été mesurées pour diverses réactions catalytiques [2].

Origine de l'effet NEMCA

Des mesures de spectroscopie de surface, telles que l'XPS (spectroscopie des photoélectrons induits par rayons X) et l'UPS (spectroscopie des photoélectrons induits par rayonnement UV), tendent à prouver que l'effet NEMCA est dû au contrôle électrochimique de la migration des ions oxygène de l'électrolyte solide vers la surface active du catalyseur. L'effet NEMCA est un effet catalytique impliquant toute l'interface catalyseur/gaz et pas seulement l'interface triple : métal/électrolyte solide/gaz. L'effet NEMCA est généralement connu comme étant un effet réversible. Cependant, il faut signaler que dans le cas de l'oxyde d'iridium, on observe après réouverture du circuit, une rémanence de l'augmentation de l'activité catalytique [3].

Une relation entre la fonction de travail $e\phi^1$ et l'activation a pu être déduite d'une grande série de mesures *in situ* au

¹ La fonction de travail est définie comme la différence de potentiel que doivent vaincre les électrons de valence les moins liés pour être éjectés hors du solide.

cours de réactions catalytiques électrochimiquement promues [2, 5]. Pour une grande gamme de fonction de travail ($e\phi = 0,2$ à $1,0 \text{ eV}$), la vitesse de réaction catalytique dépend exponentiellement de la fonction de travail du catalyseur.

La modification de l'activité catalytique serait donc due à la migration des ions O^δ de l'électrolyte solide vers toute la surface du catalyseur exposée aux gaz réactifs. Ces ions sont accompagnés par leur charge de neutralisation dans le métal, ce système peut donc être associé à la formation de dipôles. Une double couche électrochimique est donc formée à la surface active du catalyseur augmentant la fonction de travail $e\phi$ du métal et affectant en conséquence les forces de liaison des espèces réactives et intermédiaires chimisorbées (voir le schéma de la figure 3). La modification des forces de liaison de chimisorption provoque alors des changements notoires dans les vitesses de réactions catalytiques.

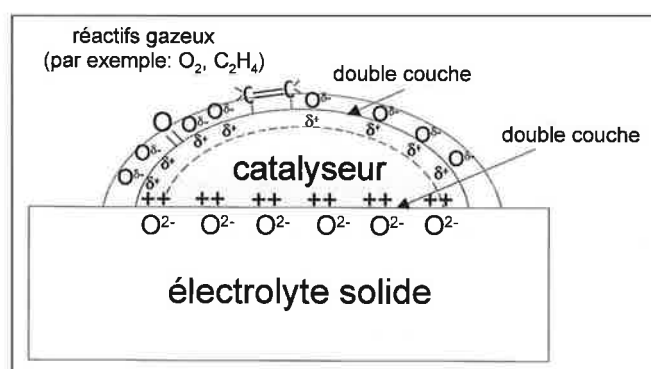


Figure 3 - Représentation schématique d'un catalyseur déposé sur un électrolyte solide conducteur de O^{2-} . Représentation de la double couche électrochimique catalyseur-électrolyte et de la double couche créée par la migration des ions O^δ à l'interface catalyseur-gaz.

En résumé, l'application d'un courant ou d'un potentiel au cours d'une réaction catalytique de type NEMCA conduit à une modification de la différence de potentiel V_{WR} et donc de la fonction de travail moyenne $e\phi$ du catalyseur. Un courant positif fera augmenter $e\phi$ et un courant négatif la fera diminuer. D'un point de vue moléculaire, la variation de $e\phi$ est due à la migration des ions de ou vers la surface externe du catalyseur.

Exemples de systèmes

Dans un cas particulier, une certaine irréversibilité de la promotion électrochimique de catalyseurs a été mise en évidence [3]. Un catalyseur d'oxyde d'iridium qui subit une polarisation importante - plusieurs minutes sous au moins $100 \mu\text{A}$ - voit son activité modifiée de manière permanente après l'arrêt de la polarisation. L'amplitude de ce phénomène est liée à la durée de polarisation. On définit un facteur γ , rapport entre l'activité stationnaire obtenue après la fin d'une polarisation et l'activité initiale du catalyseur. Les valeurs du facteur γ que l'on peut obtenir peuvent aller jusqu'à 3, typiquement pour une polarisation de 120 minutes sous $100 \mu\text{A}$. Une polarisation d'une durée inférieure à 2 minutes ne provoque pas de modification permanente de l'activité. Une suite d'impulsions de polarisations d'une durée inférieure à 2 minutes ne provoque pas non plus d'activation permanente du catalyseur.

La migration des ions O^- sur la surface du catalyseur provoque une lente augmentation de la vitesse de réaction. C'est la modification de la nature du catalyseur par la réaction des ions O^- avec IrO_2 pour former un oxyde supérieur $IrO_{2+\delta}$, phénomène lent, qui est responsable de l'activation permanente du catalyseur, la vitesse de réaction étant plus grande sur $IrO_{2+\delta}$ que sur IrO_2 .

L'effet NEMCA a également été mis en évidence en solution aqueuse à température ambiante, en particulier lors de réactions de décomposition d'aldéhyde avec formation d'hydrogène en solution alcaline [7].

Conclusion

L'effet NEMCA induit une nouvelle chimie des surfaces qui reste à explorer. La promotion électrochimique des réactions catalytiques hétérogènes est sans doute une application prometteuse de l'électrochimie. La modification de la sélectivité des réactions chimiques industrielles ou le traitement des effluents gazeux organiques en sont deux exemples.

1.2. Accès à des métaux activés par voie électrochimique

1.2.1. Principes et applications utilisant le zinc

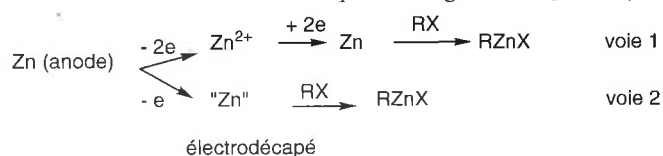
Jean-Yves Nedelec

Principes

Deux grandes approches peuvent être considérées, illustrées ci-après dans le cas du zinc.

1) Des ions métalliques, éventuellement issus de l'oxydation anodique d'un métal massif, sont réduits à la cathode pour donner un métal divisé très réactif (voie 1). Ceci peut être fait en présence du substrat organique, RX (généralement un halogénure), si RX est réduit plus difficilement que les ions métalliques; dans le cas contraire on envisagera une procédure en deux temps : formation du métal actif à la cathode, puis introduction des réactifs.

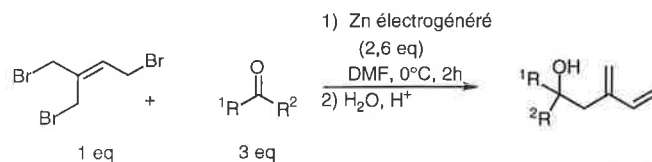
2) Le décapage anodique d'un métal massif (sous forme de barreau, plaque...) produit une surface métallique très réactive vis-à-vis des composés organiques (voie 2) (voir aussi l'activation électrochimique du magnésium, § 1.2.2.).



Remarque : ces deux processus peuvent intervenir simultanément au cours d'une électrolyse en cellule non divisée et mettant en jeu l'utilisation d'une anode consommable.

Applications

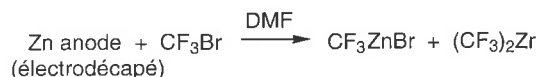
1) Utilisation de **zinc électrogénéré** : isoprénylation de dérivés carbonylés [8]



Le zinc actif est obtenu par électrolyse à courant constant dans une cellule non divisée, dans le DMF avec Zn/Pt comme anode/cathode. Les réactifs sont ensuite ajoutés et la réaction se déroule sans électricité.

2) Utilisation de l'électrodécapé :

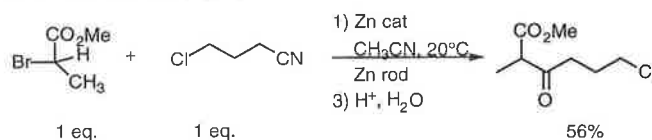
Les zinciques trifluorométhylés peuvent être préparés par électrolyse de CF_3Br dans le DMF avec une anode de zinc et une cathode d'acier inoxydable dans une cellule non divisée [9]. Les rendements faradiques sont supérieurs à 100 %, et ils sont d'autant plus élevés que l'intensité du courant est faible. Il a été montré que la réaction a lieu essentiellement à l'anode.



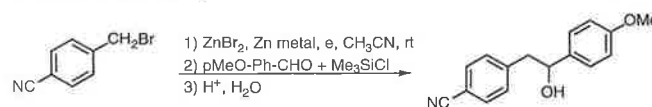
3) Combinaison des deux méthodes :

Il peut être avantageux de commencer une réaction par la réduction d'une petite quantité de Zn(II) en présence d'une anode de zinc puis d'ajouter l'halogénure et éventuellement un électrophile et de permettre à la réaction d'évoluer

- soit *sans électricité* (halogénures très réactifs comme α -bromoesters ou bromures allyliques et dont les zinciques sont très réactifs) [10].



- soit *en maintenant une faible intensité* (cas des bromures benzyliques dont par ailleurs les zinciques sont peu réactifs et nécessitent Me_3SiCl dans le couplage avec les aldéhydes) [11].



1.2.2. Activation électrochimique du magnésium

Christian Feasson

L'application de la technique d'électrosynthèse à anode sacrificielle de magnésium à la réduction d'espèces très réactives constitue une approche originale, mettant en jeu le phénomène d'activation électrochimique du magnésium (fig. 4). En effet, dans ce cas, le métal de l'anode électrodécapée devient suffisamment réducteur (malgré le fonctionnement anodique de l'électrode) pour donner naissance à une réduction chimique simultanée à la réduction électrochimique se produisant à la cathode [14].

C'est le cas de substrats phosphorés α -halogénés pour lesquels l'électrosynthèse constitue une voie d'accès simple

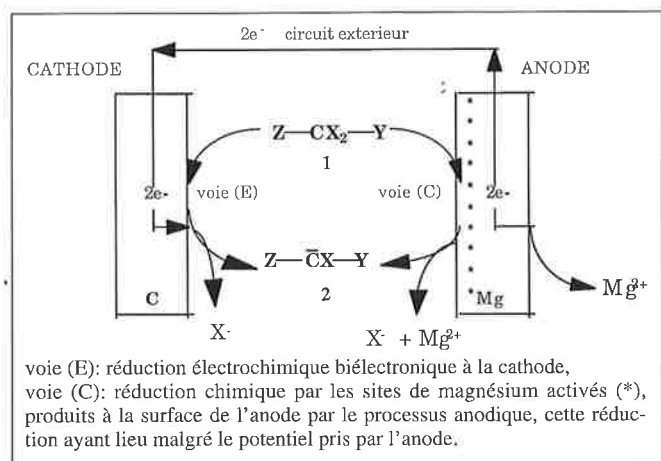


Figure 4.

et efficace aux carbanions α -phosphorés par réduction de liaisons carbone-halogène [12-14].

Ce phénomène d'activation électrochimique, observable dans divers solvants (DMF, CH_3CN , DMac, CH_2Cl_2), n'est observé que dans le cas d'une anode soluble de magnésium. Il se traduit par une diminution très importante de la durée de l'électrosynthèse correspondant à une quantité d'électricité mise en jeu nettement inférieure à celle d'un processus biélectronique. D'autre part, la consommation globale de 1 mole de magnésium par mole de substrat initial ainsi que l'autorégulation de la température (voisine de 35 °C) au

cours de l'électrosynthèse (due non seulement à l'effet Joule correspondant à l'intensité imposée et à la résistivité de la solution, mais aussi à l'exothermicité de la voie C) indiquent que la réduction chimique procède selon une réaction de type Grignard.

L'application de la technique à l'électrosynthèse « one-pot » se révèle très efficace pour obtenir de nombreuses molécules fonctionnalisées (fig. 5) [12-17].

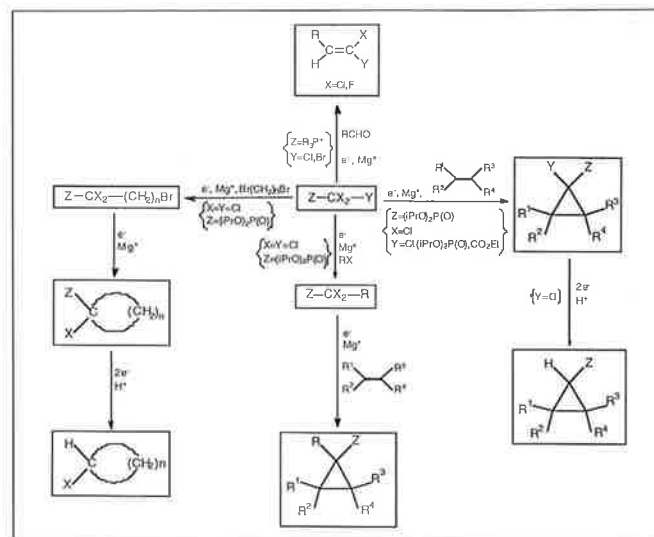


Figure 5.

2. Électrosynthèses en milieux aqueux hétérogènes

Marc Thomalla

Introduction

La faible solubilité dans l'eau de nombreux composés organiques conduit souvent à effectuer les électrolyses en milieu organique (alcools, acétonitrile, etc.) ou hydroorganique. Cependant, l'utilisation d'électrolytes aqueux peut s'avérer nécessaire pour des raisons techniques : coût, toxicité, faible conductivité, etc. ou pour accroître la sélectivité et le rendement des réactions. Dans ce cas, lorsque les substrats sont peu solubles dans l'eau, les électrosynthèses sont réalisées en milieux macroscopiquement (émulsions) ou microscopiquement (micelles, microémulsions) hétérogènes.

Dans les émulsions, systèmes biphasiques instables, la phase organique dispersée dans un électrolyte aqueux (assurant l'essentiel de la conductivité) correspond, soit au substrat (s'il est liquide), soit à un solvant non miscible à l'eau dans lequel le composé à transformer est solubilisé (fig. 6). L'utilisation d'émulsions en électrochimie organique est ancienne et a fait l'objet d'importants développements exposés dans de nombreuses publications et mises au point [18,

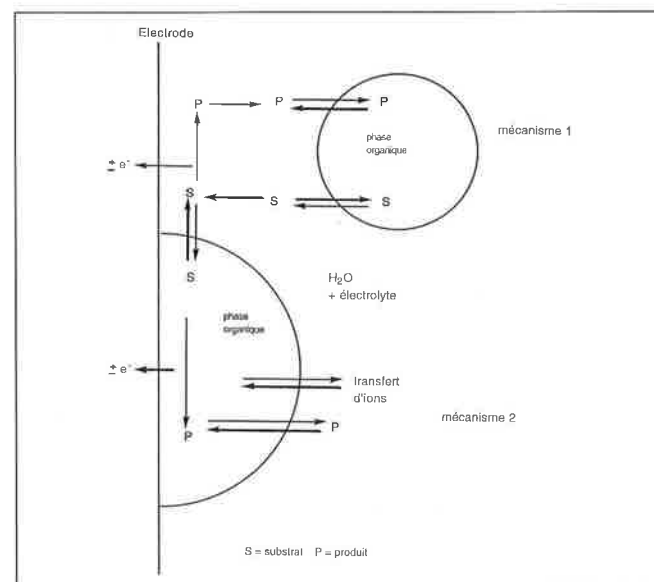


Figure 6 - Mécanismes d'oxydation ou de réduction directe en milieu émulsionné.