

# l'actualité chimique

Mensuel - Février-Mars 2009 - N° 327-328

## Électrochimie

**&**  
Art  
Environnement  
Thérapeutique et Santé  
Nanosciences et Matériaux



Édité par la Société Chimique de France



**solartron**  
*analytical*

 **Princeton  
Applied  
Research**

# A votre service!

The two most respected names in the world of instrumentation and software for electrochemical research and materials characterization are now directly established here, in France. 

**With over 100 years' combined experience, world leaders Solartron and PAR's strengths include industry standard:**

- single and multi-channels potentiostats/galvanostats
- impedance analyzers and frequency response analyzers for electrochemical impedance spectroscopy (EIS)
- renowned ZPlot, CorrWare, PowerSUITE and VersaStudio electrochemical software
- scanning electrochemical workstations (SECM, SVP, SKP, LEIS, SDS techniques)

Battery and fuel cell research

Corrosion and coatings

Sensor development

Dielectric and materials analysis

Research electrochemistry

Biomedical research

Plating

Microelectrodes and nanotechnology



Princeton Applied Research and Solartron Analytical ...brands of AMETEK® Advanced Measurement Technology

 **AMETEK Precision Instruments France**

Rond Point de l'Épine des Champs  
Buroplus - Bât. D  
78990 Elancourt, France

Tel : +33 (0)1 30 68 89 10  
Fax : +33 (0)1 30 68 89 99

E-mail : [info.princetonappliedresearch@ametek.fr](mailto:info.princetonappliedresearch@ametek.fr)  
E-mail : [info.solartronanalytical@ametek.fr](mailto:info.solartronanalytical@ametek.fr)



### RÉDACTION

Rédacteur en chef : Paul Rigny

Rédactrice en chef adjointe :

Séverine Bléneau-Serdel

Secrétaire de rédaction : Roselyne Messal

Chef de rubrique, Collection « L'Actualité Chimique - Livres » : Minh-Thu Dinh-Audouin

Webmestre : Jérémie Meyer de Ville

http://www.etage-13.com

### Comité des rubriques :

Recherche et développement : Paul Rigny, Industrie : Gilbert Schorsch, Enseignement et formation : Michel Boyer et Katia Fajerweg, TP : Xavier Bataille et Nicolas Cheymol, Histoire de la chimie : Marika Blondel-Mégrelis, Comment ça marche ? : Véronique Nardello-Rataj, Chimie des aliments et du goût : Hervé This, À propos de : Bernard Sillion, En bref : Séverine Bléneau-Serdel, Roselyne Messal, Actualités de la SCF et Agenda : Roselyne Messal, Livres et médias : Yves Dubosc

### Comité de rédaction :

P. Arpino, H. Belhadj-Tahar, J. Belloni, E. Bordes-Richard, J. Buendia, N. Capron-Joubert, C. Cartier dit Moulin, C. Cordella, J.-C. Daniel, R.-E. Eastes, E. Florentin, J.-P. Foulon, J. Fournier, F. Lafuma, J.-F. Lambert, V. Lucas, N. Moreau, A. Ouail, P. Pichat, A. Picot, M. Poite, M. Quarton, F. Rocquet, E. Soulié, H. Toulhoat, M. Verdagner, P. Vermeulin, D. von Euw

Partenariat : CNRS, Fondation Internationale de la Maison de la Chimie

Publication analysée ou indexée par :

Chemical Abstracts, base de données PASCAL

### ÉDITION

Société Chimique de France

250 rue Saint-Jacques, 75005 Paris

Tél. : 01 40 46 71 64 - Fax : 01 40 46 71 61

redaction@lactualitechimique.org

http://www.lactualitechimique.org

Directeur de la publication : Olivier Homolle,

président de la Société Chimique de France

Imprimerie : SPEI, BP 26, 54425 Pulnoy

Maquette articles : e-Press, Casablanca Technopark, Route de Nouaceur, Casablanca (Maroc)

Maquette hors articles : Mag Design

http://www.magdesign.info

ISSN 0151 9093

### PUBLICITÉ

EDIF, Le Clemenceau, 102 avenue Georges

Clemenceau, 94700 Maisons-Alfort

Tél. : 01 43 53 64 00 - Fax : 01 43 53 48 00

edition@edif.fr, http://www.edif.fr

Index des annonceurs : p. 2

© SCF 2009 - Tous droits réservés

Dépôt légal : février 2009

Toute représentation ou reproduction, intégrale ou partielle, fait sans le consentement de l'auteur, ou des ayants droits, ou ayant cause, est illicite (loi du 11 mars 1957, alinéa 1er de l'article 40). Cette représentation ou reproduction, par quelque procédé que ce soit, constituerait une contrefaçon sanctionnée par les articles 425 et suivants du Code pénal. La loi du 11 mars 1957 n'autorise, aux termes des alinéas 2 et 3 de l'article 41, que les copies et les reproductions strictement réservées à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective d'une part, et, d'autre part, que les analyses et les courtes citations dans un but d'exemple et d'illustration.

### TARIFS 2009 - L'ACTUALITÉ CHIMIQUE

(11 numéros par an)

Particuliers : France 95 € - Étranger 100 €

Institutions : France 195 € - Étranger 205 €

Lycées : France 110 € - Étranger 130 €

Membres de la SCF (hors membres associés) :

abonnement inclus dans la cotisation

Abonnement : SCF, Nadine Colliot

250 rue Saint-Jacques, 75005 Paris

Tél. : 01 40 46 71 66 - Fax : 01 40 46 71 61

adhesion@sfc.fr

Prix de vente au numéro : 32 € (port inclus)



## Relations universités-entreprises : une schizophrénie

Un reproche récurrent aux modifications en cours du système français de recherche (SFRES avec l'enseignement supérieur, SFRI avec l'innovation) mis en avant par leurs opposants est qu'elles veulent favoriser « l'utilisation des deniers publics pour le bénéfice du privé. » Les anciens slogans « On veut mettre la recherche française au service du capital ! » ne sont pas loin. On peut être médusé de la persistance de telles résistances aux encouragements aux collaborations universités entreprises, qu'on avait pu croire bien estompées.

Le « Pacte pour la recherche » d'avril 2006 a institué plusieurs mécanismes de collaboration recherche-entreprise, les « pôles de compétitivité », les « instituts Carnot » par exemple. Trop jeunes probablement pour faire l'objet d'une évaluation encore convaincante sur résultats, ces dispositifs – les multiples réunions ou colloques d'information qu'ils organisent le montrent – sont le siège d'activités intenses de recherches coordonnées ou partenariales. Le côté « schizophrène » est que les laboratoires du monde académique (universités et/ou CNRS) y jouent un rôle tout à fait important, parfois majeur : dans les établissements mêmes d'où émanent tant de critiques sur les attendus de la politique de valorisation de la recherche sont situés des laboratoires qui jouent ce jeu avec énergie et compétence.

Au Royaume-Uni, l'on pose que « l'objectif de la science est d'apporter à la société de la prospérité, du bien-être et de la justice sociale » ; en Allemagne, on appelle des partenariats « *associer la science et l'économie* » ; inutile de citer les États-Unis ou le Japon sous ce rapport. La crise économique actuelle appelle partout le développement de la recherche « *pour faire repartir l'économie et créer des emplois* ». Pourquoi en France devrait-on rejeter par principe l'objectif qu'un système de recherche et d'innovation veuille rapprocher recherche publique et entreprise, comme si on n'arrivait pas à démodorer d'une idéologie qui date des générations où la recherche n'était qu'une activité anecdotique dans le pays (combien d'enseignants-chercheurs en France dans les années 60 ?) ?

Malheureusement, on peut trouver à cette attitude au moins deux raisons. L'une, irritante mais superflue, est la présentation provocante de certains discours officiels ; d'autres ont braqué d'autres communautés en attaquant « le mammoth » ou « les diplômés en maternelle ». On bouscule les

chercheurs en traitant le système de recherche « d'infantile et paralysant ; qui gaspille les moyens » (discours de l'Élysée rapporté dans *Les Échos* du 23 janvier 2009). Qu'on argumente le fond ou pas, on comprend mal la psychologie qui sous-tend le choix de ces expressions. Une deuxième raison est plus profonde : c'est la traditionnelle difficulté française du dialogue de l'entreprise avec la recherche en général et le monde académique en particulier. Toutes les analyses chiffrées\* illustrent que la part des entreprises dans la recherche française est exceptionnellement faible et, de plus, largement financée sur fonds publics. Trop radicalement ancré dans notre culture, ce handicap majeur est-il sans solution ?

Le « bousculement » en cours du SFRI, qui crée de nouvelles structures où industriels et chercheurs sont appelés à travailler ensemble, sera-t-il le choc qui rétablira l'harmonie ? On peut évidemment fortement en douter, car la contestation se porte en ce début de février (au moins jusqu'à la nomination, le 9, d'une médiatrice – fera-t-elle miracle ?) sur les statuts d'enseignant-chercheur – ce qui ne simplifie pas le problème. À l'heure actuelle pourtant, jouer le jeu de la loi LRU, votée le 10 août 2007, ressemble à une question de vie ou de mort pour la recherche. Cela serait de nature à apaiser le positionnement des universités par rapport aux acteurs de l'économie. En cas d'échec, on peut craindre de voir jouer la tentation du repliement chacun chez soi dont on sait qu'il est mortel ; culturellement sympathique à beaucoup dans l'université, cette tendance rôde aussi autour des grandes entreprises, parfois prêtes à délocaliser leurs laboratoires, affaiblissant les moyens de la recherche nationale. Saura-t-on éviter ce naufrage ?

*L'Actualité Chimique* présente ici un numéro spécial sur l'électrochimie, coordonné par Fethi Bedioui, que nous sommes heureux de remercier. Bien équilibré entre la présentation d'études de recherches fondamentales et celle de travaux qui nous changent la vie aujourd'hui (les piles au lithium...) ou qui nous la changeront demain (la voiture électrique...), ce numéro fait ressortir que la chimie bénéficie (et depuis toujours) d'une situation privilégiée sur les relations entre recherches fondamentales ou appliquées.

Paul Rigny  
Rédacteur en chef

\*Voir par exemple *FutuRIS 2008, La Recherche et l'Innovation en France*, J. Lesourne, D. Randet, Éditions Odile Jacob, 2008.

## Éditorial

1

Relations universités-entreprises : une schizophrénie, par **P. Rigny**

1

## À propos de

4

Quelle recherche pour accompagner la mise en œuvre de REACH ?, par **B. de Guillebon, E. Lemazurier** et **B. Sillion**

4

## Industrie

8

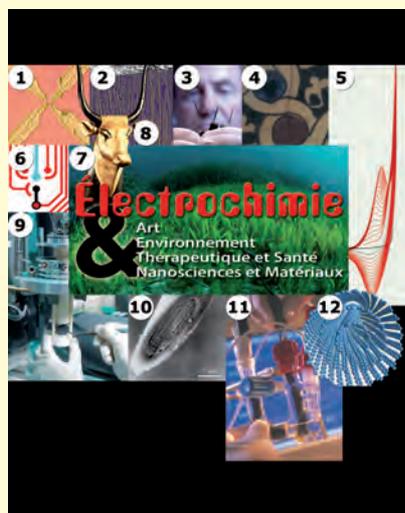
« Spécialités Chimiques » : le modèle qui se dégonfle, par **G. Schorsch**

8

## Électrochimie

### & Art, Environnement, Thérapeutique et Santé, Nanosciences et Matériaux

Coordinateur : Fethi Bedioui



#### Couverture :

1. Transistor moléculaire hybride (UPR 8011/CEMES Toulouse).  
© CNRS Photothèque/Thierry Ondarçuhu.
2. Nanofils de palladium détecteurs d'hydrogène (UMR 5072/LAMMI Montpellier).  
© CNRS Photothèque/Frédéric Favier, Erich Walter, Reg Penner.
3. Capteurs électrochimiques et électrodes de stimulation (UMR 6216/Institut de biologie du développement de Marseille). © CNRS Photothèque/Emmanuel Perrin.
4. Céramique islamique (détail) à décor bleu, noir et rouge (UMR 7075/LADIR Thiais).  
© CNRS Photothèque/Laurence Médard.
5. Voltammogrammes (F. Bedioui).
6. Réseau d'électrodes (F. Bedioui).
7. Étude de l'extension des prairies de l'algue *Caulerpa taxifolia* sur les fonds marins méditerranéens (UMR 6540/UMS 2196, Marseille). © CNRS Photothèque/Roland Graille.
8. Tombe de Toutânkhamon, tête d'une déesse vache, musée de Louqsor (UPR 1002, Karnak).  
© CNRS Photothèque/Antoine Chene.
9. Banc de test de cellules de piles à combustible tout solide (UPR 9048/ICMCB Pessac).  
© CNRS Photothèque/François Jannin.
10. Vue en microscopie électronique de la pointe d'une ultramicroélectrode à fibre de carbone (UMR 8640/Pasteur, Paris). © CNRS Photothèque/Christian Amatore.
11. Production d'hydrogène électrocatalysé par des complexes de cobalt (UMR 5047/CBRBC, Grenoble). © CNRS Photothèque/Emmanuel Perrin.
12. Schéma de la structure de tubes de carbone multifeuillets (UMR 104/LEM Châtillon-sous-Bagneux).  
© CNRS Photothèque/Annick Loiseau.

## En bref

120

## Livres et médias

124

## Agenda

128

### Index des annonceurs

Ametek	2 <sup>e</sup> de couv., p. 3	EDIF	p. 50
Bio-Logic	p. 113	EDP Sciences	p. 97
CNRS Formation Entreprises	p. 74	IJ Cambria Scientific Ltd	p. 80
Cognis	p. 32	UdPPC	4 <sup>e</sup> de couv.
		UPMC	p. 123

Régie publicitaire : EDIF, Le Clemenceau, 102 avenue Georges Clemenceau, 94700 Maisons-Alfort  
Tél. : 01 43 53 64 00 – Fax : 01 43 53 48 00 – [edition@edif.fr](mailto:edition@edif.fr) – <http://www.edif.fr>

## Électrochimie

& Art, Environnement, Thérapeutique et Santé, Nanosciences et Matériaux

9-119

### Introduction

9

L'électrochimie : le bel exemple d'une pluridisciplinarité d'actualité, par **F. Bedioui**

9

L'évolution de l'électrochimie : de la pile de Volta aux nanotechnologies, par **B. Trémillon**

10

### Électrochimie & Art

(coordinateur : André Savall)

27

Les techniques électrochimiques au service du patrimoine, par **V. Costa** et **L. Robbiola**

27

Les techniques électrochimiques en conservation-restauration : du transfert de compétence au développement de nouveaux procédés, par **C. Degrigny**

33

Lutter contre la corrosion : protection par des composés triazoles de bronzes modernes et anciens recouverts de patine, par **K. Rahmouni** et **H. Takenouti**

38

L'électrochimie pour la décoration et la création artistique : coloration de l'aluminium en architecture et en aluchromie, par **L. Arurault**

45

### Électrochimie & Environnement

(coordinateur : Jean-François Fauvarque)

51

L'électrochimie analytique au service de l'environnement : microcapteurs électrochimiques pour le suivi *in situ* des contaminants, par **N. Jaffrezic-Renault**

52

Le stockage de l'énergie des systèmes photovoltaïques, par **F. Mattera**

56

L'électrodialyse et ses nombreuses applications, par **F. Lutin**

59

La pile à combustible en questions, par **T. Priem**

63

### Électrochimie & Thérapeutique et Santé

(coordinateur : Fethi Bedioui)

68

Électrotransfert : concept et historique. Exemples d'application en thérapie génique, par **A. Burgain**, **D. Scherman** et **P. Bigey**

68

Déstabilisations électriques des membranes biologiques : aspects théoriques, développements expérimentaux et perspectives pratiques, par **J. Teissié**

75

Ionophorèse et électroporation : administration cutanée de médicaments et d'ADN, par **V. Préat**,

**G. Vandermeulen**, **L. Daugimont** et **V. Wascotte**

81

### Électrochimie & Nanosciences et Matériaux

(coordinateur : Gérard Bidan)

85

L'électrochimie et les nanosciences, par **C. Amatore**

86

Stockage électrochimique de l'énergie : l'apport des nanomatériaux, par **P. Simon** et **J.-M. Tarascon**

87

Fonctionnalisation organique de surface par électrogreffage : méthodes et applications, par **P. Allongue**

et **J. Pinson**

98

Le silicium poreux : nouvelles applications de ce matériau aux propriétés remarquables, par **B. Gauthier-Manuel**

104

La microscopie électronique à balayage : vers un véritable microscope chimique, par **P. Hapiot**

109

Caténanes et rotaxanes électroactifs : prototypes de machines moléculaires, par **J.-P. Collin** et **J.-P. Sauvage**

114

**ModuLab** the new gold standard  
for electrochemical instrumentation  
delivers ultimate performance for a vast range of applications...

**solartron analytical**

AMETEK Precision Instruments France  
Tel : +33 (0)1 30 68 89 10  
Fax : +33 (0)1 30 68 89 99  
E-mail : info.solartronanalytical@ametek.fr

FUNDAMENTAL RESEARCH  
CORROSION & COATINGS  
MICROELECTRODES  
NANOTECHNOLOGY  
BATTERY / FUEL CELL  
ANALYTICAL

AMETEK®  
www.ametek.fr

Solartron Analytical... a brand of AMETEK® Advanced Measurement Technology



High performance 'Plug & Play' modules	●	●	●	●	●	●	●	●	●
64 MS/s smooth scan - LSV, LSP, CV	●	●	●	●	●	●	●	●	●
Up to 1 MS/s data acquisition - pulse, CV	●	●	●	●	●	●	●	●	●
100 nA current resolution	●	●	●	●	●	●	●	●	●
Up to ±25 A current - scan / pulse	●	●	●	●	●	●	●	●	●
±100 V compliance and polarization	●	●	●	●	●	●	●	●	●
10 μΩ impedance measurement	●	●	●	●	●	●	●	●	●
>100 TΩ impedance measurement	●	●	●	●	●	●	●	●	●
Multiple high-speed EIS techniques	●	●	●	●	●	●	●	●	●

## REACH et la recherche

Depuis 1960, l'Union européenne a cherché à harmoniser les législations portant sur la mise sur le marché des substances chimiques. Une étape importante a été franchie avec la publication du *Livre blanc* le 27 février 2001 qui soulignait le manque de connaissance en ce qui concerne les relations entre les structures chimiques, et leurs effets sur la santé humaine et sur l'environnement. Cette lente évolution a abouti à l'élaboration du règlement REACH applicable directement (ce qui n'est pas le cas des Directives qui doivent être transposées en droit national) dans tous les États européens. Il s'agit là d'un véritable changement de culture pour trois raisons :

- toutes les substances chimiques doivent être déclarées avant commercialisation avec un dossier technique ;
- la preuve de l'innocuité vis-à-vis de l'Homme et de l'environnement incombe à celui qui commercialise et non à la puissance publique ;
- enfin, l'information sur la substance doit circuler tout le long de la chaîne.

L'application du règlement REACH est donc l'affaire de l'industrie ; cependant, des questions se posent à toute la communauté scientifique industrielle et académique, et en particulier il est important de savoir si les outils nécessaires pour combler le manque de connaissance évoqué dans le *Livre blanc* existent ou sont suffisants.

Dès 2005, avant le lancement de REACH le 1<sup>er</sup> juin 2007, le Ministère de l'Écologie (à l'époque le MEED) et le Ministère de l'Industrie (MINEFI) demandaient au CNRS d'entreprendre une expertise scientifique collective intitulée « Substance chimiques : quels enjeux scientifiques dans le contexte de REACH ? ». Le département Environnement et Développement Durable du CNRS (EDD), futur Institut Écologie et Environnement (INEE), dès sa création en janvier 2006, a pris en charge cette demande d'expertise, mis en place un comité de pilotage, et défini une feuille de route pour cette expertise. Un coordinateur scientifique a été nommé par le directeur général du CNRS en mai 2007, une convention fut notifiée le 28 juin 2007. Cette expertise doit, à partir d'un état des lieux, mettre en évidence les besoins en recherche dans les disciplines telles que la physico-chimie analytique, la toxicologie, l'écotoxicologie et l'innovation chimique, en conformité avec la réglementation.

En juillet 2007, l'ANR lançait un appel d'offre pour un Atelier de réflexion prospective « REACH et ses contraintes : nécessité d'une recherche adaptée », dont les thèmes étaient de même nature que ceux de l'expertise demandée au CNRS. L'INERIS fut chargée de conduire cet atelier.

Il est apparu à l'évidence que ces deux projets qui mobilisaient les mêmes compétences, donc les mêmes experts, devaient être conduits en parfaite coopération.

Les premières orientations sont présentées dans cet article, qui résume le colloque tenu au CNRS le 24 septembre 2008.

Le projet doit s'achever par la rédaction des conclusions des groupes de travail à la fin du premier trimestre 2009 et le colloque de restitution de l'expertise est programmé pour septembre 2009.

**Bernard Sillion**

Coordinateur de l'expertise pour le CNRS

## Quelle recherche pour accompagner la mise en œuvre de REACH ?

Benoît de Guillebon, Emmanuel Lemazurier et Bernard Sillion

**Résumé** La mise en œuvre du règlement européen REACH va conduire à des changements profonds dans la manière dont les substances chimiques seront produites et utilisées tout au long de la chaîne d'approvisionnement. Un tel changement doit être soutenu par un effort de recherche important. Cet article rassemble les premières conclusions issues d'un large dialogue entre scientifiques, industriels et services de l'État, organisé par l'Agence Nationale de la Recherche (ANR) et le CNRS.

**Mots-clés** **Règlement REACH, substance chimique, toxicologie, recherche, analyse, innovation.**

**Abstract** **What research to come with the implementation of the REACH European regulation?** Implementation of the REACH European regulation will lead to major changes in the way chemicals substances will be produced and used along the supply chain. Such a change needs to be supported by a strong research effort. This paper gathers the preliminary results of a large dialogue between scientists, industry and Government bodies organized by the French Research Agency (ANR) and the French National Center for Scientific Research (CNRS).

**Keywords** **European regulation REACH, chemical substance, toxicology, research, analysis, innovation.**

## Glossaire

Les mots suivis d'un astérisque\* dans le texte sont définis ci-dessous :

**Afssset** : Agence Française de Sécurité Sanitaire, de l'Environnement et du Travail.

**ANR** : Agence Nationale de la Recherche.

**CMR** : cancérogène, mutagène, reprotoxique.

**CNRS** : Centre National de la Recherche Scientifique.

**ECHA** : European CHemical Agency.

**INERIS** : Institut National de l'Environnement industriel et des Risques.

**MEEDDAT** : Ministère de l'Écologie, de l'Énergie, du Développement Durable et de l'Aménagement du Territoire.

**MINEFI** : Ministère de l'Économie, des Finances et de l'Industrie.

**PBT** : « persistent, bioaccumulative and toxic ».

**QSAR** : relation quantitative structure-activité.

**REACH** : Registration, Evaluation and Authorization of CHemicals.

**UIC** : Union des Industries Chimiques.

**vPvB** : « very persistent, very bioaccumulative ».

Le règlement REACH\* est entré en vigueur le 1<sup>er</sup> juin 2007. Cette réglementation européenne impose un changement majeur dans le processus de mise sur le marché des substances chimiques. Ainsi REACH constitue une réponse à la nécessité de maîtriser les dangers et les risques que les substances chimiques font courir à l'Homme et à l'environnement. C'est après consultation des parties concernées (scientifiques, politiques, industriels, ONG...) que la communauté européenne a élaboré ce document.

Telle qu'elle est conçue, cette réglementation devrait, à terme, avoir un impact positif sur les écosystèmes et la santé humaine. Néanmoins, sa mise en œuvre représente une révolution pour un nombre non négligeable d'acteurs, en particulier les industriels. Pour transformer ce qui est perçu comme une contrainte en une opportunité, il est indispensable que les acteurs bénéficient d'un accompagnement fort, de la part notamment du monde de la recherche.

Conscient de ces besoins, l'État, à travers l'ANR\* et le CNRS\*, a lancé une vaste réflexion sur la meilleure affectation de ses moyens de financement de la recherche en vue de l'application de la réglementation REACH.

C'est ainsi que l'atelier de réflexion prospective PRO-REACH financé par l'ANR et l'expertise collective Chimie portée par le CNRS à la demande du MEEDDAT\* et du MINEFI\* travaillent conjointement depuis le début de l'année 2008 dans l'objectif de déterminer les priorités de la recherche en matière de toxicologie, d'écotoxicologie, de chimie analytique, de chimie, enfin de validation des méthodes et d'acceptabilité économique et sociale.

Cet article rend compte des premiers travaux tels qu'ils ont été restitués lors d'un colloque organisé au siège du CNRS le 24 septembre dernier.

## Le temps de REACH et le temps de la recherche

L'application du règlement REACH a mis en exergue le manque de pertinence des outils actuels dans la mesure où ils ne répondent que partiellement à l'attente des industriels. En effet, les attentes portent en particulier sur des stratégies intégrées de tests et d'aide à la décision indispensables pour le montage du dossier d'enregistrement d'une substance, ou encore, le développement de nouvelles substances.

Or, la mise au point d'un protocole d'évaluation toxicologique ou le changement du procédé de fabrication prend au minimum entre cinq et dix ans. Dès lors, il apparaît que dans les premières années de la mise en œuvre de REACH, les industriels ne pourront compter que sur les outils

d'évaluation dont ils disposent aujourd'hui. En parallèle, s'impose l'idée de l'urgence de mettre au point de nouvelles méthodes d'évaluation (et leur validation) de nouvelles molécules et de nouveaux procédés chimiques.

## La toxicologie et l'écotoxicologie

Dans le mot REACH, il y a le « E » de « Évaluation ». La nécessité s'impose ainsi de parvenir à évaluer l'impact des substances de manière plus complète, plus rapide, tout en limitant au strict minimum l'expérimentation sur animaux. Cette évaluation concerne l'Homme – c'est le domaine de la toxicologie – et la biosphère et les écosystèmes – c'est celui de l'écotoxicologie. Bien que reconnues comme deux disciplines distinctes, elles ont en commun plusieurs questionnements :

- **La réalité de l'exposition** : il reste à définir des modes d'exposition qui soient les plus proches possibles de la réalité. Ainsi, les méthodes d'exposition classiques de la toxicologie (doses fortes et expositions courtes) s'appliquent plus à une situation professionnelle et ne correspondent pas à la réalité de l'exposition des citoyens aux substances dangereuses. Les toxicologues sont aujourd'hui à la recherche d'informations sur les effets à long terme d'une exposition unique ou chronique. Le choix des espèces et de critères pertinents constitue un élément majeur de cette quête.

- **Les niveaux d'investigation du vivant** : même s'ils savent qu'ils ne peuvent se passer complètement de tests *in vivo* (sur l'organisme cible), toxicologues et écotoxicologues s'efforcent de développer des méthodes alternatives leur permettant de recueillir des informations suffisamment pertinentes pour limiter le plus possible les tests sur animaux. Il s'agit soit de tests biologiques en éprouvettes, tests *in vitro*, soit de modélisations à partir de données physico-chimiques et biologiques (QSAR\*), soit d'extrapolations sur la base de données disponibles pour des substances chimiques proches (« read across »).

- **La gestion des données** : la multiplication des tests produit de façon massive des données dont l'exploitation mathématique et informatique fait appel à des algorithmes de plus en plus sophistiqués. Il paraît crucial de faire travailler ensemble expérimentateurs et modélisateurs afin d'optimiser toute la chaîne de traitement de l'information, de la donnée expérimentale brute jusqu'au résultat final sur lequel se fonde la décision. Cette perspective suppose que les toxicologues et les écotoxicologues acquièrent des compétences en matière de statistiques, bio-informatique et de modélisation.

- **Vers une intégration des disciplines** : une collaboration transversale entre les différents acteurs de la chaîne devrait permettre d'optimiser les protocoles d'essais et les volumes d'expérimentations nécessaires pour parvenir à un résultat fiable. De même, il apparaît essentiel de mutualiser les données entre laboratoires publics et privés.

- **Automatisation et transfert** : la mise en œuvre de REACH impose qu'il soit procédé à un grand nombre d'évaluations toxicologiques sur les substances existantes. De plus, les industriels souhaitent, à juste titre, évaluer précocement le risque potentiel lié à toute nouvelle substance avant de lancer le processus de mise sur le marché. Ces contraintes appellent la mise au point de méthodes rapides et fiables de screening toxicologique et écotoxicologique. Les laboratoires de recherche publics auraient tout intérêt à s'inspirer de l'industrie en matière d'automatisation des méthodes et de production de gros volumes de données.

- **Outils prédictifs** : les chercheurs ne peuvent se contenter de répondre aux objectifs immédiats de REACH. Il revient au monde scientifique de savoir anticiper et de reconnaître les

substances susceptibles de poser des problèmes dans le futur. Seule une démarche transversale permettra de développer les outils de prédictivité suffisamment robustes pour une évaluation *a priori* des dangers et des risques que les substances font peser sur l'Homme et/ou son environnement.

## La physico-chimie analytique

La connaissance fine des caractéristiques physico-chimiques et le recours aux méthodes de modélisation (QSAR\*) conduisent à une mesure indirecte de l'impact d'une substance. L'amélioration des méthodes d'analyse physico-chimiques est de ce fait primordiale et plusieurs objectifs doivent être recherchés :

- la mise au point d'outils quantitatifs fiables et rapides,
- l'abaissement des limites de détection dans des milieux complexes,
- la traçabilité des méthodes.

Pour être atteints, ces objectifs exigent que soient améliorés en parallèle les différents maillons de la chaîne d'analyse : prélèvement, séparation, détection finale, traitement des données.

L'analyse des éléments inorganiques (principalement les métaux) a pris du retard sur l'analyse des éléments organiques. L'analyse élémentaire des métaux ne donne aucune information sur la toxicité potentielle d'une substance. Par exemple, selon qu'il est sous forme de trioxyde ou d'arsenobétaïne, l'arsenic présente des propriétés toxiques complètement opposées. Pour accompagner la mise en œuvre de REACH, il est donc indispensable de continuer à développer et généraliser les méthodes d'analyse de spéciation permettant de déterminer la forme chimique d'un élément inorganique.

## L'innovation chimique

En matière d'innovation chimique, la réglementation REACH implique la mise en œuvre, à des échelles de temps variables, de procédures exigeant divers niveaux de compétences de la part du monde scientifique et industriel.

Dans un premier temps, l'industrie doit jusqu'en 2018 enregistrer quelque 30 000 substances, obtenir des autorisations pour certains produits et faire face à des restrictions pour certains autres. On conçoit aisément que pour monter les dossiers et assurer leur suivi, un outil administratif est indispensable. Un tel outil sera mis sur pied sans trop de problèmes à l'intérieur des grands groupes industriels, mais devra sans doute être organisé de manière collective pour les petites sociétés.

Comment peut intervenir l'innovation chimique pour faciliter l'application de REACH ?

La question peut être abordée par domaine industriel ou bien par discipline scientifique. L'industrie se voit à court terme dans l'obligation de satisfaire deux objectifs de REACH qui concernent la santé humaine et la protection de l'environnement.

Pour les risques sur la santé humaine, le premier concerne la nécessité de substituer les produits CMR\*, PBT\* ou vPvB\*. Ces substances, identifiées par les États et l'agence ECHA\*, seront inscrites dans l'annexe XIV du règlement et ne seront utilisées que sous autorisation provisoire. La substitution est une tâche complexe et difficile, d'autant plus qu'elle peut être ponctuelle et limitée. En effet, il peut arriver qu'un nouveau produit de substitution soit utile pour une application, mais inutilisable pour d'autres.

Il revient à des organismes publics et/ou privés (ministères, Affset\*, INERIS\*, UIC\*...) de développer des systèmes d'information réglementaire et technique. La recherche sur les produits de substitution nécessite que soient mis au point les outils prédictifs de la relation entre structure et propriétés. En outre, des interactions fortes entre recherches publique et privée seront un atout majeur et la notion de sécurité sanitaire devra apparaître dans les programmes de recherche.

L'impact sur l'environnement des substances chimiques est une préoccupation majeure face à laquelle la chimie est en mesure d'apporter des solutions. Ne sont pas vraiment concernés les produits utilisés en circuits bien contrôlés dans l'industrie. Les questions portent en revanche sur la grande quantité de produits ménagers, solvants... dont il est difficile de connaître la fin de vie. Pour ces produits majoritaires, l'avenir réside dans la mise au point de formulations écoresponsables.

La substitution concernera des domaines industriels majeurs : celui des matériaux par la nature de certains monomères ou agents de formulation ; celui des peintures, des produits ménagers. Certains utilisateurs en fin de chaîne tels ceux par exemple de la construction aéronautique devront, sans doute, qualifier de nouveaux intermédiaires.

Les disciplines scientifiques seront sollicitées mais avec plus ou moins d'urgence. La physico-chimie analytique qui permet de caractériser et de quantifier les espèces polluantes dans divers milieux et à différentes concentrations étaye tous les travaux de toxicologie et d'écotoxicologie. Elle devra dans un délai rapide s'efforcer de répondre aux demandes des chercheurs dans ces deux domaines. Bien d'autres disciplines interviendront dans la recherche d'une production plus efficace fondée sur des économies d'atomes, d'énergies consommées et une diminution de rejets. L'objectif *in fine* est bien d'obtenir des produits de substitution ou des formulations plus compatibles avec l'environnement.

La chimie de synthèse a les outils pour créer des produits

de manière pérenne, c'est-à-dire selon les principes pour une chimie durable. Elle a recours à des catalyses, des modes

d'activation des réactions (photochimie micro-ondes...), des réactions dans de nouveaux solvants (l'eau, le CO<sub>2</sub>...). Les biotechnologies pour leur part permettent d'accéder à des produits de spécialité et apportent des solutions écologiques face aux problèmes de remédiation des sols. L'intensification des procédés apporte une véritable révolution dans le génie chimique, revenant à « faire plus avec moins » et impliquant la mise en place de l'analyse physico-chimique en ligne. Elle devrait conduire à une réduction de la taille des unités et donc accroître la sûreté des installations. Elle permettra un meilleur contrôle de la mise en œuvre des intermédiaires et une réduction des stockages. Elle devrait ainsi accélérer l'évolution vers une usine plus écologique.

L'écoconception, qui en amont fait appel à des outils de pilotage et à l'étude *in silico* des relations structures/propriétés, mais aussi les méthodes de criblage rapide favoriseront grandement le passage de l'expérimentation de laboratoire à la production industrielle.

L'innovation en chimie constitue un moteur essentiel de l'amélioration des conditions de vie et la mise en œuvre du règlement REACH offre à la chimie une chance exceptionnelle de changer positivement et durablement la perception qu'en a la société.

## La validation des méthodes

Afin de parvenir à une optimisation des essais sur animaux, de nouvelles méthodes issues de la recherche

fondamentale doivent être développées. Parallèlement, ces méthodes devront faire l'objet d'une validation. Il y a là un défi à relever car il ne faudrait pas que le temps de développement d'une méthode soit augmenté du temps de validation. Pour pallier ce risque, la validation doit être anticipée et intégrée à l'étape de développement. Les laboratoires de recherche fondamentale qui mettent au point la méthode ne sont pas équipés pour effectuer, selon les règles, la validation de ces méthodes (non reconnues « bonnes pratiques de laboratoire » par exemple).

Il est proposé que soit créé dans chaque pays de l'Europe un laboratoire national en charge de la validation des méthodes. Un réseau de tels laboratoires à l'échelle européenne serait un outil précieux pour identifier et valider les nouvelles méthodes utilisables pour l'application du règlement REACH.

Le test capable de répondre à lui seul à toutes les questions n'existe pas. Il apparaît pertinent d'élaborer des outils scientifiques pour obtenir des méthodes à la fois sensibles et spécifiques. L'une des possibilités consiste à développer des systèmes de batteries de tests compilant des tests peu spécifiques mais hautement sensibles et inversement, ce qui conduirait à un système globalement sensible et spécifique.

## L'accompagnement social et économique

Comme pour tout changement, des bénéfices et des coûts sont attendus de la mise en œuvre de REACH. L'acceptabilité sociale de ce règlement est étroitement liée à une bonne perception par la société de cette réalité.

L'histoire du XX<sup>e</sup> siècle montre bien que nous avons globalement des difficultés à appréhender de manière juste l'ensemble des coûts. Si nous savons bien mesurer les coûts directs et immédiats, en revanche, nous avons des difficultés à intégrer dans les évaluations financières les externalités, qu'elles soient négatives ou positives. Or, dans le cas de REACH, de nombreuses externalités sont à prendre en compte dans l'évaluation. Nous devons dès lors développer des méthodologies spécifiques pour prendre en compte les bénéfices et risques des substances chimiques. Ces outils méthodologiques s'avèrent en effet indispensables pour la prise de décision et la manière de la faire connaître auprès du public.

Un autre élément de l'acceptabilité sociale concerne l'accent mis par REACH sur la production et la diffusion d'informations le long de toute la chaîne, depuis le producteur de la substance chimique jusqu'à l'utilisateur final. En premier lieu, le producteur devra fournir tous les éléments établissant la preuve de la maîtrise des dangers et des risques de la substance vis-à-vis de l'Homme et de l'environnement (ce qui, rappelons-le, n'était pas une obligation pour les substances « historiques »). Ensuite, le producteur et l'utilisateur ont l'obligation de communiquer sur l'utilisation de la substance, de façon à vérifier que l'utilisation prévue a bien fait l'objet d'une évaluation de risques. Enfin, l'utilisateur final (souvent le consommateur) pourra disposer d'une information beaucoup plus détaillée, avec quelques risques d'une interprétation erronée. Dans un monde régi par le droit de la propriété industrielle (qui fonde le secret industriel), la transparence nouvelle qu'exige REACH devrait profondément bouleverser les relations juridiques entre les différents acteurs de la chaîne de valeur. Une réflexion sur ces nouvelles relations juridiques peut être de nature à faciliter cette difficile transition.

**REACH offre à la chimie une chance exceptionnelle de changer positivement et durablement la perception qu'en a la société.**

REACH signifie un examen strict des molécules, des formulations et articles actuellement commercialisés, avec pour conséquence l'interdiction éventuelle d'employer certaines molécules, parfois largement utilisées. Ces interdictions vont induire des changements de pratiques, voire provoquer des surcoûts qui peuvent avoir un impact non négligeable sur le « niveau de vie ».

REACH constitue une démarche volontaire des Européens. Si, comme cela est probable, les autres pays emboîtent le pas à l'Europe avec du retard, existe le risque, dans la phase de transition, d'une distorsion entre pays au niveau des réglementations sur les substances dangereuses et potentiellement d'une distorsion de concurrence qui serait pénalisante pour les entreprises européennes. Cependant, REACH doit être perçu comme un « label vert » et conférer une image positive et donc un avantage commercial aux produits européens sur les autres marchés.

REACH devrait être à l'origine d'une redistribution des cartes au niveau industriel (disparition de certaines activités, parfois délocalisations...). Certaines régions verront peut-être disparaître des entreprises et des usines qui faisaient leur richesse économique (et parfois aussi leur « pauvreté » environnementale).

Il serait très souhaitable de créer une sorte d'observatoire économique dont la mission serait d'analyser les impacts bénéfiques et négatifs de la mise en œuvre de REACH. L'analyse apporterait des éléments concrets pour la mise en place de mesures économiques d'accompagnement aux niveaux régional et national. Cet observatoire s'intéresserait aussi bien aux modifications structurelles de l'industrie chimique qu'à l'impact sur l'ensemble des utilisateurs.

Enfin, comme dans toute question scientifique, l'évaluation des substances chimiques est associée à une complexité difficilement appréhendée par le grand public. REACH pose à nouveau le problème de l'expertise et du dialogue entre les scientifiques et la société sur des sujets complexes et en évolution.

## Remerciements

Les auteurs remercient tous les participants aux groupes de travail de l'action de réflexion prospective PRO-REACH lancée par l'ANR et de l'expertise collective Chimie lancée par le CNRS. La plupart des idées exposées dans cet article s'appuient sur les réflexions des groupes de travail et de la journée de restitution du 24 septembre 2008.



B. de Guillebon



E. Lemazurier



B. Sillion

**Benoît de Guillebon** est directeur de APESA<sup>1</sup>.

**Emmanuel Lemazurier** est chef de projets au sein de la Direction scientifique à l'INERIS<sup>2</sup>. **Bernard Sillion** a été directeur de recherche à l'IFP, puis directeur du Laboratoire des matériaux organiques du CNRS à Solaize, président du Groupe Français des Polymères, vice-président de la SFC et rédacteur en chef de *L'Actualité Chimique*.<sup>3</sup>

<sup>1</sup> APESA - Centre Technologique en Environnement 2008 - HélioParc  
2 avenue Pierre Angot, 64053 Pau Cedex 09

<sup>2</sup> INERIS, Parc Technologique Alata BP2, 60550 Verneuil en Halatte  
Courriel : emmanuel.lemazurier@ineris.fr

<sup>3</sup> Courriel : b.sillion@sca.cnrs.fr

# « Spécialités Chimiques » : le modèle qui se dégonfle

Gilbert Schorsch

## Industrie chimique : vers une nouvelle phase de concentration

Au cours du dernier semestre 2008, la crise financière a complètement éclipsé l'annonce d'une nouvelle phase de concentration dans l'industrie chimique.

Dow Chemicals a pris l'initiative le 10 juillet en manifestant son intention de racheter Rohm & Haas. Le 15 septembre, c'est BASF qui déclarait son intérêt pour Ciba Spécialités Chimiques. Il n'est pas certain que ces annonces aillent à leur terme. Quoiqu'il arrive, la réputation des « proies » mérite d'examiner causes et conséquences, divergences et similitudes de ces initiatives simultanées.

## Le parcours des « proies »

Ciba Spécialités Chimiques et Rohm & Haas incarnent deux références historiques de l'industrie chimique mondiale. Plus que centenaires, elles ont suivi des itinéraires presque parallèles.

Abréviation de « Chemische Industrie in Basel », Ciba fut fondé en 1884 pour fabriquer la fuchsine, l'un des premiers colorants de synthèse pour textiles. L'initiative jeta les bases de l'industrie suisse de colorants et d'intermédiaires pharmaceutiques. En 1970, Ciba et Geigy – autre entreprise familiale bâloise – fusionnaient. La création en 1995 de Novartis – intégration des sciences de la vie de Ciba-Geigy et de Sandoz – laissa orpheline la branche chimique de Ciba-Geigy. Dès lors, celle-ci courut sous sa propre casaque. Débarrassée successivement de ses matières actives pharmaceutiques puis de ses colorants, l'entreprise se construisit une place de leader dans les « stabilisants » pour matières plastiques. En absorbant le finlandais Raisio – qui avait entre-temps racheté le latex pour papier de Rhodia –, elle se tailla une place de choix dans le couchage du papier et les encres. En 2007, Ciba a réalisé un chiffre d'affaires de 8,2 milliards de dollars.

L'histoire de Rohm & Haas, moins tourmentée, s'avère aussi intéressante. Deux entrepreneurs allemands, prénommés Otto – Röhm le chimiste et Haas le commerçant –, fondèrent en 1907 à Philadelphie un comptoir de vente pour des produits de tannage et des auxiliaires textiles de l'entreprise allemande Röhm. Après l'entrée en guerre des Américains, la filiale américaine dut couper ses liens avec la maison-mère. Depuis 1917, l'entreprise poursuivit seule, sous casaque américaine, sa course, jalonnée de réussites industrielles incontestables, dans la chimie des acrylates – le Plexiglass® et les émulsions à base d'acrylates, les Rodplex® – ou le rachat des activités électroniques de Shipley. À ce jour, Rohm & Haas pèse 15,3 milliards de dollars, soit presque le double de Ciba.

Dès leur origine, les deux sociétés ont bâti leur réputation sur une expertise de développement de « spécialités ». Leurs catalogues actuels se ressemblent, un « copié-collé » approximatif certes, mais reconnaissable. Avec la mondialisation, ils participent, en concurrents, à la même course sur pratiquement les mêmes marchés.

## Les « spécialités » en difficultés : pourquoi ?

Les difficultés financières de Ciba ne constituaient un secret pour personne. L'entreprise suisse était publiquement à la

recherche d'un repreneur. La conclusion des contacts initiaux avec Clariant – la branche chimique orpheline de Sandoz dans Novartis – aurait consommé le mariage d'un aveugle et d'un paralytique. L'offre de BASF était la bienvenue.

La recherche d'un repreneur pour Rohm & Haas a été initiée – directement, et fort discrètement – par la famille Haas elle-même, détentrice du tiers du capital. Bien avant la crise économique, l'horizon paraissait donc bouché aux actionnaires majoritaires. Ils cherchaient visiblement à engranger à temps leurs bénéfices. Parmi trois propositions, celle de Dow Chemicals fut retenue.

Contrairement aux pratiques courantes, les « proies » s'étaient donc offertes. Ces deux événements serviront d'alarme aux autres entreprises de spécialités. Elles devraient provoquer un choc salutaire chez les « stratèges » de l'industrie chimique et saper définitivement la crédibilité des banquiers, déjà bien écornée.

En effet, après la pharmacie, les « spécialités » n'avaient-elles pas été promues comme autre source de « création de valeur » par les analystes financiers ? « Commodités » d'un côté, « spécialités » de l'autre leur offraient le schéma simpliste dont ils avaient besoin pour valoriser au mieux l'industrie chimique. La plupart des dirigeants de cette dernière leur ont emboîté le pas, en se séparant de leurs soi-disant « trésors ».

Quelles raisons invoquer à présent pour expliquer la déconvenue amorcée ? « Innovations de pacotille », qui ne réussissent pas à convaincre les utilisateurs finaux, ou « pléthore d'acteurs », qui s'autodétruisent en bataillant sur les mêmes marchés au lieu de se « spécialiser » réellement ?

Interrogeons-nous aussi sur les motivations profondes des deux repreneurs, BASF et Dow Chemicals, les deux entreprises dominantes de la chimie mondiale – 58 et 42,2 milliards de dollars de chiffre d'affaires respectivement en 2007. En privilégiant, dès avant la crise, la croissance externe au détriment d'une croissance interne, ne reconnaissent-elles pas implicitement les limites de leurs propres innovations, tant dans les nouvelles technologies à venir que dans les « spécialités » ou « produits de performance » de leurs propres catalogues ? Elles sont en train de se retirer d'une partie de leur chimie lourde, au profit de fonds d'investissement, pour s'étoffer dans de véritables « spécialités », pour acheter des parts de marché. Ce glissement progressif ne révèle-t-il pas le futur critère d'organisation de l'industrie chimique : le degré de maturité des produits ? Deux métiers, très différents à présent, se dessinent : les gestionnaires d'un côté, les innovateurs/développeurs de l'autre. La crise accélérera cette tendance. Sera-t-elle salutaire ?

À BASF et Dow de ressortir l'industrie chimique du casino de jeu où les milieux financiers l'avaient poussée, avec les dégâts que l'on connaît, pour en faire à nouveau un véritable outil au service de l'économie réelle.



**Gilbert Schorsch**

est chargé de la rubrique « Industrie » de *L'Actualité Chimique*\*.

\* 250 rue Saint-Jacques, 75005 Paris.  
Courriel : cgschorsch@aol.com

# L'électrochimie : le bel exemple d'une pluridisciplinarité d'actualité

Fethi Bedioui, président du Groupe Electrochimie, coordinateur du numéro

L'électrochimie, qui peut être définie comme *la science des transformations chimiques provoquées par (ou qui provoquent) du courant électrique*, a offert à l'industrie chimique, depuis plus d'un siècle, un grand nombre de procédés irremplaçables. Au-delà de ses domaines classiques d'application (électrosynthèse, préparation de métaux ou non-métaux très réactifs, analyse, production et stockage d'énergie...), sa grande force se trouve dans sa pluridisciplinarité. De ce fait, elle explore continuellement de nouvelles voies d'application, dans des domaines très divers dont nous offrons quelques exemples dans ce numéro spécial. Ces exemples significatifs permettent d'illustrer et d'enrichir les cursus de formation universitaire en physico-chimie ; les thèmes proposés devraient éveiller la curiosité des étudiants. Côté recherche, les thèmes explorés ici sont actuels, en fort développement pour des raisons théoriques (complexité des couplages de phénomènes), pratiques (originalité et diversité des applications...) et socio-économiques.

En France, le Groupe Electrochimie de la Société Chimique de France constitue un des groupements des acteurs majeurs en électrochimie. Il comporte plus de 330 membres et ses activités sont organisées par un Bureau constitué de membres élus par les adhérents et qui ont la charge d'animer des manifestations scientifiques particulières et remarquables autour de l'électrochimie. Pour cela, le Bureau se réunit trois fois par an pour décider de l'organisation d'ateliers d'un ou deux jours par an sur des thèmes couvrant différents domaines de l'électrochimie. La forme de ces ateliers est très souvent structurée autour de six à huit conférences dispensées par des acteurs majeurs de la thématique considérée. Ces ateliers ont pour but d'instaurer des discussions interdisciplinaires entre électrochimistes, chercheurs du domaine considéré et acteurs du développement de la thématique afin de renforcer le réseau de relations entre eux. Au cours des dernières années, le Groupe a ainsi organisé les ateliers « Electrochimie et environnement », « Electrochimie et microélectronique », « Art et électrochimie », « Electrochimie thérapeutique », « Procédés électromembranaires », « Electrochimie dans les nanosciences », « Electrochimie et modélisation » et « Electrochimie et modélisation ». Le Bureau procède également au choix des lauréats des Prix Electrochimie décernés à de jeunes chercheurs à l'occasion des Journées d'électrochimie qui ont lieu tous les deux ans et dont le Bureau fait partie du Comité scientifique. Enfin, le Groupe Electrochimie parraine divers colloques tels que celui sur les impédances qui a lieu annuellement à Paris.

Le Bureau actuel du Groupe a décidé récemment de distinguer quatre des thématiques traitées au cours des ateliers en proposant ce numéro thématique de *L'Actualité Chimique*. Le but de cette opération consiste à présenter quelques domaines d'application significatifs et novateurs de l'électrochimie pour illustrer sa pluridisciplinarité et son puissant engagement actuel dans tous les domaines socio-scientifiques. Notre démarche a consisté à puiser dans les contacts et les programmes des six ateliers et colloques organisés entre 2002 et 2006. Ce volume est composé de quatre grands chapitres : **Electrochimie et art** traite de l'application de l'électrochimie dans les secteurs de la conservation et de la restauration d'objets d'art et d'archéologie qui est devenue aujourd'hui une réalité. En effet, sous l'impulsion de recherches menées dans des

laboratoires publics, privés ou encore grâce au mécénat, le traitement électrolytique d'objets métalliques et même d'objets non conducteurs issus de vestiges sous-marins ont permis la stabilisation d'état de surface d'œuvres d'art uniques, mais aussi des restaurations remarquables ainsi que des restitutions inestimables. Par ailleurs, l'électrochimie utilisée comme outil de traitement de surface connaît aujourd'hui des développements impressionnants en décoration. Des techniques électrochimiques ont ainsi été développées et permettent de produire des objets métalliques décoratifs utilisés dans la vie courante ou bien dans l'industrie du luxe.

**Electrochimie et environnement** met l'accent sur les interactions de plus en plus nombreuses entre l'électrochimie et les sciences dédiées aux études environnementales. Il traite de l'électrochimie analytique au service de l'environnement, la pile à combustible, le stockage de l'électricité photovoltaïque et le traitement électrochimique des sols pollués. Ces textes ne couvrent que partiellement le thème concerné, aussi il est précédé d'un court résumé/présentation des applications de l'électrochimie à la sauvegarde de l'environnement.

**Electrochimie et santé** montre comment l'utilisation d'un signal électrique appliqué sous forme d'impulsions de haut voltage (électroporation perméabilisant les bicouches lipidiques) ou en faible intensité (ionophorèse) offre un potentiel certain pour l'administration de médicaments conventionnels ou d'origine biotechnologique. Ainsi, l'électroporation appliquée après une injection locale d'un plasmide (électrotransfert) augmente l'efficacité de transfection et l'ionophorèse augmente la délivrance transdermique de médicaments, y compris des peptides ou oligonucléotides. Par ailleurs, l'électrochimiothérapie (combinaison d'un traitement systémique ou local par un cytostatique non perméant suivi par des impulsions électriques) élimine localement des tumeurs. L'électrotransfert et l'ionophorèse sont donc une alternative prometteuse pour l'administration de médicaments et de gènes. Ils constituent aussi une application thérapeutique majeure de l'électrochimie.

**Electrochimie et nanosciences** a pour objectif de montrer que l'électrochimie au travers de ses différentes facettes est un outil majeur dans les nanosciences. Elle intervient à plusieurs niveaux, pour modifier, façonner, caractériser et étudier des nanostructures et nano-objets. En retour, les nanosciences offrent un champ très riche d'applications des méthodologies électrochimiques.

Le Bureau du Groupe a demandé au professeur Bernard Trémillon de présenter en prélude aux articles beaucoup plus spécialisés et d'actualité de ce numéro thématique, une histoire succincte de l'édification progressive de la discipline *électrochimie*, à l'intersection entre les deux sciences *électricité* et *chimie*, au cours des deux siècles qui se sont écoulés depuis l'invention de la pile de Volta à la fin du XVIII<sup>e</sup> siècle.



**Fethi Bedioui**

est directeur de recherche au CNRS à l'École Nationale Supérieure de Chimie de Paris\*.

\* Unité de Pharmacologie Chimique et Génétique, UMR CNRS 8151/U Inserm 640/Université Paris Descartes/ENSCP, 11 rue Pierre et Marie Curie, 75231 Paris Cedex 05.  
Courriel : fethi-bedioui@enscp.fr

## L'évolution de l'électrochimie

### De la pile de Volta aux nanotechnologies

Bernard Trémillon

#### Résumé

C'est l'invention, rendue publique en 1800, par Alessandro Volta de la pile portant son nom qui donne naissance à l'électrochimie, dont les premiers pas couvrent sensiblement toute la durée du XIX<sup>e</sup> siècle. Pour la première fois, les scientifiques disposaient en effet d'une source de courant électrique durable permettant de produire des électrolyses, grâce auxquelles des progrès notables dans le domaine de la chimie devinrent possibles. Une étape importante dans la connaissance de cette nouvelle discipline fut franchie en 1833 quand Michael Faraday formula ses célèbres lois quantitatives et introduisit la notion de conduction du courant dans les électrolytes par migration des ions présents dans celui-ci. De nombreuses études sur la conductibilité des solutions d'électrolytes et sur la mobilité des ions furent alors entreprises, tandis que les thermodynamiciens tentaient de relier les forces électromotrices des piles aux quantités de chaleur qu'elles produisent. La fin du siècle vit s'affirmer la notion d'équilibre électrochimique, avec la formulation en 1889 par Walther Nernst de la relation qui porte son nom.

Tout au long de ce siècle, nombreuses furent les applications industrielles de l'électrochimie qui virent le jour. Tout d'abord, de nouveaux dispositifs de pile, plus convenables pour les applications que la pile de Volta, furent inventés et expérimentés : système de l'accumulateur au plomb inventé par le physicien français Gaston Planté en 1859, pile utilisant le système zinc/dioxyde de manganèse proposée en 1866 par l'ingénieur français Georges Leclanché... La galvanoplastie et l'électrometallurgie, notamment le raffinage électrolytique des métaux, sont devenues ensuite des activités industrielles importantes grâce à l'invention de la machine de Gramme en 1869, au moyen de laquelle des courants électriques plus intenses et plus permanents qu'avec les piles ou accumulateurs devinrent disponibles. C'est au cours des années 1880 que furent industrialisés divers procédés électrolytiques, principalement le procédé Hall-Héroult pour l'obtention économique de l'aluminium en 1888.

Le passage au XX<sup>e</sup> siècle marque le début de l'ère de l'électrochimie moderne, avec les développements, théoriques et expérimentaux, de la cinétique électrochimique et l'analyse quantitative des processus aux électrodes, avec la naissance de l'électrochimie analytique qui connut un développement considérable à partir de l'invention de la polarographie par le Tchèque Jaroslav Heyrovsky en 1922, enfin avec l'approfondissement des connaissances sur les propriétés des électrolytes, aussi bien aqueux que non aqueux, organiques qu'inorganiques, sans omettre les sels fondus. Un certain nombre de secteurs spécifiques aux noms variés se sont développés pendant toute la seconde moitié du XX<sup>e</sup> siècle : électrochimie quantique, photoélectrochimie, spectroélectrochimie, spectroscopie d'impédance électrochimique, électrochimie de l'état solide, électrodes à surface modifiée, électrodes à membranes sélectives, etc.

Sur le plan des applications, celles-ci se sont encore diversifiées par rapport à celles du début du siècle, notamment dans le domaine des générateurs électrochimiques et dans celui, relié à la métallurgie, de la lutte contre la corrosion des métaux. En revanche, l'application des procédés électrochimiques dans le domaine de la synthèse organique (électrosynthèse), qui paraissait *a priori* prometteuse dans les années 1960 et 70, s'est avérée plutôt décevante.

#### Mots-clés

**Électrochimie, histoire des sciences, pile de Volta, cinétique électrochimique, polarographie, électrochimie analytique, électrolytes, applications, batteries.**

#### Abstract

**The evolution of electrochemistry: from the Volta cell to nanotechnologies**

This article introduces the history of electrochemistry, since the creation of the Volta cell in the 19<sup>th</sup> century up to recent industrial applications (*complete English abstract is available on the website of the review, in pdf file via the page of this article*).

#### Keywords

**Electrochemistry, history of science, Volta cell, kinetic, polarography, analytical electrochemistry, electrolytes, applications, batteries.**

« **O**n ne connaît pas complètement une science tant qu'on n'en sait pas l'histoire » [1]. C'est pour répondre à cet apophtegme bien connu qu'il m'a été demandé de présenter, en prélude aux articles beaucoup plus spécialisés et d'actualité de ce numéro spécial thématique, une histoire succincte de l'édification

progressive de la discipline *électrochimie*, à l'intersection entre les deux sciences *électricité* et *chimie*, au cours des deux siècles qui se sont écoulés depuis l'invention de la pile de Volta à la fin du XVIII<sup>e</sup> siècle. À partir de cette invention, qui marque la naissance de la discipline, celle-ci s'est développée, tant sur le plan fondamental que sur celui

d'applications variées dont certaines occupent une place de première importance dans la technologie industrielle, comme une science à part entière, tirant néanmoins profit pour sa propre évolution des progrès intervenant dans la connaissance et dans les techniques propres aux deux sciences auxquelles elle est liée [2].

## Les premiers pas de l'électrochimie

### L'invention de la pile de Volta et ses retombées

L'importance de l'invention de Volta dans le progrès scientifique a été considérable et reconnue d'emblée comme telle. Pour de nombreux chimistes, jusqu'à aujourd'hui, elle a même joué un rôle primordial, au moins autant que les travaux de Lavoisier, dans l'émergence de la chimie moderne au début du XIX<sup>e</sup> siècle. Après qu'il eût fait connaître son invention par une lettre (en français) adressée en mars 1800 à la *Royal Society* de Londres, Alessandro Volta (1745-1827), professeur de physique à Côme, connut immédiatement une véritable gloire internationale. Ainsi, Napoléon Bonaparte assista en personne à la conférence qu'il donna à l'Institut en 1801, en lui faisant décerner une médaille d'or.

La raison de ce succès immédiat est claire : *pour la première fois, les scientifiques disposaient d'une source de courant électrique durable* – jusqu'alors, ils ne pouvaient exploiter que la décharge (rapide) de dispositifs condensateurs, qu'ils dénommaient « bouteilles de Leyde » –, qui allait permettre d'abondantes nouvelles expériences en vue



Figure 1 - Alessandro Volta présente sa pile au Premier Consul lors d'une conférence à l'Institut, *Le Petit Journal*, Paris, 1801.

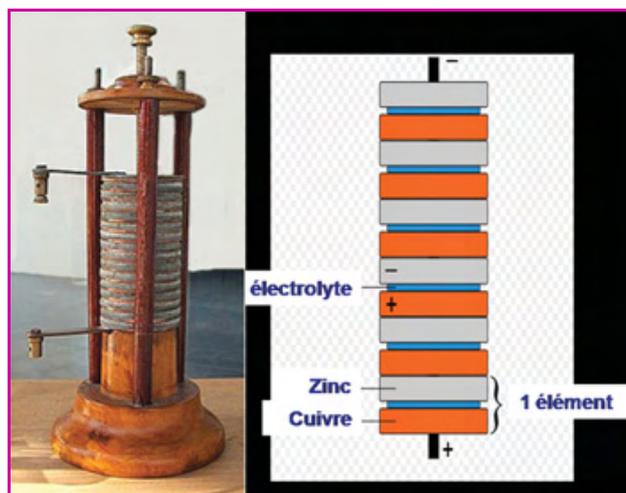


Figure 2 - La pile de Volta.

d'accroître la connaissance des effets du « fluide électrique » et d'en tirer de nombreuses applications. Dans la description de son dispositif qu'il appela « *électro-moteur* » (d'où par la suite le terme de « *force électromotrice* »), Volta soulignait le fait que la pile n'avait pas besoin d'être « *chargée d'avance au moyen d'une électricité étrangère* ». Rappelons que la pile de Volta initiale était constituée d'un empilement (d'où son nom) d'un nombre plus ou moins grand de disques, successivement de zinc, d'argent et de carton ou de chiffon humide, l'empilement étant commencé à l'une des extrémités par un disque de zinc et terminé à l'autre par un disque d'argent. À l'aide d'un électromètre, Volta constata l'existence d'une « *tension électrique positive* » dans le zinc et celle d'une « *tension électrique négative* » dans l'argent. Il établit aussi un classement de plusieurs métaux capables, pris deux à deux, de créer ces tensions électriques positive pour l'un et négative pour l'autre. Quant à l'interprétation du phénomène, Volta l'attribua uniquement au contact entre les deux métaux – énonçant d'ailleurs une « *loi des contacts* » –, limitant le rôle des « *couches humides* » à la simple transmission des effets des couples de disques métalliques et passant à côté, en pur physicien, des effets chimiques à l'intérieur de la pile. Il énonça cependant une loi générale selon laquelle la naissance d'un courant électrique exige qu'un circuit soit constitué d'au moins trois conducteurs différents (les deux métaux au contact et le conducteur humide intermédiaire), et proclama au sujet de cette production de courant électrique : « *Ce n'est rien d'autre qu'une électricité artificielle mise en mouvement par le contact de conducteurs hétérogènes.* »

En fait, avant d'arriver à la construction de sa pile électrique, Volta s'intéressait depuis un certain nombre d'années aux manifestations électriques des contacts entre métaux, adhérant tout d'abord aux conclusions de Luigi Galvani (1737-1798, professeur d'anatomie à Bologne) concernant l'« *électricité animale* », détectable au moyen de deux métaux (suite à ses célèbres expériences sur des cuisses de grenouilles écorchées), mais réfutant l'idée de celui-ci selon laquelle les pattes des grenouilles se comporteraient comme de minuscules bouteilles de Leyde. Il arriva ainsi à l'idée que c'est le contact entre métaux qui est à l'origine de la production d'une électricité « *commune* », qui en était le « *moteur* ».

Remarquons également que l'invention de Volta avait été précédée, quelques années auparavant, d'expériences qui mettaient en évidence des phénomènes de pile, mais que leurs auteurs n'avaient pas su exploiter par la mise en

évidence de la production concomitante d'un courant électrique. Notamment, l'allemand Johann Wilhelm Ritter avait montré qu'en plaçant une tige de zinc et une tige de bismuth au contact d'une goutte d'eau et en reliant les deux tiges par un morceau de métal se produisait une oxydation du zinc, qui n'avait pas lieu si les deux tiges n'étaient pas reliées.

L'intérêt suscité par la publication (dans le sens de « rendue publique ») de la pile de Volta déclencha une vague d'expérimentations un peu partout et pour commencer en Angleterre de la part de membres de la *Royal Society* qui en avaient été les premiers informés, expérimentations suivant deux orientations : d'une part, reproduire puis améliorer la pile initiale constituée par Volta ; d'autre part, exploiter le courant produit pour explorer les effets chimiques de celui-ci. En ce qui concerne la première orientation, on arriva rapidement à la forme définitive de cette pile, en remplaçant l'argent par le cuivre, métal plus usuel, et les disques de carton par une solution en général d'acide sulfurique (Volta avait d'ailleurs lui-même déjà constaté un meilleur fonctionnement de la pile en remplaçant ses disques de carton par une solution saline). Afin d'obtenir des courants plus intenses et plus durables, des piles de grande taille ont été réalisées ; certaines ont même fait l'objet d'une commercialisation.

Mais la seconde orientation est plus remarquable par les avancées scientifiques qu'elle a procurées. Dès l'année 1800, Anthony Carlisle et William Nicholson observèrent qu'en déposant une goutte d'eau en haut d'une pile de Volta en fonctionnement se formaient des bulles gazeuses, qu'ils pensèrent être de l'hydrogène. L'expérience et son interprétation furent confirmées par celles d'autres expérimentateurs (notamment le chimiste anglais William Cruickshank). À la même époque, Ritter observa que le courant électrique décomposait l'eau en hydrogène et oxygène et conçut pour recueillir les deux gaz un dispositif que l'on appela plus tard le « voltamètre ». Ainsi fut définitivement établie, à la suite des travaux de Lavoisier et d'autres, la propriété que l'eau était bien un corps composé formé par la combinaison d'hydrogène et d'oxygène. Par ailleurs, de nombreuses expériences réalisées montrèrent la possibilité de formation de dépôts métalliques, comme celle de cuivre, obtenu en premier dès 1800 (par Cruickshank). Quelques années plus tard, c'est Humphry Davy (1778-1829), professeur à la *Royal Institution*, qui publia (en 1807) les résultats de ses travaux sur la décomposition des alcalis par l'électricité. Il avait observé que la potasse sèche ne laissait pas passer le courant électrique, mais que la potasse humide se mettait à fondre et que sa décomposition donnait naissance à de petits globules à l'éclat métallique, qui se recouvraient d'un film blanc ou qui s'enflammaient spontanément à l'air : il venait de préparer pour la première fois du potassium. Il prépara ensuite de la même manière du sodium, puis obtint du magnésium, du calcium, du strontium et du baryum en formant des amalgames qu'il décomposait ensuite par chauffage. Ces résultats corroboraient son affirmation (en 1806) que ce qu'il appela le « nouveau mode d'analyse » pourrait conduire à la découverte des véritables éléments des corps.

Sur le plan des interprétations, de nombreux chercheurs ébauchèrent différentes théories qui peuvent aujourd'hui prêter à sourire mais qui, par les controverses qu'elles suscitaient, conduisaient à multiplier les observations expérimentales et préparèrent ainsi le terrain pour les véritables avancées fondamentales futures. Pendant tout le premier tiers du XIX<sup>e</sup> siècle, la principale question qui était

toujours agitée concernait l'identité ou non de l'électricité d'origine animale, dite « électricité galvanique », et de l'électricité fournie par la pile, dite « voltaïque ». Les partisans de la différence invoquaient des différences de nature des conducteurs (séparés en conducteurs « parfaits » et conducteurs « imparfaits »). Quand Michael Faraday (1791-1867) s'intéressa à la question, vers 1832 – il était alors professeur de chimie à l'Académie Royale Militaire de Woolwich –, celle-ci n'était toujours pas tranchée. Une étude bibliographique critique lui permit d'affirmer que tous les types d'électricité étaient en réalité de même nature. Plus important, ses travaux le conduisirent à considérer que, quand la décomposition électrochimique a lieu, la quantité de matière décomposée n'est pas proportionnelle à l'intensité du courant mais à la quantité d'électricité qui est passée. Ainsi apparaissait une nouvelle notion essentielle, celle de *quantité d'électricité*, qui amena Faraday à formuler fin 1833 ses célèbres lois qui marquent la deuxième étape essentielle du développement (durable) de l'électrochimie.

### Les lois quantitatives de Faraday et leurs suites

C'est Faraday qui, pour commencer, introduisit la terminologie, toujours utilisée, relative aux dispositifs électrochimiques. Pour dénommer les pôles métalliques par lesquels le courant électrique entre dans le dispositif ou sort des corps qui sont décomposés, il proposa le terme d'*électrodes*, en distinguant les deux pôles par les termes d'*anode* (du grec *an-hodos*, « chemin vers le haut »), pour désigner l'électrode par laquelle entre le courant, et de *cathode* (du grec *cata-hodos*, « chemin vers le bas »), pour désigner l'électrode par laquelle le courant sort du corps décomposé. Il désigna celui-ci par le terme d'*électrolyte* et la décomposition qu'il subit par l'effet du courant électrique par le terme d'*électrolyse* (termes issus du grec *lytos*, adjectif verbal de *luo*in signifiant décomposer, dissoudre) [3]. Il introduisit enfin le terme *ion* (mot grec signifiant « allant »), désignant par *anions* ceux qui lors des électrolyses se dirigent vers l'anode (allant vers le haut) et par *cations* ceux qui se dirigent vers la cathode (allant vers le bas).

Faraday réalisa un grand nombre d'expériences d'électrolyse quantitative, notamment avec des électrolytes fondus (afin de s'affranchir de toute ambiguïté provenant de la présence d'eau, a-t-il écrit), qui l'amènèrent à formuler les lois suivantes : 1) **les quantités décomposées d'une substance donnée sont proportionnelles aux quantités d'électricité utilisées** ; 2) les masses des éléments libérés dans un temps donné sont proportionnelles aux équivalents électrochimiques de ces éléments. Il conclut également que, **dans les électrolytes, ce sont les ions qui conduisent le courant** ou sont conduits par lui et qu'il chemine des quantités égales d'éléments pour des quantités égales d'électricité. Le courant agit donc comme une « force » qui provoque le transport des anions et des cations, en sens opposés.

Les travaux de Faraday furent à l'origine de la conception du « coulombmètre », dispositif électrolytique permettant de mesurer des quantités d'électricité à partir du poids de l'argent déposé à une cathode de platine au contact d'une solution de nitrate d'argent.

Mais surtout, le concept de migration des ions dans l'électrolyte en cours d'électrolyse et de transport du courant par ceux-ci, introduit par Faraday, fut le point de départ d'intenses recherches sur les **propriétés des solutions d'électrolytes**. Dans ce domaine de l'électrochimie, deux chercheurs allemands ont apporté une contribution éminente

juste après le milieu du XIX<sup>e</sup> siècle : Wilhelm Hittorf (1824-1914) et Friedrich Kohlrausch (1840-1910). À la suite des travaux de Faraday, plusieurs expérimentateurs avaient constaté qu'au cours des électrolyses se produisaient au voisinage des électrodes des changements de concentration des ions intervenant dans l'électrolyse, changements dépendant en outre de la nature des ions. À partir de 1853, Hittorf développa une théorie par laquelle il relia ces variations de concentration à la *mobilité* des ions individuels, et conçut une série d'expériences afin d'atteindre ce qu'il appela les « *indices de transport* », c'est-à-dire les fractions du courant transportées par chacun des ions en mouvement. On était ainsi arrivé à la constatation que c'est l'introduction d'ions en solution (des ions provenant d'un composé qui se dissocie en deux ions de signes de charge opposés) qui permet à celle-ci de conduire le courant électrique, et à invoquer les propriétés de « *conductibilité* » des solutions d'électrolytes. On tenta de mesurer celle-ci par l'utilisation d'un pont de Wheatstone (mis au point en 1843) et par application de la loi d'Ohm (connue depuis 1826), que l'on essaya de vérifier en considérant les solutions comme des conducteurs métalliques, dans l'ignorance des phénomènes aux interfaces électrode/solution. Ce qui fournit naturellement des résultats sans valeur, excepté lors de l'utilisation de deux électrodes de zinc amalgamé plongeant dans une solution de sulfate de zinc (cas dans lequel les phénomènes de polarisation aux électrodes sont négligeables). On doit aux études de Kohlrausch réalisées ultérieurement (à partir de 1869) la connaissance plus approfondie des propriétés de conductibilité des ions, dont il effectua de nombreuses mesures en faisant varier concentration, température et pression. C'est lui qui introduisit la notion de *conductivité* « *moléculaire* » et qui remarqua la mobilité exceptionnelle de l'ion H<sup>+</sup>.

### La naissance de la thermodynamique électrochimique

À partir des années 1840, les thermodynamiciens ont commencé à s'intéresser à l'application aux piles électrochimiques des premières lois de la thermodynamique. Suite aux considérations sur la chaleur produite par les piles établies par le physicien anglais James Prescott Joule (1818-1889), qui appliqua sa loi aux circuits électriques comportant une pile, puis par le physicien allemand Hermann von Helmholtz (1821-1894) et par William Thomson (Lord Kelvin, 1824-1907), de nombreux chercheurs étudièrent la **relation entre les quantités de chaleur produites par les piles** (en fonctionnement) **et leurs forces électromotrices**, en application des relations thermodynamiques établies par les deux précédents ; mais c'est pour constater que « ça ne collait pas ». L'explication vint des travaux du physicien américain Willard J. Gibbs (professeur à l'Université Yale, 1839-1903), qui montra que la force électromotrice (f.é.m.) ne mesure pas l'énergie totale de réaction ayant lieu dans la pile mais seulement l'énergie « libre », et établit une relation (à laquelle aboutit également Helmholtz, d'où son nom de relation de Gibbs-Helmholtz) faisant intervenir le coefficient de température (variation de la f.é.m. en fonction de la température) de la pile (1876).

Le physicien allemand Hermann Walther Nernst (1864-1941), qui fonda à Göttingen un Institut de Chimie Physique et d'Électrochimie, s'intéressa à son tour, durant les années 1880, à la théorie thermodynamique des piles. Dans ses travaux, publiés en 1889, il considéra l'existence d'un état

d'équilibre entre les constituants électroactifs à la surface de chaque électrode et, examinant le rôle de la concentration de ces espèces en solution [4], établit une équation théorique exprimant la force électromotrice en fonction de ces concentrations, que l'on désigne depuis sous l'appellation de **relation (ou équation) de Nernst** [5].

### Les premières applications industrielles de l'électrochimie

En tant que source de courant pour effectuer des électrolyses, et en dehors des études fondamentales évoquées précédemment, la pile de Volta (même sous sa forme améliorée) s'était avérée insuffisante car le courant qu'elle pouvait débiter s'affaiblissait trop rapidement en raison du blocage de la cathode par l'hydrogène qui s'y formait. On essayait d'y remédier à la fois en agitant la solution électrolytique et en brossant la cathode, mais ce n'était tout de même pas pratique en vue de réaliser des électrolyses productives. Des chercheurs envisagèrent donc de **nouveaux dispositifs de pile**.

L'un des premiers de ces nouveaux dispositifs fut celui expérimenté vers 1840 par John Frederick Daniell (1790-1845), professeur au King's College de Londres, qui utilisa une cellule à deux compartiments, l'un contenant la cathode de cuivre au contact d'une solution de sulfate de cuivre, et l'autre l'anode de zinc au contact d'une solution d'acide sulfurique (qui fut remplacée plus tard par une solution de sulfate de zinc) [6]. Cette *pile de Daniell* fut utilisée durant plusieurs décennies et servit même de pile étalon de tension électrique. D'autres piles étalons devaient la remplacer bien plus tard : la *pile de Clark* (1872), constituée des deux couples anode d'amalgame de zinc/solution saturée de sulfate de zinc et cathode de mercure/solution saturée de sulfate mercurique, puis celle d'*Edward Weston* (1893), dans laquelle le premier couple est remplacé par le système amalgame de cadmium/solution saturée de sulfate de cadmium (avec une force électromotrice de 1,0183 volt à 20 °C).

Mais l'invention décisive dans ce domaine a été celle de la **pile Leclanché** qui, rapidement fabriquée industriellement et commercialisée, a toujours cours aujourd'hui, améliorée seulement par une modification d'électrolyte. L'ingénieur français Georges Leclanché (1839-1882) était employé des chemins de fer de l'est et s'occupait dans ce cadre des sources de courant électrique. S'étant exilé sous le règne de Napoléon III, c'est à Bruxelles qu'il eut l'idée (en 1866) de substituer aux cathodes antérieures une cathode de graphite meilleur marché et, pour jouer le rôle de substance électroactive (comme on dit aujourd'hui) à cette électrode, du dioxyde de manganèse (malaxé avec de la poudre de graphite). À l'anode de zinc restait associé un électrolyte formé d'une pâte aqueuse de chlorure de zinc et de chlorure d'ammonium, aucun diaphragme n'étant nécessaire dans ce cas (la force électromotrice de ce système étant de 1,65 V). Revenu en France après la chute de l'empire, Leclanché y créa sa société (Leclanché-Barbier) pour industrialiser son dispositif [7].

La pile Leclanché appartient à la catégorie de générateurs électrochimiques que l'on désigne aujourd'hui par le terme de « batteries primaires » : ce sont les dispositifs qui, une fois « déchargés », c'est-à-dire ayant épuisé leur capacité à débiter du courant, deviennent définitivement inutilisables (c'est la raison pour laquelle leurs composants doivent, pour la commercialisation, rester bon marché). En

revanche, d'autres dispositifs convenablement choisis peuvent être régénérés par une électrolyse *in situ* en faisant passer un courant en sens inverse du courant de décharge. Ce sont donc des dispositifs *rechargeables*, pouvant servir de source de courant de nombreuses fois, et que l'on désigne aujourd'hui sous le vocable de « batteries secondaires ». Bien que le principe de la réversibilité de piles ait été formulé en premier par le Français Nicolas Gautherot dès 1801, c'est au physicien français Gaston Planté (1834-1889) que l'on doit l'invention en 1859 du premier « accumulateur ». Effectuant des expériences d'électrolyse de l'eau acidulée pour étudier la formation de gaz, Planté eut l'idée de remplacer les électrodes de platine habituelles par des électrodes de plomb. Il observa que, curieusement, après avoir coupé le circuit d'alimentation en courant d'électrolyse, un courant de sens contraire se manifestait alors, le dispositif semblant s'être transformé en pile. L'explication est bien connue : pendant la phase d'électrolyse, l'électrode de plomb qui fonctionne comme anode produit du sulfate de plomb (en solution rapidement saturée). En poursuivant l'électrolyse, les ions  $Pb^{2+}$  se transportent à la cathode où ils reviennent à l'état de métal ; mais simultanément, les ions  $Pb^{2+}$  à l'anode peuvent aussi être oxydés jusqu'à la formation superficielle de dioxyde de plomb  $PbO_2$ . C'est le système ainsi formé  $PbO_2$ /solution sulfurique saturée de  $PbSO_4/Pb$  qui agit alors comme pile (avec une f.é.m. de 2,1 V). Après les nombreux perfectionnements qui lui furent apportés au cours des décennies suivantes, et malgré le grand nombre d'autres formes d'accumulateurs qui virent le jour à partir de la fin du XIX<sup>e</sup> siècle, plus intéressants sur le plan de l'énergie emmagasinée par unité de masse (ou de volume), **l'accumulateur Planté, ou accumulateur au plomb**, est resté jusqu'à aujourd'hui la source d'électricité irremplacée dans les véhicules automobiles (rechargé en permanence par un alternateur actionné par le moteur). C'est à sa fiabilité et à sa durée de vie inégalées qu'il le doit.

À côté des sources de courant électrique que constituent les batteries, formées de dispositifs étant le siège de phénomènes d'électrolyse « spontanée » (en circuit fermé), se sont aussi développées des applications liées à l'électrolyse « forcée », obtenue au moyen d'une de ces sources de courant. Il s'agit ici principalement, durant le XIX<sup>e</sup> siècle, de la production cathodique de métaux, qui donna naissance à la **galvanoplastie** et à l'**électrometallurgie**. Bien que l'observation de dépôts métalliques ait suivi de peu l'invention de la pile de Volta, il fallut attendre de nombreuses années avant d'en voir les premières applications pratiques. Celles-ci firent suite à l'observation expérimentale faite par plusieurs chercheurs qu'un dépôt cathodique de cuivre

pouvait se détacher aisément de la surface de l'électrode support en reproduisant fidèlement le relief de cette surface. On attribue généralement l'invention de la galvanoplastie à l'Allemand Moritz Hermann von Jakobi (1801-1874), professeur de physique à l'Université de Saint-Petersbourg, qui communiqua ses résultats à partir de 1838. La galvanoplastie connut alors un développement très rapide. En particulier, un électrolyte approprié pour l'argenture ayant été proposé en 1839 à Birmingham par John Wright, le premier procédé de plaquage électrolytique fut breveté en 1840 par son associé George Richard Elkington (1801-1865). Un procédé de dorure électrolytique vit aussi le jour en France dès 1840 et fut acquis par l'orfèvre Charles Christoffe. Le plaquage électrolytique de divers métaux (nickel, zinc, étain) se développa par la suite, au cours des années 1850.

La seconde moitié du XIX<sup>e</sup> siècle vit aussi commencer à se développer l'électrometallurgie, c'est-à-dire l'obtention par électrolyse de métaux, à l'état aussi pur que possible, cette procédure concernant aussi bien l'obtention d'un métal à partir de solutions de ses ions métalliques (solutions d'attaque chimique de minerais par exemple) que la purification d'un métal impur c'est-à-dire le **raffinage électrolytique**. Le procédé bien connu de raffinage du cuivre [avec anode de cuivre impur et cathode de cuivre pur, dans un électrolyte contenant du cuivre(II)] fut mis au point dès les années 1860 par Elkington (déjà cité). Concernant la **préparation de métaux par électrolyse**, on a vu précédemment comment Davy avait obtenu les métaux alcalins et alcalinoterreux, mais en très petites quantités et sans les isoler. Bien plus tard, en 1852, le chimiste allemand Robert Wilhelm Bunsen (1811-1899), professeur à l'Université de Heidelberg, réussit à préparer du magnésium par électrolyse du chlorure de ce métal à l'état fondu, puis, en 1854, à partir des premiers travaux de Wöhler, de l'aluminium par électrolyse de chloroaluminate de sodium (chlorure double d'aluminium et de sodium) fondu. À peu près en même temps, le chimiste français Henri Sainte-Claire Deville (1818-1881), professeur à l'École Normale Supérieure de Paris, obtint ce métal en suivant le même procédé (d'où la polémique entre les deux qui s'ensuivit).

Mais, pour que l'électrometallurgie (aussi bien que la galvanoplastie) puisse prendre son essor industriel, il a fallu attendre de disposer d'une source de courant électrique à la fois plus intense et plus permanent que ce que les piles ou accumulateurs étaient capables de fournir. C'est ce que permit l'invention de la « machine dynamo-électrique de Gramme » en 1869. Le Belge Zénobe Théophile Gramme (1826-1901), inventeur de cette nouvelle machine, était un modeste (mais très inventif) ébéniste de la société Christoffe, qui sut tirer parti du principe de la dynamo électrique établi par Ernst Werner von Siemens en 1866. En 1871, il s'associa à l'industriel Hypolyte Fontaine pour créer la société des machines Gramme, qui commença à produire ces dernières industriellement.

Dès lors, au cours des années 1880, plusieurs procédés d'électrometallurgie à l'échelle industrielle virent le jour, notamment les *procédés Hall-Héroult pour l'obtention d'aluminium* et *Castner pour l'obtention de sodium*. Ce dernier procédé, inventé par le chimiste américain Hamilton Castner (1858-1899), consistait à électrolyser de la soude fondue (procédé remplacé en 1926 par le procédé Downs, basé sur l'électrolyse du chlorure de sodium fondu). Quant au procédé Hall-Héroult, il est venu remplacer le procédé chimique utilisé jusqu'alors pour l'obtention d'aluminium,

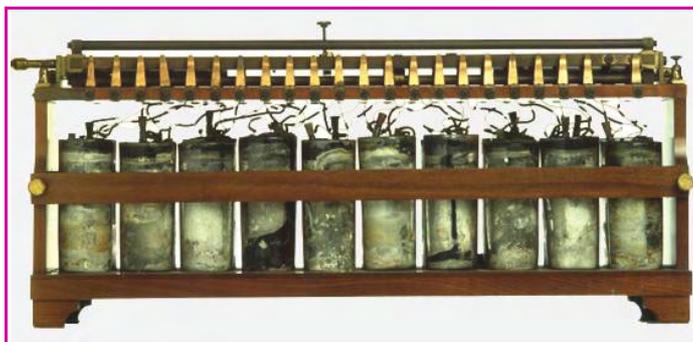


Figure 3 - Première batterie d'accumulateurs conçue par Gaston Planté.



Quelques-uns des principaux pionniers de l'électrochimie.

procédé conçu par Henri Sainte-Claire Deville en 1846 et consistant à réduire l'alumine de la bauxite par le sodium (obtenu également à cette époque par la voie chimique d'une réduction par le carbone). À l'époque, ce procédé très coûteux faisait de l'aluminium un métal presque aussi précieux et tout aussi cher que l'argent. L'ingénieur français Paul Héroult (1863-1914), voulant en réduire le coût de production, se consacra donc, vers 1885, à redéfinir un procédé électrolytique permettant de réduire directement l'alumine. Il vérifia que ce composé était soluble dans la cryolithe ( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ) fondue, aux environs de 1 000 °C [8], et conçut le procédé d'électrolyse de cette « solution » utilisant une anode de graphite qui se trouve consommée par oxydation en  $\text{CO}_2$  en présence des ions oxyde apportés par l'alumine, tandis que le métal Al se forme à l'état liquide à la cathode. Il déposa son brevet en avril 1886. Par pure coïncidence, l'ingénieur américain Charles Martin Hall (1863-1914) avait en même temps et tout à fait indépendamment conçu le même procédé qu'il fit breveter aux États-Unis en juillet 1886. Par l'exploitation d'une particularité de la loi américaine qui permet de faire antedater un brevet en prouvant la date réelle de l'invention (ce que Paul Héroult ne réussit pas à obtenir aux États-Unis), le brevet de Hall fut

considéré dans ce pays comme antérieur à celui de Héroult. Néanmoins, leurs deux noms furent associés pour désigner le nouveau procédé d'obtention de l'aluminium. Une usine exploitant industriellement ce procédé fut implantée à Pittsburgh dès 1888 (point de départ de la future société Alcoa). De son côté, Héroult éprouva plus de difficulté pour trouver le financement nécessaire à une industrialisation en France. Ayant essuyé un refus de la société Pechiney, c'est en Suisse qu'il trouva finalement les partenaires financiers pour fonder la société qui deviendra Alusuisse et construire la première usine de production d'aluminium électrolytique, à Neuhausen-am-Rheinfall (Suisse) en 1888 également [9]. Pour la préparation de l'alumine pure nécessaire, à partir de la bauxite naturelle, Héroult fit appel au procédé chimique mis au point par Karl Josef Bayer en 1887.

En dehors des procédés électrométallurgiques, on peut noter encore l'exploitation industrielle, par une société créée en 1895, du procédé Castner-Kellner, conçu en 1892 par Hamilton Castner et par l'Autrichien Karl Kellner, de production du chlore par électrolyse de solutions aqueuses concentrées de chlorure de sodium, en utilisant une anode de graphite et une cathode de mercure (qui évite de produire de l'hydrogène et de la soude, laquelle provoquerait ensuite

la dismutation du chlore en hypochlorite et chlorure ; ce qui se produirait avec une cathode de fer par exemple, à moins de séparer la cellule en deux compartiments par une membrane semipermeable comme dans le procédé actuel). Notons aussi que c'est en 1886 que le pharmacien Henri Moissan (1852-1907) réussit à l'École de Pharmacie de Paris la première préparation du fluor par électrolyse, qui lui valut, avec la construction du four électrique qui porte son nom, de recevoir le prix Nobel en 1906.

C'est un sujet de réflexion que de constater que ces différentes applications industrielles ont vu le jour alors que la connaissance théorique des processus mis en jeu était pratiquement inexistante – hormis les lois de Faraday, car même la relation d'équilibre de Nernst n'avait pas encore été publiée – et que, après que cette connaissance eût été acquise, de nombreuses tentatives pour trouver de nouveaux procédés de remplacement s'avèrent infructueuses (pour des raisons économiques ou de dangerosité). Les procédés d'origine n'ont pas été remis en cause fondamentalement et restent en vigueur encore de nos jours (avec tout de même de nombreux perfectionnements pour en améliorer les performances de rendement, de dépense énergétique...) : c'est toujours, 120 ans après sa conception, par le procédé Hall-Héroult que l'on obtient l'aluminium industriellement (mais à une échelle sans commune mesure avec celle des premiers temps, la production s'effectuant aujourd'hui dans un ensemble de cellules en séries traversées par un courant atteignant jusqu'à 500 000 ampères !).

## L'électrochimie moderne

Dans le développement de l'électrochimie, le passage au XX<sup>e</sup> siècle a été marqué par l'apparition d'une nouvelle branche de la discipline visant à une connaissance complète des **processus aux électrodes**, à la fois sur le plan théorique et sur le plan expérimental, avec l'émergence de préoccupations sur la vitesse de ces processus et sur leurs *mécanismes*. Cette nouvelle branche, **la cinétique électrochimique**, peut être considérée comme constituant le fondement de l'électrochimie moderne.

À côté des développements théoriques, l'étude expérimentale des processus en question a pu progresser grâce au développement d'une autre nouvelle branche de l'électrochimie, **l'électrochimie analytique**, dont le but premier était de fournir des méthodes d'analyse chimique basées sur les phénomènes électrochimiques et les relations mathématiques entre certaines grandeurs physiques mesurables et la composition chimique (comme la relation de Nernst ou la loi de Faraday, ou encore les relations de conductibilité des solutions électrolytiques), mais dont les méthodes dérivées de la polarographie, méthode d'analyse inventée par le Tchèque Jaroslav Heyrovsky (1890-1967), ont pu également être exploitées pour l'*analyse des processus*, et peu à peu exclusivement dans ce but.

En parallèle à ces développements nouveaux, de nombreux physicochimistes ont continué à chercher à approfondir la connaissance des **propriétés des électrolytes**, dont l'étude avait commencé durant le siècle précédent. Cette branche fut développée au début d'une manière indépendante de l'étude des processus aux électrodes, mais la conjonction a pu s'effectuer par la suite puisque processus aux électrodes et processus au sein des électrolytes se trouvent nécessairement associés dans la production des processus électrochimiques dans leur ensemble et se répercutent les uns sur les autres.

Les trois paragraphes qui suivent décrivent très succinctement comment ces trois branches de l'électrochimie se sont développées, en parallèle, durant tout le siècle dernier.

## L'ère de la cinétique électrochimique

C'est dès le début du XX<sup>e</sup> siècle que les électrochimistes ont commencé à entreprendre des études des processus aux électrodes du point de vue des mécanismes réactionnels et de leur cinétique. Dans ce domaine, le pionnier fut l'électrochimiste allemand Julius Tafel qui, étudiant expérimentalement la formation cathodique de l'hydrogène, mit en évidence en 1905 l'existence du phénomène dit de « *polarisation* », c'est-à-dire la nécessité pour obtenir cette formation d'appliquer une « *surtension* » (par rapport à la tension au repos), l'intensité du courant d'électrolyse croissant (en valeur absolue, car par convention les courants de réduction sont comptés négativement) avec cette surtension. Il établit *empiriquement* une relation (de type exponentielle) entre l'intensité de courant et la surtension, qu'il attribua à une étape lente du processus : la combinaison des protons déchargés pour former les molécules d'hydrogène.

La démonstration faite à cette époque de l'existence des électrons [10] allait permettre des explications plus approfondies des processus aux électrodes, envisagés maintenant comme des *processus de transfert d'électron(s) (ou transfert de charge) à l'interface entre électrode et solution électrolytique*. Deux électrochimistes, l'un anglais, John A.V. Butler (professeur à Edimbourg, 1889-1977), l'autre français, René Audubert (professeur à la Sorbonne, 1892-1957), commencèrent d'établir une *théorie de la surtension* (publiée en 1924), qui amena l'électrochimiste allemand Max Volmer (successeur de Nernst à l'Université de Berlin, 1885-1965) à proposer une *équation théorique reliant le courant à cette surtension*, qui fut appelée *équation de Butler-Volmer* (1930). Le raisonnement sur lequel s'appuie l'établissement de cette relation est que la charge transférée à l'interface (dans un sens ou dans l'autre) doit pour cela traverser une barrière d'énergie, correspondant au passage par un état activé, conformément à la théorie de la cinétique chimique proposée en 1889 par le Suédois Svante August Arrhenius (professeur à Stockholm, 1859-1927, prix Nobel en 1903), qui établit une relation (exponentielle) entre la vitesse d'une réaction et son énergie d'activation. Dans le cas particulier d'une réaction électrochimique, il fut démontré que le transfert de charge à travers cette barrière énergétique fait entrer dans l'énergie d'activation une part de travail électrique fonction linéaire de la différence de potentiel existant dans la zone de transfert, autrement dit de la surtension à l'électrode considérée. La vitesse de la réaction chimique étant exprimée par l'intensité (ou la densité) de courant, la relation exponentielle entre celui-ci et la surtension, observée par Tafel, se trouva ainsi justifiée. Les nombreuses études expérimentales sur des systèmes électrochimiques simples qui s'ensuivirent confirmèrent la validité de cette relation et montrèrent que les constantes de vitesse caractérisant chaque système (dépendant de celui-ci mais aussi de la nature de l'électrode ainsi que de celle de l'électrolyte utilisé) pouvaient varier dans une étendue considérable, et conduisirent à la notion de systèmes rapides et de systèmes lents.

La relation de Butler-Volmer, établie pour rendre compte de la cinétique de réduction cathodique du proton, a été

généralisée pour être appliquée à tous les transferts d'électron. Cependant, deux objections furent avancées : la première a été que les processus aux électrodes sont rarement constitués d'un simple transfert d'électron(s) (une seule étape), mais bien plus généralement sont des processus multi-étapes incluant, parmi des transferts électroniques (avant, après ou intercalés), des étapes purement chimiques affectant les espèces chimiques électroactives ou des produits de réaction intermédiaires (dissociations, combinaisons, dismutations, adsorptions-désorptions...), donc insensibles aux variations de la surtension. Cette constatation obligea ainsi les électrochimistes, dans les études cinétiques des processus électrochimiques, à envisager leur décomposition en étapes réactionnelles constituant le *mécanisme réactionnel*, puis à établir théoriquement une relation entre courant et surtension (qu'il fut recommandé par la suite d'appeler « *surpotentiel* ») en combinant toutes les expressions de vitesse de chacune des étapes, à confronter ensuite à l'expérience. Autrement dit, si la thermodynamique des réactions ne prend en compte que les formes initiales et finales du processus électrochimique (les formes dites oxydant et réducteur du système, qui échangent des électrons avec la surface de l'électrode), sans avoir à tenir compte du mécanisme du processus, la cinétique est, elle, dans l'obligation de connaître ce mécanisme.

La seconde objection a été formulée dès 1931 par Gurney, celui-ci ayant fait observer que, selon les lois de la mécanique quantique, l'électron échappe à la théorie de l'activation, possédant une plus forte probabilité de traverser la barrière d'énergie par l'« *effet tunnel* », c'est-à-dire sans changer de niveau d'énergie (à la condition qu'il existe de l'autre côté de la barrière un niveau d'énergie électronique identique vacant). C'est seulement en 1960 que l'électrochimiste allemand Heinz Gerischer (1919-1994) établit à partir de cette hypothèse un nouveau traitement théorique pour relier le courant au surpotentiel à l'électrode [11]. Les années 1960 et 1970 virent ensuite se développer une « *électrochimie quantique* » dans laquelle s'illustrèrent particulièrement les physicochimistes géorgien Revaz Dogonadze (1931-1985) et américain (d'origine canadienne) Rudolph A. Marcus (né en 1923, prix Nobel en 1992 pour sa théorie du transfert d'électron).

L'établissement de la théorie cinétique du transfert de charge entre une solution électrolytique et une électrode fait appel, comme on a pu le constater, à l'existence d'une barrière de potentiel au contact de l'électrode métallique et ressortir la nécessité de connaître la *structure à l'échelle moléculaire de la zone interfaciale* où se produit ce transfert, ainsi que la *répartition de potentiel électrique dans cette zone*. Cette question a fait l'objet de très nombreux travaux théoriques et expérimentaux, depuis les premiers travaux de Hermann von Helmholtz (déjà cité), peu après le milieu du XIX<sup>e</sup> siècle, jusqu'à un passé récent. Helmholtz proposa en 1879 un premier modèle très simple, en assimilant l'interface électrode/solution à un condensateur électrique dont le métal de l'électrode constitue l'une des plaques. Pour contrebalancer la charge de surface de l'électrode, il admit qu'une quantité équivalente d'ions de charge opposée venaient s'accumuler à une certaine distance de cette surface (quelques dixièmes de nanomètres), appelée « plan de Helmholtz » (si l'électrode est plane). Dans ces conditions, l'intervalle entre ce plan et la surface de l'électrode est un diélectrique et la variation du potentiel électrique entre les deux plaques du condensateur, donc dans cet intervalle, est une fonction linéaire de la

distance. Trente ans plus tard, Georges Gouy (1854-1926) en 1909 et Leonard Chapman en 1913 proposèrent un autre modèle en faisant la remarque que l'accumulation d'un ion de l'électrolyte par rapport à l'autre entraînait l'apparition d'un gradient de concentration qui devait faire rétrodiffuser vers la solution les ions accumulés. Ils remplacèrent alors le modèle de la couche de Helmholtz par celui d'une couche « diffuse », dont l'épaisseur pouvait atteindre plusieurs nanomètres. Finalement, Otto Stern en 1924 proposa de combiner les deux modèles, en distinguant deux couches ioniques près de l'électrode : une couche « compacte » ou *couche de Helmholtz* et, en arrière (par rapport à la surface de l'électrode), une couche « diffuse » ou *couche de Gouy-Chapman*, d'où la dénomination de « **double couche électrochimique** » donnée à cet ensemble. Chacune de ces couches contient une partie de la charge ionique excédentaire qui contrebalance la charge de la surface de l'électrode. À noter que l'expression théorique de la variation (non linéaire) de potentiel électrique dans la couche diffuse montre que l'épaisseur de celle-ci diminue lorsque la concentration ionique de l'ensemble de la solution augmente et que, dans les conditions habituelles de réalisation des processus électrochimiques, on peut pratiquement considérer la couche diffuse comme négligeable et admettre que la variation du potentiel électrique entre l'électrode et la solution (dite « potentiel de Galvani ») se produit toute entière dans la couche compacte de Helmholtz. L'épaisseur de la double couche à l'interface est ainsi de l'ordre d'une fraction de nanomètre. L'intervention de phénomènes d'adsorption de certaines espèces chimiques vient en revanche compliquer le modèle et a motivé un très grand nombre d'études expérimentales et théoriques pour en rendre compte.

Sur le plan expérimental, on accède à la détermination de la charge interfaciale, donc à la valeur de la capacité de la double couche, et à leurs variations en fonction du potentiel de l'électrode par des mesures de la tension interfaciale (en fonction du potentiel d'électrode : « *courbes électrocapillaires* »).

Un nouveau chapitre de l'électrochimie moderne et de la cinétique électrochimique a été ouvert peu après la découverte de l'effet transistor (1947) et les travaux des physiciens américains Brattain et Garrett (1955) sur le comportement du germanium au contact d'une solution aqueuse : celui de l'étude du **comportement des systèmes électrochimiques à des électrodes constituées de semiconducteurs** (ESC), au lieu de conducteurs de type métallique, et de la *photoélectrochimie*. En 1960, l'électrochimiste allemand H. Gerischer (déjà cité) a traité ce cas, sur le plan théorique, comme il l'avait fait pour les électrodes métalliques, en prenant en compte les différences de propriétés électriques des interfaces ESC/solution électrolytique. En effet, dans le cas d'un métal, la forte densité des électrons libres fait que la charge superficielle du métal se trouve confinée dans une couche dont l'épaisseur est beaucoup plus petite (de l'ordre d'un centième de nanomètre) que celle de la couche de Helmholtz dans la solution. Dans le cas d'un semiconducteur au contraire, où la densité de porteurs libres (électrons ou trous d'électron) est beaucoup plus faible que dans un métal, la charge près de la surface se répartit dans une couche de plusieurs nanomètres d'épaisseur que les physiciens du solide appellent « *couche de charge d'espace* » (analogue à la couche diffuse dans la solution), et c'est cette fois l'épaisseur de la couche de Helmholtz qui se trouve négligeable à côté de celle de cette couche de charge

d'espace. La conséquence est que le transfert de charge à l'interface ESC/solution n'est pratiquement plus affecté par les variations du potentiel d'électrode ; mais la cinétique de ce transfert est cependant variable en fonction du potentiel en raison des variations de densité de porteurs de charge à la surface de l'ESC que produisent les variations de différence de potentiel (pratiquement entièrement localisée dans la couche de charge d'espace).

C'est seulement à partir des années 1970 que les recherches dans ce domaine de l'électrochimie se sont largement intensifiées, en raison des perspectives d'application de la photoélectrochimie au **captage de l'énergie solaire**. On sait en effet que, soumise à un éclairage, la surface d'un semi-conducteur (de largeur de bande interdite convenable) est susceptible d'absorber les photons (donc l'énergie lumineuse) en les transformant en électrons libres et trous d'électron supplémentaires, photoélectrons ou phototrous d'électron étant capables de produire des réactions électrochimiques (photoélectrochimiques) spontanées, donc un « *photocourant* » utilisable comme dans le cas d'une pile. De nombreuses sortes de **photopiles** ont été proposées et expérimentées durant les décennies 1970 et 1980, mais se sont toutes heurtées à des difficultés qui s'avèrent finalement rédhibitoires sur le plan pratique : tandis que leur rendement n'arrivait pas à dépasser celui des cellules photovoltaïques, leurs électrodes semiconductrices au contact de solutions étaient au fil du temps l'objet de phénomènes de corrosion (photocorrosion) qui rendaient ces électrodes trop rapidement inactives. Les cellules photovoltaïques, non sujettes à ces phénomènes chimiques, ont donc finalement prévalu.

Tous les aspects de la cinétique électrochimique qui viennent d'être évoqués sont relatifs aux phénomènes se produisant juste à l'interface électrode/solution (dans une couche dont l'épaisseur est de l'ordre du nanomètre), mais au-delà, dans une couche dont l'épaisseur est considérablement plus grande, un autre phénomène intervient pour limiter la vitesse globale du processus électrochimique, donc le courant d'électrolyse : c'est le « **transfert de masse** », c'est-à-dire le transport des substances participant au transfert de charge à l'interface ou produites par celui-ci. En effet, indépendamment du transport d'ions correspondant au transport du courant au sein de l'électrolyte (transport de courant qui peut être assuré majoritairement par des ions qui n'interviennent pas dans le processus à l'électrode), la transformation à la surface de l'électrode crée près de celle-ci des gradients de concentration qui entraînent la formation de flux vers l'électrode ou à partir de celle-ci, flux qui sont régis par les lois de Fick [12]. Le traitement théorique général de ce problème n'a été abordé qu'au cours du XX<sup>e</sup> siècle, mais un modèle simple qui parut suffisant pendant longtemps a été proposé par Nernst en 1904. Considérant le cas d'une solution électrolytique soumise à une agitation (convection) pour la rendre homogène à tout instant, et admettant la formation au contact de l'électrode d'une couche d'arrêt hydrodynamique dont l'épaisseur est maintenue constante par une *agitation stationnaire*, et dans laquelle Nernst supposa l'absence de toute convection, les lois de Fick permettent alors d'établir que les flux considérés ci-dessus sont eux-mêmes stationnaires, à potentiel d'électrode fixe. Ce modèle permit d'établir que, bien que le courant puisse augmenter exponentiellement avec l'accroissement du surpotentiel de l'électrode en ce qui concerne le transfert de charge, le flux de transfert de masse vers l'électrode ne peut, quand le

surpotentiel augmente, dépasser une valeur limite, de sorte que le courant lui-même devient limité et constant en fonction du surpotentiel. Ce modèle a été par la suite affiné et rendu plus conforme aux lois générales de l'hydrodynamique, avec la même conséquence pour le courant d'électrolyse dans le cas d'un régime hydrodynamique stationnaire (existence d'un « *courant-limite de diffusion* »).

### L'invention de la polarographie et le développement de l'électrochimie analytique

En 1873, le physicien français Gabriel Lippmann (1845-1921, prix Nobel de physique en 1908), qui s'intéressait aux interfaces entre le mercure et des solutions électrolytiques, mit au point un électromètre capillaire permettant de suivre les variations de la tension interfaciale avec la tension électrique entre le mercure et une électrode de référence, et commença ainsi à déterminer des courbes électrocapillaires. Ces travaux furent poursuivis par d'autres chercheurs, notamment, à partir de 1903, par le physicien Tchèque Bohumil Kucera (professeur à l'Université de Prague, 1874-1921) qui utilisa un dispositif d'électrode à gouttes de mercure s'écoulant d'un tube capillaire, imaginé par Joseph Pellat en 1887, et détermina les courbes électrocapillaires par pesée des gouttes de mercure. Kucera observa que les courbes présentaient fréquemment des anomalies, sous forme de pics. Pour étudier et interpréter ces anomalies, il pensa avoir besoin de l'aide d'un chimiste et fit appel en 1920 à un jeune professeur associé de son université, Jaroslav Heyrovsky. Celui-ci observa que les courbes électrocapillaires changeaient en présence de certains ions métalliques ( $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ...) et eut l'idée, début 1922, de mesurer le courant qui s'établissait au cours de la réduction de ces ions à l'électrode à gouttes. Empruntant à un collègue physicien un galvanomètre et un potentiomètre, il réussit à observer un courant dont l'intensité oscillait au rythme de la formation et de la chute des gouttes de mercure et traça les premières courbes de variation de ce courant (la valeur maximale ou la valeur moyenne au cours des oscillations) en fonction de la tension électrique appliquée (c'est-à-dire du potentiel de l'électrode par rapport à une électrode de référence donnée). Pour des solutions suffisamment diluées, il constata l'apparition d'un *courant-limite* ne variant plus avec la tension et *proportionnel à la concentration de l'ion réduit*. À la courbe de variation du courant en fonction de la tension avant d'atteindre le courant-limite, courbe qui présente une forme en S et dont la position sur l'échelle de potentiel est caractéristique de l'ion réduit, il donna le nom de « *vague* » (ou « *onde* »). En 1924, avec l'aide du physicochimiste japonais Masuzo Shikata, il construisit le premier appareillage d'enregistrement automatique de ces vagues, appareillage qu'il proposa d'appeler « *polarographe* » (en raison du terme de « polarisation électrochimique » utilisé à l'époque) et donna le nom de « **polarographie** » à la méthode qu'il venait ainsi de créer. Durant les années 1930, tandis que Heyrovsky réunissait à Prague une équipe de recherche très active dans le domaine, la méthode connut un succès considérable, notamment aux États-Unis où Heyrovsky s'employa à la faire connaître. La polarographie prit une telle importance par ses applications et par les progrès qu'elle fit faire à l'électrochimie que Jaroslav Heyrovsky se vit attribuer le prix Nobel en 1959.

L'*application de la polarographie à l'analyse chimique* (de cations métalliques principalement) a considérablement renforcé l'arsenal de **méthodes électroanalytiques** qui

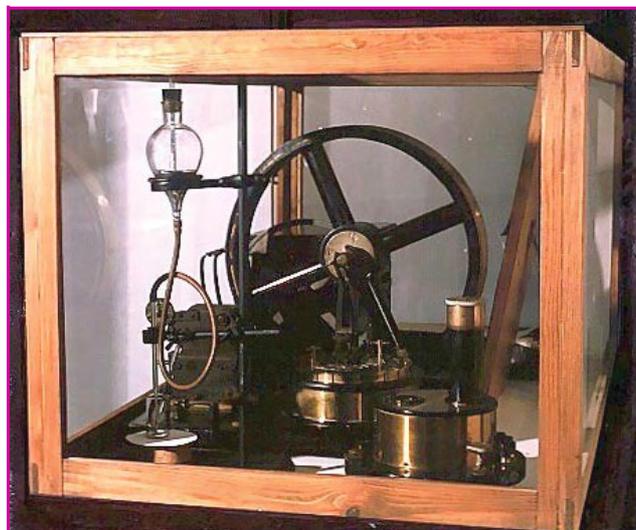


Figure 4 - Le premier polarographe à enregistrement automatique construit par Heyrovsky et Shikita (1924), exposé au musée de l'Institut de chimie physique Heyrovsky à Prague.

commençait à se constituer, *grosso modo* depuis le début du siècle : l'électrogravimétrie et la coulométrie, basées sur l'application des lois de Faraday, la potentiométrie (à courant nul) et la conductométrie pour suivre des réactions de titrage (notamment des réactions acide-base, en utilisant, pour les titrages potentiométriques, une électrode à hydrogène ou encore une électrode à « quinquhydrone », puis une électrode à membrane de verre, toutes trois indicatrices de pH [13]). Durant les trois ou quatre décennies qui suivirent son invention, la polarographie a subi divers perfectionnements, par une instrumentation sophistiquée, en vue d'améliorer ses performances analytiques : accroissement du pouvoir de résolution (sélectivité) par l'utilisation de méthodes « dérivées », abaissement de la limite de détection (plus petite valeur de concentration qui puisse être déterminée d'une manière significative) pour atteindre le domaine de l'analyse des traces que la polarographie ordinaire ne permet pas d'atteindre (jusqu'au niveau de  $10^{-8}$ , voire  $10^{-10}$  mol.L<sup>-1</sup>). Les deux plus notables de ces méthodes instrumentalement perfectionnées sont la polarographie à tension sinusoïdale surimposée (en superposant à la variation continue de potentiel de l'électrode une tension sinusoïdale de faible amplitude, d'environ 5 mV), méthode due à B. Breyer et H. Bauer (1960) et la polarographie à tension carrée (en superposant à la variation continue de potentiel des impulsions de potentiel de forme carrée de faible amplitude également), méthode due à G.C. Barker et I.L. Jenkin (1952).

Si l'électrode à gouttes de mercure présente des avantages sur le plan de l'application à l'analyse chimique (surface d'électrode continuellement renouvelée, évitant son empoisonnement éventuel au cours de l'électrolyse, excellente reproductibilité de mesure autorisant une bonne précision), pour d'autres applications et en premier lieu pour l'étude générale des systèmes électrochimiques, l'emploi pour constituer l'électrode d'autres matériaux conducteurs électroniques solides, comme le platine ou le graphite, considérés comme inattaquables en présence de solutions aqueuses, devait être envisagé. Avec le platine, par exemple, pour retrouver les conditions des déterminations polarographiques, c'est-à-dire un effet d'électrolyse global dans la solution qui reste négligeable sur le plan quantitatif grâce à la mise en jeu de courants de très faible intensité

(inférieure à la dizaine de microampères), il a fallu réaliser des électrodes dont la superficie est du même ordre de grandeur que la superficie moyenne de l'électrode à gouttes de mercure (environ 1,5 mm<sup>2</sup>), électrodes solides qui ont été désignées sous le terme de « microélectrodes ». Au début, jusqu'aux années 1950, on s'est contenté de constituer des microélectrodes en enrobant un fil de platine dans un tube de verre en ne laissant libre qu'une petite extrémité du fil pour le contact avec la solution ; l'électrode plongée dans la solution était immobile et la solution agitée aussi régulièrement que possible pour obtenir un régime de diffusion convective stationnaire permettant d'appliquer le modèle simplifié de Nernst cité précédemment. À partir des années 1950, l'utilisation, à la place de ce dispositif primitif, de la « microélectrode à disque rotatif » (tournant à vitesse constante autour de son axe orthogonal central) s'est répandue (la surface de contact de l'électrode avec la solution étant constituée par la section droite d'un fil métallique enrobé dans un tube isolant, l'aire de l'électrode étant ainsi du même ordre de grandeur que celle de l'électrode à gouttes de mercure). La résolution des lois générales de la diffusion convective dans ce cas particulier a conduit à une relation, établie par Benjamin Levich en 1947, exprimant la valeur du courant stationnaire (à potentiel d'électrode fixe) notamment en fonction de la vitesse de rotation de la microélectrode, grâce à laquelle des courbes représentant la variation de ce courant en fonction du potentiel de l'électrode, dites « courbes intensité-potential », ont pu être obtenues expérimentalement (enregistrées grâce à un dispositif de balayage automatique du potentiel, au début par motorisation, avant l'utilisation actuelle de l'automatisation informatique [14] ; en outre, le « potentiostat » destiné à contrôler précisément le potentiel imposé a fait son apparition vers le milieu des années 1950 [15]). La méthodologie a alors commencé à porter la dénomination de « voltampérométrie » et les courbes ainsi obtenues celle de « voltampérogrammes » [16].

À la même époque a débuté l'exploitation des courbes intensité-potential obtenues avec microélectrode immobile. Dans ce cas, en l'absence de convection stationnaire, le courant obtenu à potentiel fixe ne peut plus être stationnaire mais décroît au cours du temps du fait du ralentissement progressif des flux de diffusion (naturelle) au voisinage de l'électrode (équation de Frederick G. Cottrell, 1902). Les courbes intensité-potential tracées par balayage du potentiel de l'électrode ne présentent plus un palier de courant comme dans le cas des voltampérogrammes en régime de diffusion convective ou des polarogrammes, mais un pic de courant suivi d'une décroissance de celui-ci. La valeur de ce pic est néanmoins proportionnelle à la concentration de l'espèce chimique électroactive et peut donc être en principe exploitée à des fins d'analyse chimique.

Mais une extension de la méthode s'est avérée extrêmement fructueuse sur le plan de l'étude des systèmes électrochimiques. Utilisée pour la première fois en 1953 (par C.A. Streuli et W.D. Cooke), elle consiste, après un premier balayage du potentiel d'électrode, à inverser le sens du balayage en réalisant ainsi un balayage retour immédiatement après avoir effectué un balayage aller ; et éventuellement à recommencer de nombreuses fois ce balayage cyclique. Ainsi est née la « voltampérométrie cyclique », dont la théorie fut établie par R.S. Nicholson et I. Shain en 1964. L'intérêt vient du fait qu'à la fin du balayage aller, une partie du (ou des) produit(s) de la réaction électrochimique mise en jeu n'a pas encore disparu, par diffusion, de la surface de l'électrode et

peut donc, au cours du balayage retour, subir la réaction électrochimique en sens inverse si le système électrochimique concerné est « réversible » [17] ; mais s'il est « irréversible », aucun pic de courant inverse ne pourra apparaître. La méthode est donc particulièrement adaptée aux études de cinétique électrochimique, mais plus encore aux *études des mécanismes de réaction aux électrodes* [18]. En effet, des intermédiaires réactionnels fugaces peuvent ainsi être détectés au balayage retour avant d'avoir eu le temps de se transformer. L'utilisation de vitesses de balayage de potentiel très élevées rend possible la détection d'intermédiaires de durée de vie très courte. Un accroissement des performances de la méthode a été encore apporté par l'utilisation, à partir des années 1980 (une première utilisation en ayant été faite en 1976 par Wightmann) d'« *ultramicroélectrodes* », c'est-à-dire d'électrodes dont l'aire de contact avec la solution est de l'ordre du micromètre carré (au lieu du mm<sup>2</sup> pour les microélectrodes). Grâce à ces dispositifs, des vitesses de balayage de potentiel allant jusqu'à plus de 10<sup>6</sup> volts/seconde ont pu être exploitées (J.-M. Savéant *et coll.*, 1988), ce qui correspond à l'enregistrement du voltampérogramme cyclique d'un système électrochimique en environ 1 microseconde !

On remarquera ici que l'électrochimie analytique, dont l'objet premier est la conception et l'exploitation des méthodes dites électroanalytiques [19], a suivi *deux orientations* en ce qui concerne l'exploitation : d'une part, l'*application à l'analyse chimique*, mais aussi d'autre part, l'*application à l'analyse des processus*, soit celle des processus électrochimiques, soit également celle des processus chimiques pour lesquels des processus électrochimiques peuvent servir d'« indicateurs ».

Afin de compléter leurs résultats et leurs interprétations, des électrochimistes ont eu l'idée de coupler leurs déterminations électroanalytiques à celles obtenues à l'aide d'autres méthodes analytiques, essentiellement spectrographiques. Par exemple, la réalisation d'une réaction électrochimique dans une cellule placée au sein d'un spectrographe par RPE (résonance paramagnétique électronique), proposée en 1958 et largement exploitée par la suite, permet de mettre en évidence, *extemporanément*, la formation d'un radical libre, même si celui-ci n'a qu'une existence transitoire, et d'élucider ainsi des mécanismes réactionnels. Diverses techniques spectrographiques ont par la suite été couplées également à des déterminations électrochimiques, constituant une nouvelle méthodologie appelée « *spectroélectrochimie* » [spectroscopie à réflexion infrarouge, diffusion Raman, EXAFS (absorption de rayons X)]. Plus récemment, différentes techniques microscopiques (microscopie à balayage, microscopie à effet tunnel, microscopie électrochimique) et la microbalance à quartz ont été utilisées aussi comme outils analytiques complémentaires des méthodes électroanalytiques.

Les électroanalystes, qui sont souvent aussi électriciens, ont appliqué aux cellules électrochimiques une *autre méthodologie d'analyse des caractéristiques électrochimiques basée sur les mesures d'impédance électrique*, faisant appel à une excitation de type sinusoïdal de faible amplitude surimposée à la tension de l'élément de circuit étudié, en l'occurrence la cellule électrochimique. L'obtention des caractéristiques électrochimiques est alors basée, non plus sur l'analyse de la variation du courant (la réponse du système) en fonction de la valeur de la tension électrique imposée (la contrainte du système), mais sur celle de la composante alternative de faible amplitude du courant (la réponse du système), en fonction de la *fréquence de la contrainte alternative de*

*tension* ; ce qui a conduit à désigner la méthode par le terme de « *spectroscopie d'impédance* » (Sluyters, 1960) [20]. Cette analyse est effectuée à partir de la représentation classique de l'impédance électrique dans le plan complexe (*diagrammes dits de Nyquist* ou, plus correctement, *diagrammes d'Argand* [21]). Cette méthodologie conduit à l'établissement de circuits électriques (composés de résistances, capacités, selfs) équivalents à la cellule mise en œuvre, et par déduction de circuits électriques équivalents aux différents systèmes électrochimiques. La traduction des caractéristiques de circuit équivalent en termes de processus aux électrodes, notamment sur le plan des mécanismes réactionnels, est la finalité recherchée, avec une difficulté majeure résidant dans le fait que, souvent, plusieurs mécanismes différents conduisent à un même type de circuit électrique équivalent.

### L'étude générale des électrolytes

On a vu précédemment que l'étude des propriétés des solutions électrolytiques avait débuté, vers le milieu du XIX<sup>e</sup> siècle, après les travaux de Faraday, par la détermination des conductivités ioniques en solution aqueuse diluée de composés qu'on a appelés des « électrolytes forts », c'est-à-dire totalement dissociés en ions. Par la suite, *deux voies d'étude* se sont dégagées : d'une part, la considération des *électrolytes incomplètement dissociés* (électrolytes dits « faibles »), ouvrant la voie à l'*étude des équilibres en solution* ; d'autre part, la considération de l'*influence de la concentration sur les conductivités*, puis celle de l'*influence de la nature du solvant*.

En ce qui concerne d'abord cette seconde voie, la question du rôle que doivent jouer les forces électrostatiques entre les ions au sein d'une solution, soulevée dès le début du XX<sup>e</sup> siècle, fut reprise par le chimiste néerlandais Peter Debye (1884-1966, prix Nobel de chimie en 1936) et son élève allemand Erich Hückel (1896-1980) qui établirent une théorie portant leurs noms, publiée en 1923, permettant d'évaluer les interactions électrostatiques entre ions en solution et leur effet sur l'activité de ceux-ci. À partir de cette théorie, le chimiste américain d'origine norvégienne Lars Onsager (1903-1976, prix Nobel en 1968) en déduisit l'effet sur les conductivités ioniques (1927). Confrontée à l'expérience, la *théorie de Debye et Hückel* ne s'est avérée valable que dans le cas de solutions très diluées. La cause principale du désaccord pour des concentrations moyennement élevées étant que les ions étaient dans cette théorie assimilés à des points, des expressions améliorées ont été proposées par plusieurs auteurs dans les années qui suivirent, sans pour autant fournir des résultats concordants avec ceux de l'expérience pour les solutions très concentrées. Une approche intéressante a été celle du Danois Niels Bjerrum (1879-1958) qui, dès 1926, supposa que dans les solutions concentrées, une fraction des ions restent associés entre eux sous forme de « *paires d'ions* », en raison de la force des interactions coulombiennes s'opposant à l'agitation thermique, un équilibre analogue à un équilibre chimique (donc obéissant à la loi d'action de masse) s'établissant entre les ions libres (non associés) et la forme associée. La force d'attraction coulombienne qui produit cette formation de paires d'ions étant inversement proportionnelle à la constante diélectrique (permittivité relative) du milieu, c'est-à-dire approximativement celle du solvant, il fut alors envisagé pour vérifier cette théorie de faire varier cette constante en *changeant de solvant* (R.M. Fuoss

et C.A. Kraus). Il apparut ainsi notamment que, dans les solvants de très basse constante diélectrique (inférieure à 7 ou 8, par exemple le tétrahydrofurane, le dioxane-1,4, le benzène, le tétrachlorure de carbone), la forme paire d'ions reste prépondérante par rapport à la fraction dissociée en ions libres, même pour des solutions diluées. De ce fait, les solutions d'électrolyte fort même relativement concentrées réalisées avec ces solvants, ne contenant que très peu d'ions libres, sont peu conductrices et donc pratiquement inutilisables en vue d'effectuer des électrolyses.

Ces considérations étant relatives aux solutions de composés « ionophores », le cas des composés « ionogènes » avait été envisagé par le chimiste suédois Svante Arrhenius (déjà cité précédemment) qui publia en 1884 sa théorie sur la *dissociation ionique en solution* de ces composés non ionisés à l'état pur [22]. Il admit que le « degré » de dissociation en ions libres, calculable par application de la loi d'action de masse, est variable, selon les composés, de valeurs pouvant être très faibles dans le cas des électrolytes dits faibles à pratiquement 100 % pour les électrolytes dits forts. Il fournit le moyen de déterminer ce degré de dissociation à partir du rapport entre la conductivité mesurée et celle déterminée en solution infiniment diluée (pour laquelle le degré de dissociation atteint 100 %, suivant la loi de dilution d'Ostwald). La théorie d'Arrhenius suscita de très vives controverses au début, certains refusant d'admettre que la seule dissolution pouvait provoquer une dissociation de molécules en ions libres. Pourtant, elle mettait en évidence un phénomène qui fut reconnu bien plus tard : le *rôle ionisant du solvant*.

Celui-ci, lié aux interactions entre les ions solutés formés et les molécules dipolaires du solvant qui les entourent, relève du phénomène général de la « solvation » qui, tant du point de vue énergétique que structural, a fait l'objet d'intenses recherches durant les décennies 1960 et 1970 principalement. L'évaluation des variations d'enthalpie libre de solvation des ions individuellement, lorsqu'on passe d'un solvant à un autre (l'eau restant le solvant de référence), grâce auxquelles les variations de dissociation ionique (entre autres données) observées par le changement de solvant deviennent interprétables et prévisibles, a été la préoccupation de nombreux électrochimistes pendant ces décennies, suscitant de fortes controverses quant aux méthodes d'évaluation employées par les uns ou les autres. Un fait majeur mis en évidence par les études expérimentales a été que les interactions de solvation ne sont pas seulement, en général, de nature purement électrostatiques (interactions ion-dipôle), mais comprennent des interactions de natures variées rassemblées sous le terme d'interactions spécifiques.

Pour étayer sa théorie, Arrhenius considéra le cas des acides et des bases dont il formula la définition en 1884 : les acides sont les molécules dont la dissociation libère des ions  $H^+$ , les bases, celles qui libèrent des ions  $OH^-$ . Cette définition, de portée limitée aux seules solutions aqueuses (pour ce qui concerne les bases), est restée en usage jusqu'à l'introduction en 1923 d'une nouvelle définition, applicable quel que soit le solvant, due en même temps mais indépendamment au chimiste danois Johannes Nicolaus Brønsted (1879-1947) et au chimiste anglais Thomas Martin Lowry (1874-1936). Comme on le sait, cette *définition dite de Brønsted-Lowry* est basée sur la notion de « couple acide-base » ( $base + H^+ = acide$ ), ce qui l'harmonise avec la notion plus générale de « couples accepteur-donneur », dont font partie les couples oxydant-réducteur [accepteur-donneur d'électron(s)], ainsi que les

systèmes de formation de complexes métalliques (ion métallique + ligand = complexe) [23].

Comme déjà indiqué précédemment, tous ces systèmes à partir desquels les différentes réactions en solution peuvent être *analysées* (et *prévues quantitativement* sur la base de la connaissance de constantes thermodynamiques caractéristiques des systèmes élémentaires) ont fait l'objet, durant au moins deux décennies (1960 à 1980) d'abondantes études et déterminations expérimentales, essentiellement à l'aide de méthodes électroanalytiques (potentiométrie, polarographie, voltampérométrie), dans de très nombreux *solvants autres que l'eau* (organiques ou inorganiques), comme cela avait été réalisé précédemment pour les solutions aqueuses (dès les années 1930 en ce qui concerne l'utilisation de la polarographie). L'objectif des fondamentalistes de ce domaine était d'arriver à établir une *corrélation entre les propriétés chimiques et électrochimiques dans des solvants différents*, de façon à pouvoir effectuer le choix, parmi les solvants utilisables, d'un solvant approprié à la réalisation d'une opération prédéfinie ; objectif qui put être atteint du moins d'une manière semi-quantitative.

Simultanément, c'est-à-dire surtout à partir de la fin des années 1950, l'éventail des solvants autres que l'eau a été étendu par la mise en œuvre de *sels métalliques, principalement alcalins, à l'état fondu*, considérés comme des électrolytes forts purs (sans solvant) mais pouvant eux-mêmes jouer le rôle de *solvant vis-à-vis* de nombreuses autres substances (minérales vu les températures nécessaires pour obtenir la fusion des sels), et dont l'intérêt de ce point de vue pour l'électrochimie avait déjà été exploité bien avant comme dans le cas de la cryolithe. C'est toute une *chimie des solutions nouvelle* qui s'est développée avec l'emploi de ces milieux liquides ionisés, dans une gamme de température allant jusqu'à des valeurs dépassant largement 1 000 °C.

Par ailleurs, les premiers électrochimistes avaient admis que les composés cristallisés ne pouvaient pas conduire le courant électrique, l'état liquide étant indispensable pour la mobilité des ions. Toutefois, il fut peu à peu constaté que des solides cristallins possédaient une certaine conductibilité, surtout en élevant leur température. C'est pour expliquer cette *mobilité ionique dans l'état solide* que le physicien russe Yakov Frenkel (1894-1952) introduisit en 1926 le concept de *défaut ponctuel de réseau cristallin*, complété en 1930 par le physicien allemand d'origine suisse Walter Schottky (1886-1976). L'existence de sites ioniques vacants (appelés « lacunes » en français, « vacancies » en anglais), soit dans le réseau cristallin (défauts dits de Schottky), soit dans des positions interstitielles (espaces entre les espèces du réseau suffisamment étendus pour pouvoir y loger un ion du réseau, défauts dits de Frenkel), permettant ainsi à un ion (ou les deux dans le cas des défauts de Schottky) de migrer à l'intérieur du solide par sauts successifs d'un site vacant à un autre, justifiait cette conductibilité ionique, augmentant avec la température par suite de l'accroissement du nombre de défauts. Une conséquence importante et spécifique de la conductibilité par défauts de Frenkel est que le nombre de transport de l'ion mobile doit être égal à 1 (et bien entendu nul pour l'ion antagoniste devant rester immobile sur ses sites du réseau cristallin).

Un certain nombre de *superconducteurs ioniques solides*, dont la conductivité avoisine celle des électrolytes liquides les plus conducteurs (les sels fondus), ont été identifiés et caractérisés : par exemple, le composé de stœchiométrie définie  $RbAg_4I_5$  (forme  $\alpha$ ) est un

superconducteur ionique, déjà à température ordinaire, la conduction y étant due à la mobilité des petits (par rapport aux deux autres ions) cations  $\text{Ag}^+$  pouvant migrer au moyen des sites interstitiels du réseau cristallin. Autre exemple, l'alumine- $\beta$ , de composition nominale  $\text{Al}_2\text{O}_3, n\text{Na}_2\text{O}$  avec  $n$  compris entre 0,1 et 0,2 environ, présente également, au-dessus de 200 °C, une superconductivité ionique attribuée à la présence des ions  $\text{Na}^+$  en position intercalée entre les lamelles du réseau formé par les ions aluminium et oxyde, position où ils disposent d'un très grand nombre de sites interlamellaires vacants leur permettant une mobilité élevée. Un moyen d'accroître fortement la conductivité ionique de solides cristallins consiste à effectuer un « dopage » de ceux-ci par l'adjonction en solution solide d'un autre composé créateur de lacunes. Par exemple, le fluorure de lanthane  $\text{LaF}_3$  est rendu conducteur par l'addition de fluorure d'euporium  $\text{EuF}_2$  : pour chaque ion  $\text{Eu}^{2+}$  qui prend place dans le sous-réseau des ions  $\text{La}^{3+}$ , deux ions  $\text{F}^-$  seulement sont introduits au lieu de 3, créant ainsi une lacune d'anion  $\text{F}^-$  ; la conduction du fluorure de lanthane dopé correspond donc à un nombre de transport égal à un pour l'anion  $\text{F}^-$ . Un autre exemple est constitué par la zircone stabilisée sous sa forme cubique par l'adjonction de  $\text{CaO}$  (10 à 20 %) : pour chaque cation  $\text{Ca}^{2+}$  qui prend place dans le sous-réseau des cations  $\text{Zr}^{4+}$ , un seul anion  $\text{O}^{2-}$  au lieu de 2 se trouve introduit, créant une lacune de cet anion qui possède donc également un nombre de transport égal à 1.

Des solides amorphes peuvent présenter aussi une conductivité ionique notable grâce à la mobilité de cations métalliques au sein du réseau covalent déterminant l'état solide. C'est le cas de verres de silice et d'un autre oxyde métallique. Plus récemment, des électrolytes « secs » ont encore été réalisés au moyen de polymères organiques, tels que le polyoxyéthylène, ayant la propriété de « dissoudre » des sels ionisés ( $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{KSCN}$ ...) jusqu'à des concentrations très élevées, et dont la structure permet aux ions « dissous » d'être mobiles.

Une forme d'utilisation de ces différentes sortes d'électrolytes solides a été d'en constituer des « membranes », pour les intercaler comme jonction électrolytique entre les deux compartiments d'une cellule électrochimique, à la place des simples parois poreuses usuelles. La caractéristique décrite précédemment pour certains de ces solides de conduire le courant par transport d'un ion unique se traduit ici par une conséquence remarquable : la possibilité de transfert d'un compartiment à l'autre de ce seul ion (du compartiment anodique au compartiment cathodique s'il s'agit d'un cation, ou inversement s'il s'agit d'un anion). Une autre conséquence importante est la formation entre les deux faces de la membrane d'une différence de potentiel électrique appelée « potentiel de membrane », qui fut mise en évidence en 1911 et traitée théoriquement en premier par le chimiste irlandais (exerçant à Londres) Frederick G. Donnan (1870-1956). La valeur de ce potentiel ne dépend, dans le cas d'une membrane constituée d'un cristal conducteur par transport d'un ion unique, que du rapport de concentration de cet ion dans les solutions qui baignent les deux faces de la membrane. Cette caractéristique a été la base de la conception de systèmes *potentiométriques* destinés à l'analyse chimique en tant qu'indicateurs spécifiques de l'ion en cause, ce que l'on a désigné sous le terme d'« *électrodes indicatrices d'ion spécifiques* ». La première de ces électrodes spécifiques à avoir été réalisée et commercialisée est l'électrode indicatrice de l'ion fluorure, qui utilise comme membrane un élément de cristal de fluorure de lanthane dopé par  $\text{EuF}_2$  (J.W. Ross,

1967). De la même manière, une électrode indicatrice spécifique des ions oxyde  $\text{O}^{2-}$  dans des sels fondus (au-dessus de 400 °C) a été construite avec une membrane de zircone stabilisée conductrice par migration de ces ions comme signalé ci-dessus (B. Trémillon *et coll.*, 1970). Mais le type de membrane le plus anciennement et le plus couramment exploité encore aujourd'hui est constitué par les membranes de verre. Après que M. Cremer eût montré, dès 1906, qu'une membrane de verre est potentiométriquement sensible aux variations d'acidité, les conditions dans lesquelles une électrode à membrane de ce type répond correctement au pH des solutions (aqueuses) ont été établies en 1909 par F. Haber et Z. Klemensiewicz. Dès lors, l'usage de l'électrode de verre indicatrice de pH, bien plus commode d'emploi que l'électrode à hydrogène, s'est universalisé. Il a été par la suite démontré que la conductibilité (très faible) du verre employé n'est pas réellement spécifique des ions  $\text{H}^+$ , mais qu'elle l'est rendue pratiquement en optimisant la composition du verre. En revanche, des changements de composition de verre ont permis de réaliser des électrodes répondant à d'autres cations, notamment les cations alcalins. Faute d'une complète spécificité, on a été amené à parler couramment d'électrodes indicatrices d'ions « *sélectives* » plutôt que spécifiques.

Une autre technique d'analyse électrochimique, fondée sur les propriétés d'électromigration des ions soumis à un champ électrique en milieu liquide, s'est développée depuis les années 1930 et a pris récemment une très grande importance : l'*électrophorèse*, dont le principe s'apparente à celui de la chromatographie puisqu'il consiste à réaliser une séparation d'ions initialement mélangés placés à une extrémité d'une colonne, terminée par deux électrodes soumises à une différence de potentiel qui fait migrer les espèces ioniques à des vitesses différentes (proportionnelles à leurs mobilités électrophorétiques respectives), et en les détectant après séparation à la sortie de la colonne à l'aide d'un détecteur approprié. Découverte en 1809 par le naturaliste russe F.F. Reuss, la technique a été surtout mise au point par le biochimiste suédois Wilhelm Tiselius (1902-1971, prix Nobel de chimie en 1948), qui l'appliqua à la séparation des protéines sanguines. Durant les années 1960, elle a été modernisée par l'emploi de tubes capillaires et c'est sous cette forme de l'« *électrophorèse capillaire* » qu'elle est maintenant exploitée, notamment dans le domaine de la biologie.

### Panorama des applications modernes de l'électrochimie

Sans revenir sur l'application des phénomènes électrochimiques à la conception et à l'exploitation de méthodes d'analyse, évoquée au cours des paragraphes précédents, on peut pour terminer dresser un panorama succinct des autres applications actuelles de ces phénomènes.

Il convient naturellement de placer en tête l'*électrolyse préparative*, c'est-à-dire l'élaboration de produits et de matériaux au moyen de courant électrique, celui-ci se substituant à l'utilisation de réactifs chimiques. La préparation électrolytique de l'aluminium selon le procédé Hall-Héroult (*figure 5*) reste l'application industrielle la plus représentative de ce secteur depuis plus d'un siècle. Quelques autres préparations à l'échelle industrielle sont indiquées dans l'*encadré 1*.

## Encadré 1

## Principales électrolyses préparatives industrielles

**1 - Préparation du chlore** par oxydation des ions chlorure (« saumures » de NaCl à 35 %) à une anode désignée sous le sigle DSA (« dimensionally stable anode ») et constituée de titane revêtu de dioxyde de ruthénium  $\text{RuO}_2$  contenant d'autres oxydes de métaux de transition tels que  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Pour obtenir du chlore, une cathode de mercure permet seule d'opérer avec une cellule sans séparateur, grâce à la formation d'amalgame de sodium au lieu de celle d'ions  $\text{OH}^-$ . L'amalgame de sodium formé est ensuite décomposé catalytiquement pour obtenir de la soude (à 50 %) et  $\text{H}_2$ . Pour éviter le mercure (pollution de l'environnement), en le remplaçant par de l'acier, il est nécessaire d'opérer dans une cellule comportant un séparateur (membrane).

En l'absence de séparateur et avec une cathode d'acier, de l'**hypochlorite**  $\text{ClO}^-$  est obtenu par dismutation du chlore anodique sous l'action des ions hydroxyde cathodiques. En maintenant le pH à 6,  $\text{ClO}^-$  se dismute également en formant du **chlorate**  $\text{ClO}_3^-$ .

**2 - Préparation électrolytique de métaux (électrometallurgie)** par réduction cathodique : dépôt soit à partir de solutions aqueuses (Cu et Zn principalement), soit à partir de sels fondus (électrolyse « ignée ») (aluminium, à partir d'alumine dissoute dans la cryolithe  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ , à 970 °C ; également Na, Mg, Li, à partir de leurs chlorures fondus).

La formation électrolytique de **revêtements métalliques** de faible épaisseur sur d'autres métaux (plaquage électrolytique) est une activité industrielle importante également : dépôts de Sn, Cu, Ni, Cr, Zn, Cd, Ag, Au, et d'alliages Cu-Zn, Cu-Sn, Pb-Sn, Ni-Co, Ni-Cr, principalement.

**3 - Préparation anodique du fluor** par électrolyse d'un

électrolyte fondu constitué du mélange  $\text{KF} - 2 \text{HF}$  (anode de carbone, température de 90 à 110 °C).

**4 - Préparation cathodique de l'hydrogène** par électrolyse de l'eau (électrolyte : solution concentrée de KOH ou de NaOH à 80 °C, cathode en alliage de nickel divisé, anode d'acier revêtu de nickel contenant des métaux précieux catalyseurs de la formation de  $\text{O}_2$ ).

**5 - Préparations d'autres substances inorganiques : dichromate et chromate** (par oxydation de  $\text{Cr}^{3+}$  à une anode de  $\text{PbO}_2$ , en milieu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  3 M), **dioxyde de manganèse** pour batteries (par oxydation de  $\text{Mn}^{2+}$  en milieu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 M à 90-100 °C), etc.

**6 - Électrosynthèses organiques** : hydrodimérisation cathodique de l'acrylonitrile en **adiponitrile**, utilisé pour la synthèse du nylon 6.6 (par réduction d'une émulsion aqueuse d'acrylonitrile à 7 % +  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  15 % + divers additifs, à une cathode en acier recouvert de cadmium, anode en acier), mais procédé abandonné ; préparation de **plomb-tétraéthyle** par oxydation de  $\text{EtMgCl}$  à une anode de plomb (électrolyte non aqueux) ; préparation de **produits perfluorés** par oxydation à une anode de nickel en milieu HF ; diverses préparations par oxydation indirecte : **anthraquinone** à partir d'anthracène via l'oxydation anodique de Cr(III) en Cr(VI), **acide gluconique** à partir de glucose via l'oxydation anodique de  $\text{Br}^-$  en  $\text{BrO}^-$ , etc.

Quelques autres électrosynthèses organiques ont atteint un stade de développement à l'échelle pilote, telles que la réduction du nitrobenzène en **phénylhydroxylamine** (cathode de cuivre), l'oxydation du benzène en **benzoquinone** en milieu sulfurique (anode de plomb), etc.

L'intérêt de se passer de réactifs chimiques, qu'il faut eux-mêmes préalablement fabriquer, transporter et stocker dans l'attente de leur consommation, et d'utiliser du courant électrique, de transport commode et de mise en œuvre propre et aisée, est un facteur favorable à l'électrochimie. De toute façon, la formation électrochimique est la seule manière d'obtention des oxydants les plus forts (le fluor) comme des réducteurs les plus puissants (les métaux alcalins et alcalinoterreux). À l'électrolyse préparative, on peut associer les *séparations et purifications par électrolyse*, dont le *raffinage électrolytique* industriel des métaux constitue l'illustration la plus caractéristique.

Aujourd'hui, on peut constater que l'*électrosynthèse organique*, qui avait suscité un fort intérêt de la part des spécialistes de l'électrochimie organique pendant les années 1960 et 70, motivant des recherches intenses dans ce domaine, n'a pas tenu ses promesses et connu le développement espéré. La raison en est que les opérations sur le plan industriel se heurtent à des obstacles technologiques que l'on ne rencontre pas en synthèse organique classique, notamment l'empoisonnement progressif des électrodes par des sous-produits réactionnels et l'obligation d'utiliser un électrolyte dit support concentré pour réduire les chutes ohmiques de tension, et donc introduisant des problèmes de séparation des produits difficile et coûteuse à réaliser industriellement.

L'autre grand secteur d'application tout à fait spécifique de l'électrochimie est celui des *générateurs de courant*, dénommés usuellement « *batteries électrochimiques* ». À côté de la pile Leclanché (aujourd'hui avec un électrolyte alcalin), pour les batteries primaires, et de l'accumulateur Planté ou accumulateur au plomb, pour les batteries secondaires, il existe maintenant bien d'autres exemples de batteries produites aussi commercialement (voir encadré 2). Durant ces dernières décennies, les batteries électrochimiques ont fait l'objet de recherches très intenses en vue d'en développer de nouvelles de plus en plus performantes ou d'améliorer les performances de celles existant, car il s'agit dans la pratique de la source de courant électrique mobile la plus simple d'emploi et la plus aisée à miniaturiser, pour les nombreux appareils d'usage courant de la vie moderne qui requièrent une telle source d'énergie électrique. On peut voir aussi dans les batteries secondaires le dispositif le plus « *versatile* », au sens anglais du terme, pour *stocker transitoirement de l'énergie électrique*, prélevée à une source fixe pour être restituée en temps différé à un

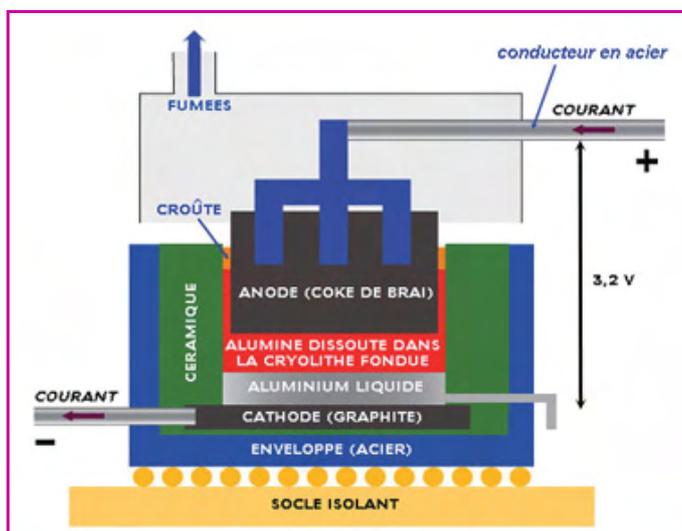


Figure 5 - Cellule de préparation électrolytique de l'aluminium selon le procédé Hall-Héroult.

## Encadré 2

## Quelques batteries commercialisées

## • Batteries primaires

## - Pile alcaline au dioxyde de manganèse (pile Leclanché alcaline)

matières électroactives : anode (-) : Zn ; cathode (+) : MnO<sub>2</sub>  
 électrolyte : KOH (30 %) (+ ZnO)  
 f.é.m. : 1,55 V

énergie massique (« densité d'énergie ») (Wh/kg) : 100

## - Pile « bouton » à l'argent

matières électroactives : anode (-) : Zn ; cathode (+) : Ag<sub>2</sub>O  
 électrolyte : KOH ou NaOH  
 f.é.m. : 1,6 V

énergie massique (« densité d'énergie ») (Wh/kg) : 80

## - Pile zinc-air

matières électroactives : anode (-) : Zn ; cathode (+) : O<sub>2</sub> (air)  
 électrolyte : NaOH  
 f.é.m. : 1,4 V

énergie massique (« densité d'énergie ») (Wh/kg) : 340

## - Piles au lithium

- matières électroactives : anode (-) : Li ; cathode (+) : MnO<sub>2</sub>
- électrolyte : solvant organique (carbonate de propylène + diméthoxyéthane) + LiClO<sub>4</sub>
- f.é.m. : 3,0 V

énergie massique (« densité d'énergie ») (Wh/kg) : 290

- matières électroactives : anode (-) : Li ; cathode (+) : SOCl<sub>2</sub>

(chlorure de thionyle)

électrolyte : LiAlCl<sub>4</sub> dissous dans SOCl<sub>2</sub>

f.é.m. : 3,6 V

énergie massique (« densité d'énergie ») (Wh/kg) : 300 à 480 (~ 800Wh/dm<sup>3</sup>)

## - Pile à combustible (à électrolyte acide)

matières électroactives : anode (-) : H<sub>2</sub> ; cathode (+) : O<sub>2</sub> (air)  
 électrolyte : H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> concentré, à 200 °C

f.é.m. : 1,16 V

capacité massique théorique (Ah/kg de matières électroactives) : 2975

## • Batteries secondaires

## - Accumulateur au plomb

matières électroactives : anode (-) : Pb ; cathode (+) : PbO<sub>2</sub>  
 électrolyte : H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 40 % (16 % en fin de décharge)

f.é.m. : 2,15 V (2,0 en fin de décharge)

énergie massique (« densité d'énergie ») (Wh/kg) : 30 (60 Wh/dm<sup>3</sup>)

## - Accumulateur nickel-cadmium (1899)

matières électroactives : anode (-) : Cd ; cathode (+) : Ni(OH)  
 électrolyte : KOH 20 - 28 %

f.é.m. : 1,3 V

énergie massique (« densité d'énergie ») (Wh/kg) : 35

système consommateur mobile ou trop éloigné d'une source fixe.

À côté de ces deux domaines d'application typiques, les processus électrochimiques sont exploités dans un certain nombre d'autres domaines de la science appliquée et de la technique : *traitements de surface, usinage, affichage, récupération et recyclage, dépollution*, etc. Le plus notable de ces domaines est celui des **études pour la lutte contre la corrosion des métaux**. La corrosion des métaux relève de la métallurgie appliquée, mais le processus de base qui conduit à cet effet étant une réaction d'oxydoréduction entre le métal réducteur et un oxydant, principalement l'oxygène ou l'ion H<sup>+</sup>, réaction qui se produit à l'interface entre le métal et un liquide ou un film liquide à sa surface, on peut considérer ce processus comme la résultante de deux processus électrochimiques simultanés de sens de transfert de charge opposés et dont les effets en valeur de courant se compensent exactement (le courant vers l'extérieur étant nul). Dès lors, les connaissances et les moyens de l'électrochimie (associés à ceux de la métallurgie) permettent l'analyse du phénomène et de définir des moyens d'action en vue d'annihiler ou tout au moins de restreindre les effets de corrosion. Il faut souligner ici le rôle essentiel de la présence dans le liquide jouant le rôle d'électrolyte de diverses substances non oxydantes mais pouvant intervenir comme réactifs des ions résultant primitivement de l'oxydation du métal (un réactif à action complexante étant un facteur de corrosion, un réactif susceptible de former un composé insoluble pouvant avoir à l'inverse un effet passivant). Un autre point à souligner est que l'utilisation des méthodes électrochimiques d'étude pour la prévision de la corrosion ou de l'anticorrosion a ses limites du fait que des courants d'échange quasi indécélérables par ces méthodes peuvent tout de même se traduire, à l'échelle de temps qui est celle de la corrosion, c'est-à-dire après des délais de plusieurs années voire de siècles, par des effets de corrosion non négligeables. Aussi l'étude de la corrosion et la lutte contre celle-ci restent-elles forcément notablement

soumises à des procédures empiriques. Mais l'électrochimie permet néanmoins une approche méthodologique rationnelle indispensable.

## Conclusion

Pour être exhaustif, un certain nombre d'autres thèmes relatifs à l'électrochimie, ayant fait l'objet de recherches intensives au cours des dernières décennies, auraient dû trouver place dans cet exposé : les *surfaces d'électrode modifiées* par fixation de systèmes redox susceptibles de servir de relais dans le transfert d'électrons, donc de catalyseurs de celui-ci ; les *composés d'intercalation électroactifs* (solides dont la structure sert de réseau-hôte pour un cation métallique et en même temps de système donneur-accepteur d'électrons ; exemples types : les composés Li<sub>x</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Li<sub>x</sub>TiS<sub>2</sub>...), intéressants pour la constitution de batteries (secondaires) ; les *polymères organiques électroactifs* qui, sous leur forme réduite,

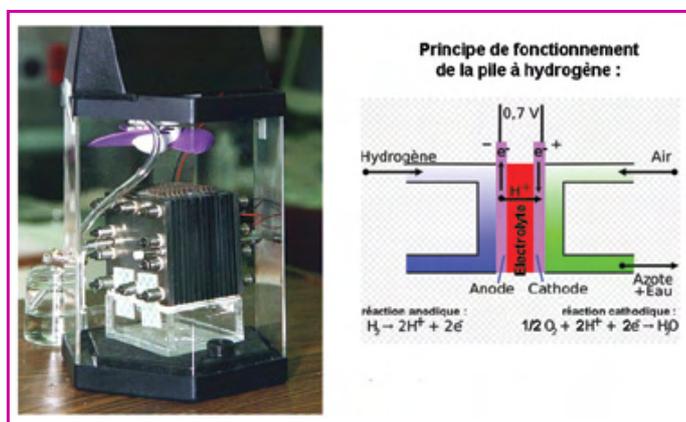


Figure 6 - La pile à combustible, exemple d'une batterie électrochimique produite commercialement.

deviennent des conducteurs électroniques (exemples types : le polyacétylène  $(CH)_x$ , le polypyrrole) et dont l'application visée a été aussi la constitution de batteries, etc.

Mais ce panorama, forcément succinct, des différentes étapes de l'évolution de l'électrochimie a eu surtout pour but de montrer comment celle-ci s'est constituée *en tirant parti des connaissances et des lois acquises dans d'autres disciplines diverses* : l'électricité naturellement, mais aussi la thermodynamique, la cinétique chimique, la mécanique quantique, l'hydrodynamique, la physique et la chimie de l'état solide et des surfaces. En tant que science, l'électrochimie a ainsi atteint sa plénitude d'aujourd'hui qui pousse ceux qui se consacrent à la poursuite de son développement à se tourner vers *l'interdisciplinarité*, en œuvrant pour le progrès d'autres domaines comme le secteur biomédical, la protection de l'environnement, les arts, le développement des nanosciences, sujets qui vont faire l'objet des articles suivants.

Un dernier point historique qui a son importance : celui de la communication. Juste après la Seconde Guerre mondiale, le développement que l'électrochimie avait connu

pendant les années 1920 et 30 a fait ressentir le besoin de créer un organisme international pour réunir les électrochimistes, leur faciliter la publication écrite et la communication orale de leurs travaux et leurs discussions sur leurs sujets d'intérêt communs. Un groupe de spécialistes éminents, francophones ou pouvant s'exprimer en français, a ainsi créé en 1949 le *Comité International de Thermodynamique et de Cinétique Electrochimiques (CITCE)* [24]. Celui-ci a fait créer en 1955 la revue *Electrochimica Acta* (éditée par Pergamon), dans laquelle étaient acceptés les mémoires en français, anglais et allemand. En 1970, les électrochimistes anglophones, devenus largement majoritaires par rapport aux francophones, firent changer le nom du Comité qui devint, en 1971, *International Society of Electrochemistry (ISE)*. Bien que les trois langues citées ci-dessus soient restées officiellement utilisables, c'est l'anglais qui devint rapidement l'unique langue pratiquée et praticable dans *Electrochimica Acta*.

Une autre revue internationale consacrée aux travaux d'électrochimie, le *Journal of Electroanalytical Chemistry* (édité par Elsevier) a vu le jour en 1959. Le journal de

### La polémique du siècle en électrochimie : l'épisode de la « fusion froide »

En mars 1989, le *Financial Times* publiait à la une un article de deux électrochimistes américains de l'Université de l'Utah, Stanley Pons et Martin Fleischmann, article dans lequel ceux-ci déclaraient avoir obtenu une réaction de fusion nucléaire lors d'expériences d'électrolyse d'eau lourde utilisant une cathode de palladium. Leur (unique) preuve était qu'ils prétendaient avoir mesuré dans certaines expériences un important dégagement de chaleur excédentaire par rapport à la chaleur calculée, qu'ils interprétaient comme la résultante de la réaction de fusion de noyaux de deutérium. Cet article, suivi peu après d'un autre des mêmes auteurs paru dans la revue *Nature*, eut immédiatement un retentissement considérable, vu les perspectives ouvertes sur le plan de la production contrôlée et peu coûteuse d'énergie d'origine thermonucléaire, que les physiciens nucléaires s'acharnent depuis plusieurs décennies à essayer de réaliser, à coups de milliards de dollars ou d'euros. Trois jours seulement après la publication du *Financial Times*, Steven Jones, un physicien de l'université voisine et concurrente de celle de l'Utah, la Brigham Young University, affirmait, lui, ne pas avoir détecté dans des expériences similaires de chaleur excédentaire, mais l'émission de neutrons, confirmant en somme la conclusion essentielle de Pons et Fleischmann.

Immédiatement, la contestation vint des physiciens nucléaires et de nombreux autres scientifiques qui rappelèrent que, théoriquement, les noyaux atomiques ne peuvent fusionner qu'au prix, pour pouvoir franchir la barrière coulombienne entre ces noyaux, de la mise en jeu d'une énergie énorme que seules des très hautes températures permettent de réaliser et qu'une simple électrolyse n'est évidemment pas capable de fournir. Mais d'autres scientifiques (dont des prix Nobel de physique et des électrochimistes éminents) affirmèrent qu'en tentant de reproduire les expériences de Pons et Fleischmann, ils avaient aussi observé des dégagements de chaleur inexplicables. Une commission scientifique réunie par le Département Américain pour l'Énergie enquêta sur la question et conclut à l'impossibilité de reproduire les résultats des deux électrochimistes. La polémique enfla alors entre les partisans de Pons et Fleischmann, tenants d'un phénomène nouveau encore inexplicé et devant faire l'objet de travaux approfondis, et leurs détracteurs, affirmant que l'observation du dégagement anormal de chaleur n'était dû qu'à un mauvais protocole opératoire, voire à une tentative de supercherie par des chercheurs avides de notoriété et de moyens financiers.

De fait, on peut formuler à l'égard des deux électrochimistes la critique que leurs expériences n'avaient pas été conduites avec toute la rigueur nécessaire, qu'ils n'avaient pas cherché à détecter les neutrons et noyaux d'hélium normalement produits par la fusion des noyaux de deutérium, et que leur annonce précipitée dans un journal non scientifique n'était pas un signe de fiabilité de leurs résultats. Ils reconnuent en effet que les expériences avaient été conduites par un étudiant qui ne leur avait pas remis, avant de disparaître, tous les détails concernant le protocole utilisé, et d'autre part, qu'ayant appris que leur collègue de l'université concurrente était sur le point de publier ses propres résultats concluant à l'existence d'une réaction de fusion nucléaire, c'est le président de leur université qui les avait obligés de précipiter leur annonce pour prendre les devants (de trois jours) et gagner ainsi sur le terrain vital de la concurrence entre les deux universités. Pons et Fleischmann publièrent un peu plus tard, enfin, un article détaillé dans le *Journal of Electroanalytical Chemistry*, dans lequel ils avançaient une interprétation très « hasardeuse » selon laquelle les valeurs de potentiel d'électrode auxquelles a lieu le dégagement de deutérium à partir de l'eau lourde sont si basses (en raison de la très forte surtension de formation, pour cause de lenteur du processus électrochimique à l'électrode de palladium) qu'elles correspondraient, d'après les calculs par application de la relation de Nernst, à des pressions énormes de gaz adsorbé ou dissous dans le métal. Raisonement évidemment fallacieux puisqu'il consiste à appliquer une relation d'équilibre à un phénomène de nature cinétique (ainsi que cela fut souligné à l'époque dans une publication d'un électrochimiste hongrois).

Malgré tout, de nombreuses équipes de recherche à travers le monde se mirent au travail pour essayer de reproduire et d'améliorer les expériences initiales, y compris en France malgré le refus du Haut-commissaire à l'énergie atomique d'engager des recherches sur la question au CEA, sans toutefois interdire celles-ci pourvu que les chercheurs intéressés le fissent hors programme et sur leurs propres ressources financières. Estimant avoir obtenu des résultats confirmant l'existence du phénomène, plusieurs équipes américaines, japonaises ou d'autres nationalités ont continué à travailler sur le sujet, qu'ils ont toutefois cessé de nommer « fusion froide » mais plus modestement « réactions nucléaires à basse température chimiquement assistées » (?).

À l'heure actuelle, la polémique paraît dégonflée, l'absence de réalisation concrète près de vingt ans après la première annonce semblant donner raison à ceux, les plus nombreux, qui considèrent que la « fusion froide » n'a été qu'une « fumisterie » relevant de ce que certains ont appelé les « sciences pathologiques ».

la société américaine d'électrochimie, *Journal of the Electrochemical Society*, créé en 1902, peut être considéré comme étant devenu une revue internationale également.

À côté des réunions internationales de l'ISE et celles de la société américaine, quasiment incontournables, furent organisées en France, à partir du milieu des années 1960, sous l'égide de la Division de Chimie analytique de la Société Chimique de France, des réunions en langue française intitulées *Journées d'Électrochimie Organique*, transformées en 1968 en *Journées d'Électrochimie* tout court, de façon à rassembler tous les électrochimistes français et francophones.

## Notes

- [1] Auguste Comte, dans son *Cours de Philosophie Positive* (1830-1842).
- [2] Pour une plus ample connaissance sur cet aspect historique et épistémologique, je recommande la consultation de l'ouvrage de Pierre Bianco intitulé *De la pile de Volta à la conquête de l'espace – Deux siècles d'électrochimie*, paru en 1998 et édité par les Publications de l'Université de Provence, auquel je me suis permis d'emprunter quelques-uns des éléments historiques qui suivent.
- [3] Le terme créé par Faraday est, en anglais, *electrolysis*, qui fut traduit en français d'abord par *électrolytation*, avant de devenir *électrolyse* en 1856.
- [4] Notons au passage que si le verbe *oxyder* fut introduit dès 1787 (mais avec un *i* à la place du *y*) par Guyton de Morveau pour désigner le passage d'un métal à l'état d'oxyde, et les dérivés de ce verbe, *oxydation*, *oxydable*, *oxydant* (comme adjectif) entre 1789 et 1791, le mot *oxydant* n'a été utilisé comme substantif qu'à partir de 1874. L'adjectif *réducteur*, qualifiant en chimie ce qui a la propriété de ramener certains corps à un degré d'oxydation inférieur, a été introduit en 1835 seulement, tandis que le substantif et les mots *réduction*, *oxydoréduction*, *oxydoréducteur*, datent de 1904 (d'après le *Dictionnaire Historique de la Langue Française*, Le Robert, sous la direction d'Alain Rey).
- [5] Walther Nernst fut aussi l'auteur de nombreux travaux de physique importants, notamment la formulation du 3<sup>e</sup> principe de la thermodynamique (1904). Il reçut le prix Nobel de chimie en 1920 pour l'ensemble de ses travaux de thermodynamique.
- [6] Le diaphragme poreux séparant les deux compartiments d'électrolytes était au départ constitué par du gosier ou de la vessie de bœuf, remplacés ensuite par une plaque de faïence non vernissée donc poreuse.
- [7] Aujourd'hui, on trouve une pile Leclanché améliorée grâce au remplacement de l'électrolyte par un mélange d'oxyde de zinc et de potasse à 30 %, dite « pile Leclanché alcaline ». Durant la seconde moitié du XX<sup>e</sup> siècle, de nombreux autres dispositifs de pile ont vu le jour et ont été commercialisés.
- [8] Il semble que la propriété de solubilisation de l'alumine dans la cryolithe fondue avait été observée en premier par Henri Sainte-Claire Deville.
- [9] Alusuisse a été reprise il y a quelques années par la société canadienne Alcan, qui absorba peu après Péchiney. À propos du refus par Péchiney d'acquiescer le brevet de Héroult, on raconte l'anecdote suivante. Recevant Héroult dans sa propriété du sud de la France, Alfred Rangod, *alias* Péchiney (le nom de son beau-père qu'il avait accolé à son propre nom), directeur général de la société Péchiney de 1877 à 1916, *a priori* peu intéressé par la proposition de Héroult, proposa à celui-ci de jouer avec lui l'achat du brevet au billard. Excellent joueur de billard (français), Péchiney se sentait sûr de gagner, ce qui arriva et Héroult dut repartir avec son brevet... que Péchiney dut acquiescer ultérieurement.
- [10] Depuis déjà longtemps, il était supposé que le courant électrique est de nature corpusculaire. George Johnstone Stoney en avait émis l'hypothèse en 1874 et avait proposé en 1894 de nommer « électron » (du mot grec signifiant ambre) la charge électrique (négative) élémentaire. Mais l'existence de cette particule fut effectivement prouvée en 1897 par les expériences du physicien anglais Joseph John Thomson (1856-1940, prix Nobel en 1906) et la valeur de la charge de l'électron déterminée en 1908 par le physicien américain Robert A. Millikan (1868-1953, prix Nobel en 1923).
- [11] La relation établie, différente de l'équation de Butler-Volmer, permet néanmoins de retrouver celle-ci, mais seulement dans des conditions d'approximation valables pour les faibles valeurs du surpotentiel.
- [12] Adolf Fick, physiologiste allemand (1829-1901), qui établit empiriquement ses lois en 1855.
- [13] La notion de pH a été introduite en 1909 par le chimiste danois Søren Sørensen (1868-1939).
- [14] Pour que le courant soit correctement stationnaire, la vitesse de variation du potentiel ne doit pas être trop élevée. Notons encore que l'épaisseur de la couche-limite de Nernst à la surface de la microélectrode rotative est de l'ordre d'une dizaine de microns.
- [15] À noter la contribution importante du point de vue instrumental de la société lyonnaise Tacussel dans la fourniture aux expérimentateurs de matériel électrochimique performant, notamment en étant la première société au monde à produire commercialement des potentiostats pilotés pour tracer les voltampérogrammes.
- [16] Un certain nombre d'électrochimistes francophones utilisent couramment les termes de « voltammétrie » et de « voltammogrammes » (avec deux m), dérivés directement des termes anglais « voltammetry » et « voltammograms ». Ces désignations paraissent incorrectes car le mot anglais « ammeter » correspond au français « ampèremètre » (et non « ammètre » !).
- [17] Le terme « réversible » est utilisé ici dans le sens de « pouvant donner lieu à la réaction en sens inverse » et non dans le sens thermodynamique.
- [18] Dans ce domaine, il faut signaler la contribution essentielle de Jean-Michel Savéant et de son équipe, à Paris, à l'édification de l'*électrochimie organique*, en établissant, par la théorie et l'expérience, les moyens d'analyser les processus réactionnels de la chimie organique réalisés électrochimiquement. Durant toute la période des années 1970 et 80, une « école » d'électrochimie organique s'est constituée en France notamment grâce à d'éminents chercheurs comme, outre J.-M. Savéant, Georges Cauquis à Grenoble, Jacques Simonet à Rennes, Étienne Laviron à Dijon, Jacques Périchon à Thiais...
- [19] D'autres méthodes que celles citées ici, correspondant à d'autres modes d'obtention de caractéristiques faisant intervenir un courant d'électrolyse et le potentiel d'électrode, ont été introduites notamment en vue de l'exploitation à des fins d'analyse chimique, mais n'ont pas survécu au développement d'autres méthodes analytiques plus performantes.
- [20] Parmi les pionniers de cette méthodologie, il faut citer I. Epelboin et son équipe, à Paris.
- [21] Jean-Robert Argand (1768-1822), mathématicien franco-suisse qui introduisit le premier en 1806 l'interprétation géométrique des nombres complexes ; Harry Nyquist (1889-1976), physicien américain d'origine suédoise.
- [22] Faraday avait supposé que la dissociation des électrolytes forts en solution en ions libres résultait du passage du courant électrique. C'est Arrhenius qui posa l'hypothèse, quasiment inadmissible pour la plupart de ses contemporains, que cette dissociation existait dès la dissolution, même en l'absence de courant électrique.
- [23] La définition de Brønsted-Lowry connue elle aussi des résistances à l'adoption et, dans l'enseignement secondaire et universitaire français, l'ancienne définition d'Arrhenius continua d'être enseignée jusqu'après la fin de la Seconde Guerre mondiale. On doit à Gaston Charlot (1904-1994) d'avoir introduit en France la définition moderne des systèmes acide-base, comme la notion générale de couple accepteur-donneur de particules variées, et rendu incontournable son utilisation (par son enseignement et ses ouvrages, à partir des années 1940).
- [24] Parmi les membres fondateurs : le Belge Marcel Pourbaix, les Français Gaston Charlot et Gabriel Valensi, le Britannique J.O.M. Bockris, les Américains d'origine belge Paul Delahay et Pierre Van Rysselberghe, l'italien Roberto Piontelli, le Tchèque Jaroslav Heyrovsky...



### Bernard Trémillon\*

Aujourd'hui retraité, il a été professeur à l'Université Pierre et Marie Curie (Paris 6) et à l'École Nationale Supérieure de Chimie de Paris qu'il a dirigée de 1992 à 1996. Il a créé en 1962 et dirigé jusqu'en 1992 le laboratoire actuellement appelé Laboratoire d'Électrochimie et de Chimie Analytique (UMR 7575) de l'ENSCP. Auteur ou co-auteur de plus de 150 articles, il est également l'auteur ou co-auteur de six ouvrages, dont le dernier, *Électrochimie analytique et réactions en solution*, est paru en 1993 aux éditions Masson.

\* 44 rue de Gometz, 91440 Bures-sur-Yvette.  
Courriel : bernard.tremillon@wanadoo.fr

Connaissez-vous bien le site de l'AC ?  
[www.lactualitechimique.org](http://www.lactualitechimique.org)  
 Alors vite, à votre souris !

# Électrochimie & Art

Coordinateur : André Savall

L'application des progrès de la science et de la technologie dans le domaine de l'art et de la décoration est une pratique ancienne, et cela est particulièrement vrai dans la gestion du patrimoine. L'application de l'électrochimie dans les secteurs de la conservation et de la restauration d'objets d'art et d'archéologie est devenue aujourd'hui une réalité. Sous l'impulsion de recherches menées dans des laboratoires publics, privés ou encore grâce au mécénat, des techniques électrochimiques ont été développées et permettent aujourd'hui de produire des objets métalliques décoratifs utilisés dans la vie courante ou bien dans l'industrie du luxe. Le traitement électrolytique d'objets métalliques et même d'objets non conducteurs issus de vestiges sous-marins ont permis la stabilisation d'états de surface d'œuvres d'art uniques mais aussi des restaurations remarquables, ainsi que des restitutions inestimables. L'électrochimie utilisée comme outil de traitement de surface connaît aujourd'hui des développements impressionnants en décoration. De plus, comme le pressentait déjà le physicien italien Leopoldo Nobili en 1826, cette technique peut, par la génération de surfaces colorées, se mettre à la disposition de la création artistique.

\* savall@chimie.ups-tlse.fr

## Les techniques électrochimiques au service du patrimoine

Virginia Costa et Luc Robbiola

<b>Résumé</b>	Notre patrimoine culturel est unique et doit être conservé pour les générations futures, même si une lente et progressive détérioration des matériaux qui le constituent est inévitable. Parmi les différentes techniques scientifiques appliquées à la conservation des objets culturels métalliques, les méthodes électrochimiques sont utilisées depuis de nombreuses années et leur domaine d'application ne cesse de croître. Les deux domaines de conservation – traitement et recherche/prévention – sont présentés et illustrés par de nombreux exemples pratiques. Dans leur ensemble, les méthodes électrochimiques sont accessibles, relativement simples d'emploi et bien adaptées aux demandes spécifiques de la conservation du patrimoine.
<b>Mots-clés</b>	<b>Électrochimie, nettoyage, identification, matériaux culturels, traitement électrochimique, conservation préventive.</b>
<b>Abstract</b>	<b>Electrochemical techniques for cultural heritage</b> Cultural artefacts are unique and must be conserved for the future generations, even if a slow but progressive deterioration of their constituting materials is unavoidable. Among the different scientific methods employed in the conservation of metallic artefacts, electrochemical techniques have been increasingly applied in the last decades. The two application fields in conservation – treatment and research – are presented and illustrated by numerous practical examples. Electrochemical methods are accessible and versatile, in agreement with the specific demand of cultural heritage conservation.
<b>Keywords</b>	<b>Electrochemistry, cleaning, identification, cultural materials, electrochemical treatments, preventive conservation.</b>

Les objets culturels sont souvent uniques et nécessitent la mise en place d'un ensemble de moyens d'intervention, curatifs ou préventifs, visant à en prolonger l'existence tout en respectant leur nature. Cette tâche est complexe, vu leur caractère d'unicité, leur nature hétérogène, mais aussi leur histoire souvent inconnue [1]. Parmi l'ensemble des interventions de conservation possibles, l'électrochimie s'est révélée être une méthode précise et efficace, adaptée aux exigences imposées par ces matériaux particuliers. Les premières applications pour le traitement d'objets métalliques anciens remontent à la fin du XIX<sup>e</sup> siècle [2]. Idéalement, cette technique offre la possibilité d'inverser le processus de corrosion qui a conduit à

l'oxydation progressive du métal. Ainsi, sur la base de ce principe, la première « configuration électrochimique » employée pour traiter des monnaies en argent corrodées a été de les mettre en contact avec des épingles en fer en présence du jus de citron. Plus tard, l'utilisation de générateurs extérieurs a été introduite avant que ne se généralise la mise en œuvre du potentiostat, permettant un meilleur contrôle des processus. Actuellement, l'électrochimie est exploitée tant pour le traitement des œuvres métalliques que pour l'analyse des produits d'altération ou la compréhension des processus mis en jeu. Ces deux aspects seront traités ci-après sur la base de plusieurs exemples pratiques de conservation.

## Le traitement des objets culturels

Idéalement, le traitement de matériaux métalliques corrodés doit remplir les conditions suivantes :

- transformer la (les) couche(s) de corrosion en une structure plus stable thermodynamiquement révélant la forme originelle de l'objet ;
- éliminer les composés capables d'engendrer une corrosion récidivante et réduire les couches de produits de corrosion poreux afin de consolider l'objet ;
- enfin, ne pas modifier l'aspect visuel de l'objet.

En pratique cependant, ces conditions ne sont jamais atteintes simultanément. Dépendant de l'état de dégradation de l'objet et de sa composition, les priorités diffèrent selon que le nettoyage, la stabilisation ou la consolidation sont privilégiés.

### Le nettoyage

Dans le cas des objets métalliques structurellement intègres, présentant seulement une fine couche de ternissure superficielle qui perturbe sa lisibilité, le nettoyage consiste à enlever cette couche indésirable sans intervenir sur le substrat métallique. Le nettoyage électrochimique a pour objectif de réduire la couche de ternissure [3]. La méthode « galvanique » ou « par contact » a été le précurseur des traitements électrochimiques encore appliqués de nos jours [4] : dans une solution conductrice, l'objet est mis en contact avec un métal moins noble qui, en s'oxydant, entraîne la formation d'une pile et la réduction de la couche de ternissure.

Alternativement, l'utilisation d'un générateur de courant et d'une anode chimiquement inerte offre l'avantage de permettre le contrôle de la vitesse des réactions qui ont lieu à la surface de l'objet et aussi de limiter la pollution de l'électrolyte par les produits de corrosion de l'anode. La composition de l'électrolyte peut également être adaptée en fonction de la nature et de la solubilité des espèces corrosives présentes sur l'objet. La plupart des applications utilisant cette méthode concerne le traitement des objets en argent, nettoyés dans des solutions électrolytiques de carbonate de sodium [5], d'acide formique [6], ou de nitrate de sodium (figure 1). D'autres métaux sont aussi nettoyés par cette méthode utilisant différents électrolytes : des objets en fer en milieu basique d'hydroxyde de sodium [7], des jetons en plomb dans des solutions de soude ou d'acide sulfurique [4]. La technique est aussi très couramment employée pour l'enlèvement des couches épaisses de

corrosion (dégangage) dans le cas d'objets trouvés en milieu marin. Le traitement s'effectue alors par application d'un potentiel très négatif, produisant un dégagement d'hydrogène à l'interface gangue/couche compacte de corrosion. L'action mécanique de ce bullage permet le décollage de la gangue avec une remarquable efficacité, supérieure à celle d'un traitement mécanique [4, 8].

Plus récemment, l'utilisation d'un potentiostat pour le nettoyage permet la réduction sélective des composés de surface par l'application d'un potentiel bien défini. Proposée pour la première fois pour traiter des jetons en plomb [9], cette technique très sélective a été spécialement utilisée pour le nettoyage d'objets présentant un décor de surface de nature différente de celle du métal de base, comme par exemple pour les alliages base cuivre argentés ou les objets en argent doré [10]. Elle a été également appliquée pour traiter des objets composites, tels que les franges de drapeaux argentés [11]. Alternativement, afin d'éviter l'immersion de l'objet dans un électrolyte, cette méthode peut être appliquée localement avec l'aide de tampon ou de crayon électrochimiques [12].

### La stabilisation

À la différence des objets historiques simplement ternis, les objets sortis de fouilles terrestres ou aquatiques sont souvent dans un état de corrosion très avancé. Même s'ils gardent plus ou moins leur forme extérieure, ils sont fortement minéralisés et peuvent présenter des couches de produits de corrosion interne, riches en espèces anioniques (chlorures ou sulfures) dont la réaction à l'atmosphère peut induire la réactivation du processus de dégradation. Ceci est typiquement observé pour les objets en fer trouvés en milieu marin qui, à l'air libre et en quelques jours, peuvent éclater du fait des réactions se produisant avec les composés chlorurés. L'élimination de telles espèces anioniques est donc fondamentale pour une bonne conservation de ces matériaux. Elle s'effectue sous polarisation cathodique de l'objet, ce qui permet l'extraction des anions, formant généralement des espèces solubles en solution. Ce traitement, qui peut durer plusieurs semaines, est contrôlé durant l'opération par le dosage des anions extraits au cours du temps. Par rapport à un traitement purement chimique, l'application d'un potentiel négatif à un objet corrodé permet non seulement d'accroître la quantité d'anions extraits mais aussi d'en accroître la vitesse d'extraction (voir *annexe I* sur le site de *L'Actualité Chimique*). Les traitements d'extraction des chlorures ont été ainsi appliqués sur des objets minéralisés en fer [13], en alliages de cuivre [14] ou d'aluminium [15].

### La consolidation

Pour des objets très corrodés et extrêmement fragiles d'un point de vue structural, une procédure dite de « consolidation réductrice » a été employée. Par application d'une faible densité de courant sur une longue période de temps, il a été supposé que la réduction progressive des couches de produits de corrosion entraînerait la formation d'un « réseau métallique » préservant les détails de surface. Ces traitements de consolidation ont été développés dans les années 60 par le British Museum, notamment

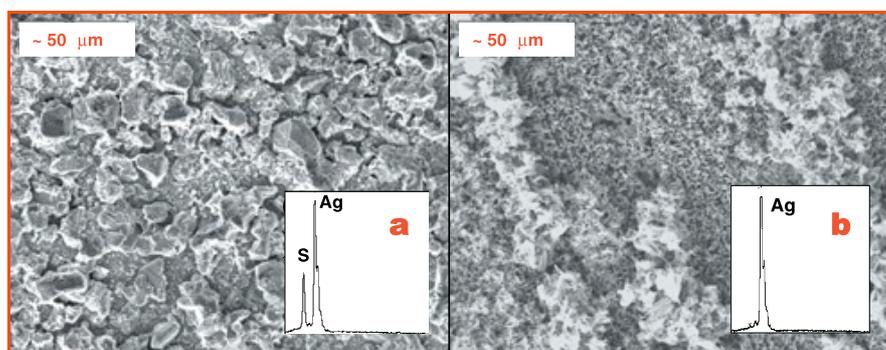


Figure 1 - Surface d'argent artificiellement terni.

(a) Morphologie et composition (spectre EDS) avant traitement mettant en évidence la présence d'un sulfure d'argent ; (b) Même zone après nettoyage électrochimique dans solution aqueuse 0,1 M NaNO<sub>3</sub> [3].

pour des objets en argent, comme celui de la lyre provenant d'Ur (Mésopotamie) complètement minéralisée [16-17]. Afin de comprendre les processus mis en jeu, une étude sur les variations dimensionnelles engendrées par ce traitement de réduction a été conduite sur des échantillons d'AgCl de synthèse [18]. Cette méthode a aussi été appliquée avec succès sur le plomb par Lane [19].

L'utilisation d'un potentiostat a par la suite permis un meilleur contrôle des réactions impliquées dans ce type de traitement. Des enseignes de pèlerinage en plomb ont été traitées par polarisation dans une solution diluée d'acide sulfurique, à un potentiel situé juste avant le dégagement d'hydrogène. Ceci a conduit à la réduction de composés blanc-gris de carbonates de plomb (hydrocérusite) en plomb métallique d'aspect terne [9]. La réduction complète de la couche de corrosion a été confirmée par des observations métallographiques sur des sections transversales [20] (figure 2).

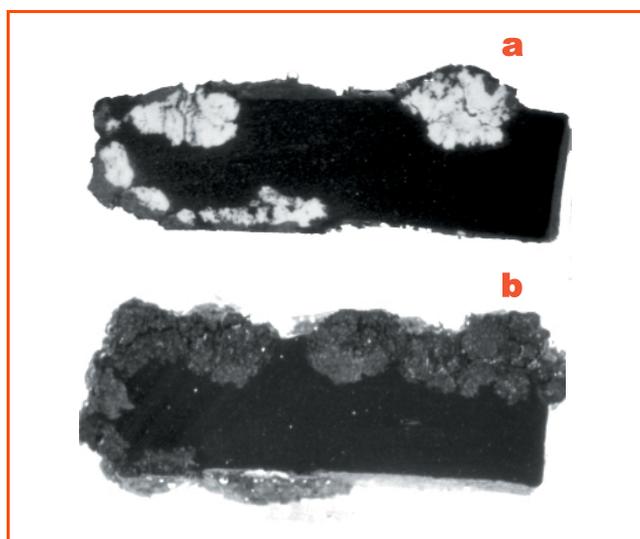


Figure 2 - Section transversale d'un objet en plomb corrodé, après polarisation cathodique à  $-0,9$  V/ECS en solution aqueuse  $0,5$  M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , pendant trois heures (a) et cinq jours (b) [20].

## Applications en science de la conservation

Outre leur utilisation pour le traitement des objets culturels, les techniques électrochimiques constituent un outil puissant et polyvalent pour la recherche en conservation, permettant d'obtenir, de façon simple et accessible, des informations nécessaires sur la nature de ces objets et/ou leurs produits de corrosion associés. Elles permettent de plus l'évaluation de l'impact environnemental sur la stabilité des objets métalliques et l'évaluation de la performance de revêtements protecteurs ou d'inhibiteurs de corrosion.

### Identification des métaux, alliages et produits de corrosion

Un des problèmes essentiels en conservation est de bien identifier le matériau et son état d'altération avant d'envisager tout traitement. Du fait de la spécificité des objets culturels,

tout prélèvement doit être évité ou réduit au minimum, ce qui limite les méthodes envisagées pour l'analyse. Grâce à leur extrême sensibilité, les techniques électrochimiques telles que la voltammétrie de microparticules (VMP) [21] peuvent s'appliquer à des quantités infimes de matériau (de l'ordre du  $0,1$   $\mu\text{g}$ ). Il s'agit d'une méthode non invasive et sélective, rapide et applicable sur les lieux où sont présentés ou stockés les objets. Dans la pratique, le prélèvement du matériau à analyser est mécaniquement transféré, par simple grattage, à la surface d'une électrode de graphite imprégnée de paraffine (PIGE : « paraffin-impregnated graphite electrode ») avant d'être immergée dans un électrolyte approprié.

L'analyse consiste tout d'abord en une étape de polarisation cathodique afin d'assurer la réduction des produits prélevés, puis à effectuer un balayage vers les valeurs positives de potentiel. Les pics de courant obtenus peuvent alors être attribués à l'oxydation d'un métal donné. L'étude d'une fibule gallo-romaine a été conduite par cette méthode [22]. L'examen visuel à la loupe binoculaire a permis d'identifier deux aspects de surface : le premier était de couleur verte sur le corps et la base de l'objet, tandis que le second de couleur grise était limité au niveau des cannelures, sur la partie supérieure de l'arc de la fibule (figure 3a). La question était de savoir si ce dernier correspondait à l'ajout d'un élément de décor, et devait être conservé comme tel, ou bien s'il s'agissait d'une altération à nettoyer. Les prélèvements ont été faits de façon très localisée et sélective, par frottement léger de l'électrode PIGE directement sur chacune des régions d'intérêt. Les résultats obtenus par voltammétrie ont clairement montré la présence de différents composés. Pour le produit vert, la présence de cuivre a été mise en évidence, tandis que le produit gris des cannelures contenait aussi de l'étain et probablement du plomb (figure 3b). Ces résultats ont permis de confirmer l'emploi de l'étain comme élément de décoration de la fibule au niveau des cannelures.

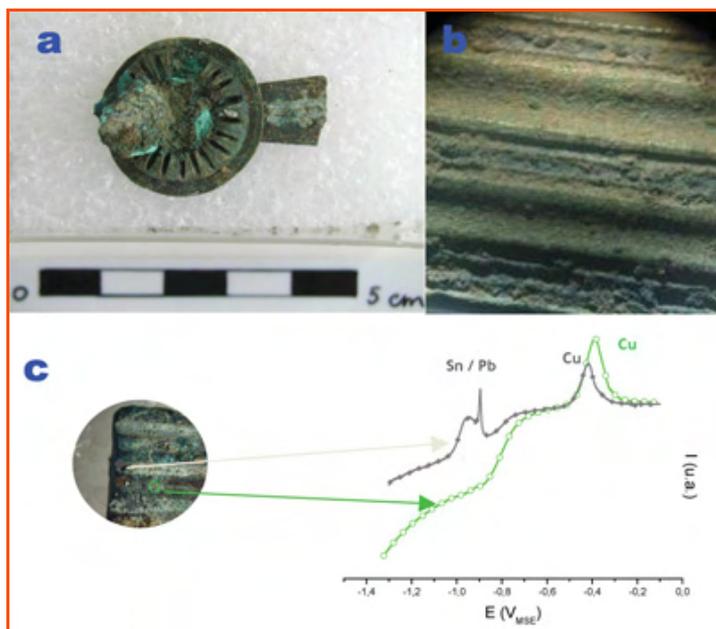


Figure 3 - Fibule gallo-romaine (a) présentant des produits verts et gris en régions bien définies (b) ; Voltammétrie à balayage linéaire de potentiel (LSV : « linear sweep voltammetry ») pour les deux régions confirmant la présence d'étain et de plomb dans le produit gris des cannelures (c).

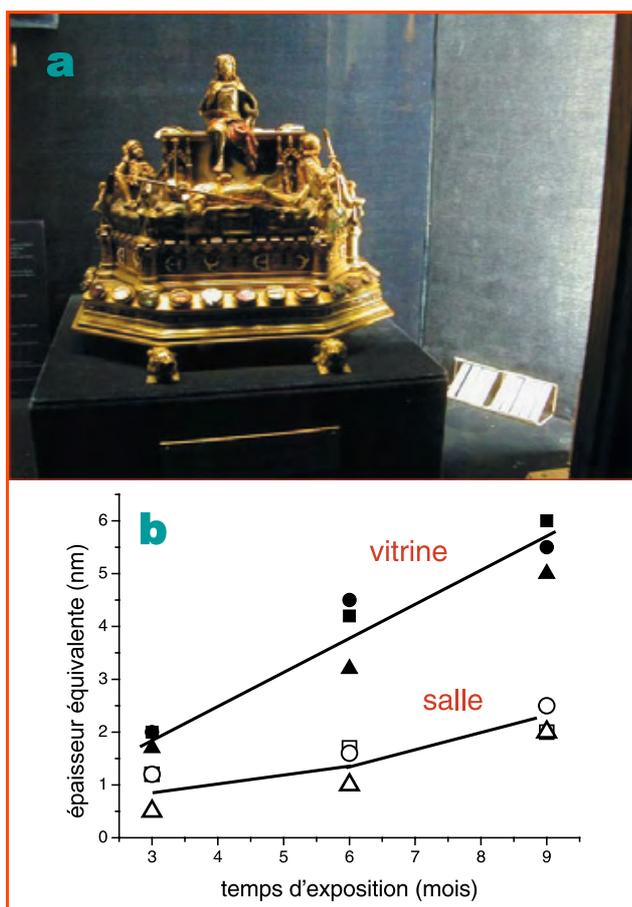


Figure 4 - Évaluation de l'impact environnemental sur la conservation des matériaux métalliques culturels.

(a) Exposition des échantillons témoins à l'intérieur d'un lieu d'exposition (Palais du Tau, Reims) ; (b) Détermination de la quantité oxydée (exprimée en épaisseur normalisée par unité de surface) en fonction du temps pour les capteurs en argent exposés en salle (symboles pleins) et en vitrine (symboles vides).

### Impact de l'environnement sur les objets du patrimoine

Malgré tous les soins apportés à leur conservation par les institutions muséales, les objets culturels peuvent être encore menacés par certains polluants émis par les matériaux de construction des réserves ou ceux utilisés pour la fabrication des vitrines. Même si ces polluants sont présents en faible quantité, du fait de la formation possible de microclimats, ils contribuent à la détérioration, voire même à la destruction de l'objet.

L'évaluation préventive des sources potentielles de conditions agressives, telles que les émanations issues des matériaux utilisés dans la confection des vitrines ou les dépôts de particules d'aérosol ambiant, peut être menée par exposition de capteurs métalliques témoins (Ag, Cu, Pb) qui réagissent rapidement et sélectivement avec certains polluants de l'air pour former une couche de ternissure (figure 4a). L'analyse de cette couche par réduction électrochimique renseigne sur la nature chimique et la quantité des produits et sur la cinétique de croissance pour un lieu d'exposition donné. De cette façon, les éléments nocifs peuvent non seulement être identifiés, mais il est également possible d'évaluer leur effet synergétique en présence d'autres polluants et d'humidité. Les conditions de conservation en différents endroits d'exposition ou de stockage peuvent ainsi être évaluées et comparées. La figure 4b met en évidence le comportement de capteurs exposés dans une même salle de

musée, l'un dans une vitrine et l'autre à l'extérieur de celle-ci. Même si aucune ternissure n'est apparente visuellement sur les capteurs, la réduction électrochimique permet cependant de détecter la présence de film oxydé et de calculer la charge impliquée dans leur réduction. La figure 4 reporte l'épaisseur équivalente de la couche de ternissure formée à la surface des capteurs en argent en fonction du temps d'exposition dans les deux lieux. La comparaison des courbes obtenues pour ces différents emplacements montre clairement l'effet « ralentisseur » de la vitrine sur la vitesse de ternissement par rapport aux coupons directement exposés dans la salle [23]. Ces résultats montrent l'importance des conditions de conservation. Ici, il est mis en évidence les effets probables des particules de l'aérosol et l'influence des conditions variables d'humidité relative et de température, plus importantes dans une salle que dans une vitrine.

Une autre application des méthodes électrochimiques porte sur la compatibilité entre les alliages métalliques employés comme armature dans les monuments historiques et leurs produits de scellement. Ainsi, le comportement de différents alliages dans un extrait aqueux des produits de scellement a été évalué à l'aide des courbes de polarisation anodique tracées à partir du potentiel de circuit ouvert. La figure 5 compare le comportement d'un acier inox et d'un alliage fer-nickel vis-à-vis de deux types de scellement (une résine polyester et du plâtre). La présence du pic d'oxydation pour les alliages fer-nickel dans ces milieux atteste leur incompatibilité, indiquant un risque potentiel de corrosion s'ils sont employés ensemble. Ces derniers résultats indiquent que cette méthode peut être utilisée pour une évaluation simple et rapide de la corrosivité de certains produits commerciaux employés en conservation [24].

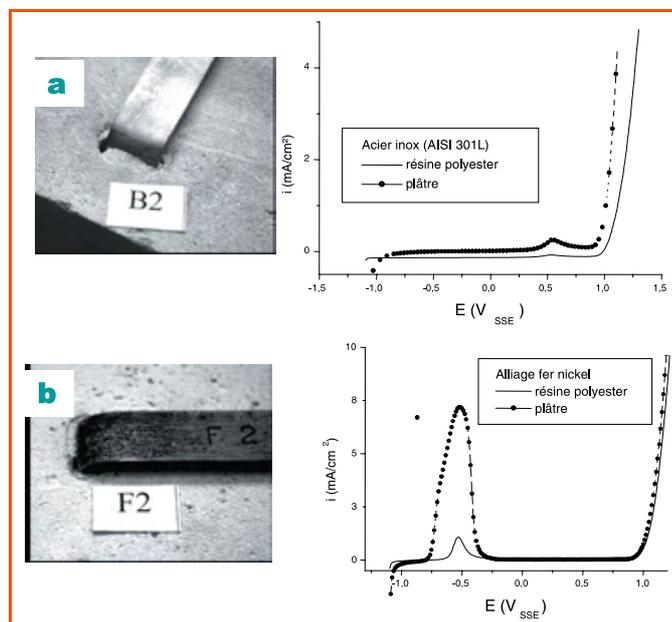


Figure 5 - Évaluation de la compatibilité entre les alliages métalliques et les produits de scellement.

Courbes de polarisation anodique d'un acier inoxydable (a) et d'un alliage Fe-Ni (b) en présence d'extraits de produits de scellement (résine polyester et plâtre) en solution aqueuse.

### Évaluation de la capacité de protection (inhibiteurs, cires, vernis)

La conservation des objets implique leur préservation sur le long terme. De fait, il est souvent nécessaire de protéger

et isoler la surface des objets du contact de l'environnement ambiant. Pour cela, des produits de protection comme des cires, vernis ou inhibiteurs de corrosion sont généralement appliqués sur les objets culturels et les méthodes électrochimiques sont ici des outils fondamentaux employés pour évaluer leur efficacité. Elles permettent de comparer différents systèmes de protection, et aussi de tester leur efficacité sur le long terme. Les tests peuvent être très simples, tels que le suivi du potentiel de circuit ouvert au cours du temps ou la mesure des variations de la résistance de polarisation, ou plus complexes, comme ceux effectués par spectrométrie d'impédance électrochimique (EIS).

En ce qui concerne les inhibiteurs de corrosion, l'efficacité de molécules de nature organique a été testée principalement pour les matériaux ferreux et base cuivre parfois associés à d'autres matériaux. Par exemple, le traitement de matériaux composites bois-fer, rencontrés sur des objets archéologiques immergés en milieu marin, implique l'emploi de solution aqueuse de polyéthylène glycol (PEG) pour traiter les bois. Ce dernier présentant une action agressive sur le métal, l'efficacité d'un inhibiteur ajouté à la solution a pu être évaluée et les résultats obtenus lors de ces traitements ont confirmé le rôle bénéfique d'un inhibiteur commercial anodique [25]. Une autre étude basée sur des mesures en impédance électrochimique a confirmé ces résultats et a permis de plus d'optimiser la concentration d'inhibiteur à ajouter [26].

Pour le cuivre et les alliages cuivreux, de nombreuses études ont porté sur le rôle du benzotriazole (BTA), inhibiteur industriel bien connu pour ces matériaux. Ainsi, dans le cas de traitement en milieu polyéthylène glycol de matériaux composites provenant de fonds marins, la bénéfique influence du BTA sur la protection du cuivre corrodé ou sain a été mise en évidence [27]. Des mesures de polarisation ont permis également de caractériser en milieu NaCl les couches d'oxydes formées sur du cuivre, de l'étain et d'un alliage cuivre-étain, en présence et en l'absence de BTA [28]. Les résultats ont montré qu'il existait des différences significatives tant dans la valeur du potentiel de circuit ouvert qu'entre les quantités réduites (voir *annexe II* sur le site de *L'Actualité Chimique\**). Les auteurs ont ainsi conclu que le BTA stabilise le cuivre mais non l'étain, la protection du bronze étant assurée par la présence de composé d'oxyde de cuivre en surface.

Plus récemment, et afin de s'affranchir du caractère toxique du BTA, d'autres inhibiteurs ont été étudiés par voltammétrie cyclique et spectrométrie d'impédance. Le comportement du phénylthiazole thione (PTS) [29], de l'imidazole, du thiadiazole [30-31] et du bitriazole [32] ont été caractérisés sur des bronzes artificiellement patinés immergés en milieux chlorurés ou en solution aqueuse simulant l'environnement de pluies urbaines acides. Pour la première fois, le comportement d'une patine artificielle isolée du substrat métallique a pu aussi être évalué. La résistance de transfert de charge, déterminée à partir d'un calcul de régression non linéaire des courbes d'impédance (EIS), a pu ainsi corroborer l'effet inhibiteur du bitriazole suggéré par les résultats de voltampérométrie cyclique [32].

Au-delà du rôle des inhibiteurs de corrosion sur la protection des matériaux métalliques culturels, l'évaluation de la protection apportée par les cires ou vernis a été aussi conduite à partir des méthodes électrochimiques. Leur efficacité a été testée sur les sculptures en bronze exposées en milieu atmosphérique par résistance de polarisation et EIS. Ainsi, l'état de préservation de neuf sculptures en alliage cuivreux a été comparé à partir de la mesure de leur

résistance de polarisation pour trois moments différents : avant, juste après l'application de la protection et après deux ans d'exposition [33]. Les résultats ont confirmé l'efficacité d'un revêtement largement employé en restauration – celui de l'Incralac (composé polymère acrylique ayant des propriétés anticorrosives) plus de la cire microcristalline –, mais ils ont également mis en avant certaines faiblesses, notamment dans le cas de contacts répétés du revêtement par les mains des visiteurs.

Un appareil portable de spectrométrie d'impédance électrochimique (EIS) a aussi été mis au point pour suivre *in situ* le comportement de revêtements protecteurs appliqués sur les bronzes d'art [34]. Pour cela, un électrolyte de faible concentration en chlorures et sulfates (quelques  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) a été sélectionné et utilisé. La méthode EIS a été employée pour évaluer non seulement la capacité protectrice de cires microcristallines commerciales, mais également l'effet de leur condition d'application sur leur performance. Après application des cires sur des échantillons témoins de cuivre, les tests électrochimiques ont été effectués avant et après exposition à des cycles corrosifs alternés d'humidité et de température [35]. Les résultats ont montré des différences significatives dans leur comportement en fonction du mode d'application (cire appliquée à chaud ou à froid). Le contraste est d'autant plus marqué que la cire considérée possède un point de fusion élevé.

## Bilan et perspectives

Cette présentation synthétique montre que les méthodes électrochimiques sont couramment employées à tous les niveaux de la conservation des objets culturels métalliques. Le principal avantage de ces méthodes réside dans leur innocuité par rapport au métal de base. La sélectivité de la technique potentiostatique permet un contrôle efficace des réactions se produisant à la surface des objets. Ainsi, selon la nature de l'électrolyte choisi et/ou du potentiel appliqué, il est possible de choisir un traitement de conservation précis et bien adapté aux cas à traiter, notamment dans le cas de traitement localisé. Quand la stabilisation et la consolidation sont requises, le traitement électrochimique facilite de manière conséquente l'extraction des ions agressifs (ions chlorure principalement), diminuant d'autant le temps de traitement et le coût d'intervention.

Du point de vue des applications de recherche en conservation, l'utilisation des techniques électrochimiques apporte de nombreuses informations sur la nature des matériaux constitutifs des objets et contribue à définir les moyens de conservation à appliquer.

## Note et références

- \* Documents en annexe sur [www.lactualitechimique.org](http://www.lactualitechimique.org), page liée à la présentation du présent article (fichier pdf téléchargeable gratuitement).
- [1] Chimie et patrimoine culturel, *L'Act. Chim.*, vol. 1 : 312-313, 2007 ; vol. 2 : 318, 2008.
  - [2] Rathgen F., *Die Konservierung von Altertumsfunden: II und III Teil*, W. de Gruyter (ed), Berlin, 1924, p. 37-40, 102-107.
  - [3] Costa V., *Reviews in Conservation*, 2001, 2, p. 19.
  - [4] Plenderleith H.J., Werner A.E., *The Conservation of Antiquities and Works of Art*, 2<sup>nd</sup> ed., 1971, p. 221-227 et 266-270
  - [5] Jahr U., *Arbeitsblätter für Restauratoren*, 1988, 1(3), p. 93.
  - [6] Lykiardopoulou-Petrou M., Beloyannis N., Experimental comparative study of three different cleaning processes on Athenian silver coins (tetradrachms) from classical times, *Look After the Pennies*, D. Goodburn-Brown, J. Jones (eds), Archetype Books, Londres, 1998, p. 85-88.
  - [7] Schiereck A., *Arbeitsblätter für Restauratoren*, 1969, 2(1), p. 18.
  - [8] Bertholon R., Nettoyage et stabilisation de la corrosion par électrolyse, *La conservation des métaux*, C. Volfovsky (ed), CNRS Éditions, Paris, 2001, p. 83-101.

- [9] Carradice I.A., Campbell S.A., *Studies in Conservation*, **1994**, 39, p. 100.
- [10] Degrygn C., Jerome M., Lacoudre N., *Corrosion Australasia*, **1994**, 18(2), p. 16.
- [11] Vacquie C., Mise au point d'un traitement de nettoyage de surfaces en argent doré ternies : étude sur les filets métalliques des franges de drapeaux, *Rapport D.5771 - EDF Valectra*, **1994**.
- [12] Aldaz A., España T., Montiel V., Lopez-Segura M., *Studies in Conservation*, **1986**, 31, p. 175.
- [13] Beaudoin A., Clerice M.-C., Françoise J., Labbe J.-P., Loepper-Attia M.-A., Robbiola L., Corrosion d'objets archéologiques en fer après déchloration par la méthode au sulfite alcalin, *METAL 95*, I.D. MacLeod, S.L. Pennec, L. Robbiola (eds), James and James, Londres, **1997**, p. 170-177.
- [14] Bertholon R., Bell B., Blengino J.-M., Lacoudre N., Stabilisation de la corrosion d'un objet archéologique en alliage cuivreux par électrolyse à faible polarisation dans le sesquicarbonate de sodium – dernières expériences, *METAL 95*, I.D. MacLeod, S.L. Pennec, L. Robbiola (eds), James and James, Londres, **1997**, p. 209-219.
- [15] Degrygn C., *Studies in Conservation*, **1995**, 40, p. 10.
- [16] Organ R.M., *Application of Science to Examination of Works of Art*, Museum of Fine Arts, Boston, **1967**, p. 126.
- [17] Werner A.E., *Arbeitsblätter für Restauratoren*, **1967**, 1(3), p. 4.
- [18] Charambolous D., Oddy A.W., The consolidative reduction of silver, *Conservation in Archaeology and the Applied Arts*, IIC, Londres, **1975**, p. 219-227.
- [19] H. Lane, The reduction of lead, *Conservation in Archeology and the Applied Arts*, IIC, Londres, **1975**, p. 215-217.
- [20] Degrygn C., Le Gall R., *Studies in Conservation*, **1999**, 44, p. 157.
- [21] Scholz F., Schroeder U., Gulaboski R., *Electrochemistry of immobilized particles and droplets*, Springer, Berlin, **2005**.
- [22] Richard N., Madec S., Costa V., Caractérisation d'un décor de fibules romaines par technique électrochimique, *Actes de journées d'archéologie*, Toulouse, **2006**.
- [23] Costa V., Salvant J., Évaluation de l'impact de l'environnement sur la conservation des objets métalliques du patrimoine, *Cahiers techniques de l'ARAAFU*, Paris, **2006**.
- [24] Costa V., Texier A., *Restoration of cultural heritage: stainless steel as an alternative*, NACE International, Northern Area, Ottawa, Ca, **2003**.
- [25] Argyropoulos V., Rameau J.J., Dalard F., Degrygn C., *Studies in Conservation*, **1999**, 44, p. 39.
- [26] Bobichon C., Degrygn C., Dalard F., Tran Q.T., *Studies in Conservation*, **2000**, 45, p. 145.
- [27] Guilminot E., Degrygn C., Hiron X., Dalard F., Protection d'un cuivre archéologique par le benzotriazole (BTA) en milieu aqueux de polyéthylène glycol (PEG), *METAL 98*, W. Mourey, L. Robbiola (eds), James and James, Londres, **1998**, p. 234-241.
- [28] Ammeloot F., Millet B., Fiaud C., Robbiola L., Sutter E.M.-M., Characterization of naturally grown oxide layers on copper with and without benzotriazole by electrochemical and photoelectrochemical measurements, *METAL 95*, I.D. MacLeod, S.L. Pennec, L. Robbiola (eds), James and James, Londres, **1997**, p. 95-98.
- [29] Dermaj A., Hajjaji N., Joiret S., Rahmounia K., Shhiri A., Takenouti H., Vivier V., *Electrochim. Acta*, **2007**, 52, p. 4654.
- [30] Marusic K., Otmacic-Curkovic H., Takenouti H., Mance A.D., Stupnisek-Lisac E., *Chem. Biochem. Engineering Quarterly*, **2007**, 21, p. 71.
- [31] Muresan L., Varvara S., Stupnisek-Lisac E., Otmaj H., Marusi K., Horvat-Kurbegovi S., Robbiola L., Rahmouni K., Takenouti H., *Electrochim. Acta*, **2007**, 52, p. 7770.
- [32] Rahmouni K., Joiret S., Robbiola L., Shhiri A., Takenouti H., Vivier V., *Bulgarian Chem. Com.*, **2005**, 1, p. 26. Voir également l'article de Rahmouni et al. dans ce numéro spécial.
- [33] Bartùli C., Angelucci S., Lanuti S., Polarization resistance measurements for the monitoring of the corrosion rate of protected copper alloy sculptures, *Art'99*, **1999**, Istituto centrale per il restauro, Associazione italiana prove non-distruttive, Euroma, Rome, p. 1343-1359.
- [34] Letardi P., Beccaria A., Marabelli M., D'Ercoli G., Application of electrochemical impedance measurements as a tool for the characterization of the conservation and protection state of bronze works of art, *METAL 98*, W. Mourey, L. Robbiola (eds), James and James, Londres, **1998**, p. 303-308.
- [35] Krätschmer A., Doktor A., Mach M., Veränderung der Schutzwirkung von mikrokristallinen Wachsen auf Kupferblech unter termischer Wechselbelastung, *Bronze- und Galvanoplastik*, A. Doktor, M. Mach, B. Meißner (eds), Arbeitsheft 5, City: Landesamt für Denkmalpflege Sachsen und Sachsen-Anhalt, **2001**, p. 77-85.



Nous utilisons des matières premières renouvelables issues de la nature et les transformons en produits ultra-performants dans le plus grand respect de l'environnement.



Acteur mondial de premier plan dans le secteur de la chimie de spécialités, Cognis axe sa démarche sur des tendances internationales comme le bien-être et le développement durable. Avec nos produits, nos concepts marketing et nos solutions personnalisées, nous apportons des impulsions nouvelles sur de nombreux marchés industriels : cosmétiques, soins corporels, détergents et lessives, denrées alimentaires, nutrition et santé, vernis et peintures, lubrifiants, textiles, phytosanitaire ou extraction pétrolière.



Tous les sites de Cognis sont soumis aux mêmes exigences très strictes en terme de qualité, environnement, santé, social et sécurité. Nous apportons la même attention à tous : collaborateurs, clients, toutes personnes directement concernées par nos activités.

En 2000, Cognis devient la première entreprise de chimie à recevoir deux certifications mondiales, ISO 14001 et ISO 9001 pour ses cycles de gestion qualité et environnement



**Cognis France**  
185 avenue de Fontainebleau  
F-77310 Saint Fargeau Ponthierry  
TEL : +33 1 60 65 21 00  
FAX : +33 1 60 65 21 01  
<http://www.cognis.com>



V. Costa

**Virginia Costa** (auteur correspondant)

est chercheuse à Conservare (Institut de conservation-restauration, de conservation préventive et de recherches, associée au Laboratoire de Recherche de Monuments Historiques\*, et enseigne à l'Institut National du Patrimoine, département des restaurateurs.



L. Robbiola

**Luc Robbiola**

est ingénieur de recherche au CNRS, responsable du Service des Microscopies Électroniques\*\* de l'ENSC Paris, spécialisé en science des matériaux culturels métalliques (procédé d'altération des matériaux non ferreux).

\* Laboratoire de Recherches des Monuments Historiques, 29 route de Paris, 77420 Champs-sur-Marne.

Courriel : [virginia.costa@gmail.com](mailto:virginia.costa@gmail.com)

[www.culture.gouv.fr/culture/conservation/fr/laborato/conservare.htm](http://www.culture.gouv.fr/culture/conservation/fr/laborato/conservare.htm)

\*\* Service des Microscopies Électroniques, LECA, UMR 7575 CNRS/ENSCP/Université Paris 6, 11 rue Pierre et Marie Curie, 75005 Paris.

# Les techniques électrochimiques en conservation-restauration

## Du transfert de compétence au développement de nouveaux procédés

Christian Degriigny

<b>Résumé</b>	Si les techniques électrochimiques font partie de la panoplie des outils employés en conservation-restauration, elles ne sont que rarement mises en œuvre par les professionnels. Considérées comme agressives et d'approche difficile, on leur préfère les traitements mécaniques et chimiques. Pourtant, une bonne maîtrise des paramètres appliqués et la collaboration avec des experts du domaine sont l'assurance d'un traitement mené en toute sécurité. Après un bref historique sur l'utilisation de ces techniques, cet article présente les paramètres électrochimiques utiles aux professionnels de la conservation-restauration. Des cas d'école permettent d'illustrer les possibilités de ces techniques.
<b>Mots-clés</b>	<b>Traitements électrochimiques, application en conservation-restauration, transfert de compétence, approche pluridisciplinaire.</b>
<b>Abstract</b>	<b>Electrochemical techniques in conservation: from transfer of knowledge to the development of new processes</b> Although electrochemical techniques are typical tools used in the conservation field, they are only rarely employed by the conservators themselves. Considered as dangerous and difficult to handle, mechanical and chemical treatments are preferred. A good control of the parameters applied and the collaboration with experts in the field should assure that the treatment is carried out safely. After a brief historical background on the use of these techniques, this paper presents the key electrochemical parameters useful to conservation professionals. Case studies illustrate the possibilities of these techniques and references are given to the most innovative related works.
<b>Keywords</b>	<b>Electrochemical treatments, application to the conservation field, knowledge transfer, multidisciplinary approach.</b>

Les techniques électrochimiques sont employées en conservation-restauration à la fois pour nettoyer, stabiliser (extraire des espèces agressives tels les chlorures) et protéger des objets métalliques. Si à l'origine elles étaient développées et appliquées par des chercheurs en conservation-restauration (chimistes pour la plupart), elles ont peu à peu fait partie de la panoplie des traitements utilisés par les conservateurs-restaurateurs. Des expériences malheureuses, l'absence de formation adéquate et de recherches appropriées dans le domaine ont fait que ces techniques ont été quelque peu délaissées au profit d'autres considérées comme moins dangereuses tels les traitements mécaniques ou chimiques. Aujourd'hui, les techniques électrochimiques sont bien mieux maîtrisées. L'objectif de cet article est de montrer comment elles sont utilisées par les professionnels de la conservation-restauration et de préciser les limites de leur utilisation.

### Rappel historique

L'un des premiers chercheurs à utiliser les techniques électrochimiques en conservation-restauration fut l'Allemand Friedrich Rathgen (1862-1942) qui à la fin du XIX<sup>e</sup> siècle polarisait cathodiquement des bronzes archéologiques pour les stabiliser [1-2]. Quelques années plus tard, elles sont employées sur des objets similaires aux États-Unis par Fink et Eldridge [3]. Loin de les considérer comme des « recettes », ceux-ci ont vite mesuré l'importance et la

difficulté de bien maîtriser les concepts scientifiques à la base de ces procédés.

Au milieu du XX<sup>e</sup> siècle, c'est l'Anglais Plenderleith qui préconise les traitements électrochimiques non seulement sur des bronzes, mais également sur des ferreux [4]. Il préfère cependant le principe de l'anode sacrificielle complété par des traitements mécaniques aux polarisations menées par ses prédécesseurs. Il propose néanmoins des conditions de nettoyage et de stabilisation par voie électrolytique (grâce à une source de courant extérieur : batterie, alimentation stabilisée...) sur des ferreux (10 A/dm<sup>2</sup>) et des bronzes (2 A/dm<sup>2</sup>). C'est encore aux États-Unis que de nouveaux développements sont réalisés par Hamilton qui emploie l'électrochimie pour le traitement d'objets issus de fouilles sous-marines [5]. Cette approche est poursuivie par North en Australie, qui suggère de polariser les objets non plus à courant constant mais à tension constante pour les stabiliser [6]. Les valeurs retenues sont de 5 V pour le fer forgé et 3 V pour la fonte de fer.

Des progrès considérables ont été réalisés grâce aux travaux du laboratoire Valectra d'Électricité de France qui s'est spécialisé lui aussi dans le traitement d'objets issus de fouilles sous-marines entre 1985 et 1995 [7]. Contrairement aux approches précédentes, c'est le potentiel à appliquer au matériau à traiter qui est considéré comme le paramètre déterminant pour suivre les opérations de nettoyage ou de stabilisation. Cette approche est utilisée avec succès pour traiter certains des 2000 premiers objets retrouvés sur l'épave du Titanic. On profite aussi de l'occasion pour développer de

nouvelles techniques électrolytiques (pinceau électrolytique, électrophorèse – migration d'ions sous un champ électrique entre deux électrodes – de matériaux organiques) [7-8].

Depuis 1995, un autre laboratoire français (Arc'Antique) conduit de nombreuses recherches afin d'évaluer l'effet des techniques électrolytiques sur les objets traités pour mieux les optimiser [8]. Ainsi, les paramètres de traitement pour le nettoyage et la stabilisation d'objets base fer, cuivre, plomb et argent ont été réétudiés et les traitements appliqués sont maintenant considérés comme tout à fait sûrs [9]. De nouveaux développements sont en cours [10] et certains professionnels tentent d'optimiser les traitements existants pour les appliquer aux objets composites (métal/bois et textiles gorgés d'eau) [11]. Un domaine tout particulièrement prometteur est celui du suivi à distance de traitements électrolytiques, à proximité des lieux de découverte tels des sites d'épaves sous-marines, sous le contrôle d'experts travaillant directement à partir de leurs laboratoires [12].

On l'aura compris, le domaine d'application de ces techniques est très large. Si majoritairement on les utilise pour la conservation-restauration des objets métalliques, elles trouvent actuellement des débouchés au niveau de l'identification des matériaux [13] ou de la tenue des matériaux au cours de leur stockage ou de leur exposition post-traitement. C'est certainement dans ce dernier secteur que l'on trouve aujourd'hui les techniques les plus innovantes [14-15]. En dépit des possibilités offertes par les procédés électrochimiques, rares sont les professionnels qui en font un usage courant. C'est pourquoi on multiplie actuellement les formations, à la fois dans le cadre de cycles universitaires (en s'adressant aux nouvelles générations de conservateurs-restaurateurs) et dans celui de formations continues destinées aux professionnels déjà établis et qui souhaitent élargir leur domaine de compétence.

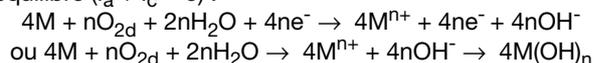
## Paramètres nécessaires à la bonne compréhension des réactions électrochimiques

La plupart des conservateurs-restaurateurs traitant des objets métalliques ont reçu quelques bases en électrochimie au cours de leur formation (équations de Nernst, diagrammes de Pourbaix...). Mais ces connaissances sont rarement exploitées par la suite et si certains professionnels emploient des techniques électrochimiques, il s'agit souvent de « recettes » appliquées de manière systématique et non de traitements parfaitement maîtrisés.

S'il y a un paramètre que chaque conservateur-restaurateur devrait savoir utiliser, c'est le potentiel de corrosion  $E_{\text{corr}}$  (ou potentiel d'abandon) pris par le métal lorsqu'il est immergé dans une solution. En raison de défauts de surface (inclusions, phases diverses, porosité...), le métal présente localement des charges différentes qui vont permettre la mise en place de processus électrochimiques. Il s'agit de réactions d'oxydation et de réduction qui se développent aux sites anodiques et cathodiques comme :

- la dissolution du métal (*oxydation*) :  
 $(x \text{ } 4) \text{ M} \rightarrow \text{M}^{n+} + n\text{e}^-$ , provoquant un courant anodique  $I_a$  ;
- la *réduction* de l'oxygène dissous ( $\text{O}_{2\text{d}}$ ) en milieu aqueux :  
 $(x \text{ } n) \text{ O}_{2\text{d}} + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$ ,  
 provoquant un courant cathodique  $I_c$ .

En combinant ces deux demi-réactions, on trouve à l'équilibre ( $I_a + I_c = 0$ ) :



$E_{\text{corr}}$  est justement le potentiel du métal à l'équilibre. Il représente ainsi l'ensemble des demi-réactions qui se développent à la surface du métal lors de son immersion (sans source de courant extérieur) ou lorsqu'il est mis en contact avec un milieu aqueux. Comme les objets métalliques requérant un traitement sont souvent stockés en milieu aqueux (objets provenant de fouilles sous-marines ou subaquatiques) ou stabilisés par immersion, on comprend que la mesure de ce potentiel soit essentielle.

$E_{\text{corr}}$  ne peut être mesuré que par rapport à une électrode de référence (ER), les deux points de contact (le métal et ER) étant reliés à un voltmètre. Plusieurs ER sont disponibles, aussi doit-on prendre soin de toujours indiquer par rapport à quelle référence le potentiel est mesuré. Habituellement, les potentiels sont donnés par rapport à l'électrode standard à hydrogène (ESH = 0 V). Lorsque l'objet métallique ne peut être immergé,  $E_{\text{corr}}$  peut être mesuré localement (toujours au moyen d'une ER) en déposant une goutte de solution sur une zone appropriée.

Si la valeur d' $E_{\text{corr}}$  donne une idée de la nature du matériau considéré, ce n'est pas la valeur exacte de ce paramètre qui prime mais la manière dont il est influencé par des facteurs environnementaux ou liés au matériau lui-même. Ainsi, la corrosion ou la passivation (formation d'un film protecteur) du métal dans une solution donnée apparaît clairement au travers des tracés  $E_{\text{corr}} = f(\text{temps})$ . Si le potentiel croît, le métal se passive ; s'il décroît, le métal se corrodé. De toute évidence, ces phénomènes dépendront du volume de solution en contact avec la surface métallique, de la présence ou non d'une couche de corrosion à la surface du métal et des espèces ioniques en solution. D'autres facteurs comme la température, l'agitation et la conductivité de la solution ont un effet moindre.

Le pH de la solution ou du milieu dans lequel le métal se trouve joue un rôle primordial quant à sa tenue sur le long terme. Pourbaix a étudié cette influence au travers de la construction de diagrammes potentiels (donnés par rapport à ESH)/pH dits « de Pourbaix ». Ces diagrammes théoriques (car construits à partir de données thermodynamiques) et établis dans certaines conditions (éléments purs, eau pure,  $T = 25^\circ\text{C}$  et  $P = 1 \text{ atm}$ ) [16] permettent de construire des zones de stabilité thermodynamique des différentes formes métalliques (métal, oxyde, ions en solution) (*figure 1*).

Non seulement ces diagrammes sont utilisés pour comprendre le comportement des métaux dans différents environnements, mais les professionnels s'y réfèrent pour prédire les réactions de ces mêmes matériaux lorsque leur potentiel est modifié artificiellement (grâce à une source de courant extérieur) afin de provoquer certaines réactions électrochimiques. Dans la pratique, on choisit des solutions de traitement ayant un pH assurant la passivation du métal considéré. Ainsi dans le cas des ferreux, les conditions de passivation (formation de  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  ou  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ) sont obtenues en solution alcaline (*figure 1*).

Les objets anciens n'étant jamais purs, des diagrammes potentiels/pH pour certains alliages sont aujourd'hui disponibles et permettent de mieux appréhender le comportement d'objets réels [17].

## Modification du potentiel des matériaux métalliques par polarisation

La cinétique des réactions électrochimiques n'est pas considérée dans les diagrammes de Pourbaix. Des réactions devant se produire à certains potentiels sont si lentes que

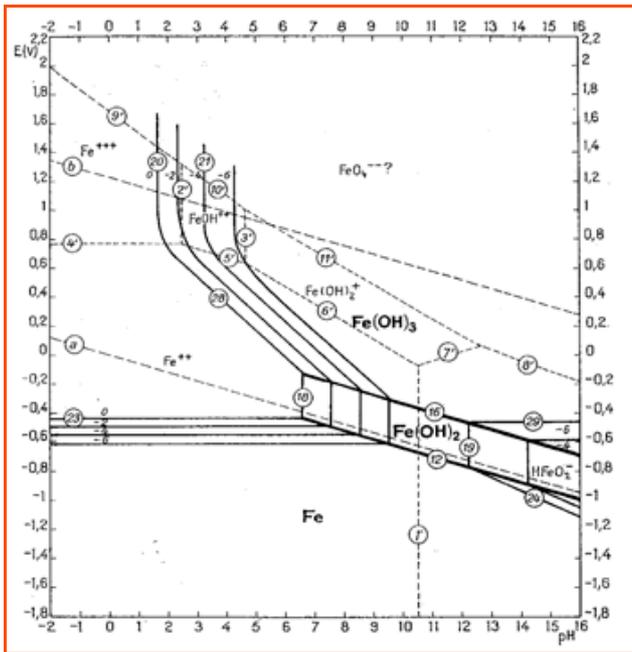


Figure 1 - Diagramme de Pourbaix du fer en conditions standards [16].

rien n'apparaît à l'œil nu. Afin d'avoir une meilleure idée sur les cinétiques des réactions électrochimiques, il est nécessaire de tracer des courbes voltamétriques  $I = f(E)$ . Pour cela, on balaye le potentiel du matériau étudié d' $E_{\text{corr}}$  au potentiel cathodique ou anodique choisi par l'opérateur.

Le potentiostat est un appareillage conçu pour ce type de tracé. Il s'agit en fait d'un générateur de courant sophistiqué à trois sorties, connectées à la cellule électrochimique, piloté par un ordinateur. Les trois électrodes sont le matériau considéré (électrode de travail, ET), la contre-électrode (CE, habituellement une grille de platine – matériau inaltérable) et l'électrode de référence (ER).

Avant d'étudier le comportement électrolytique d'un métal dans une solution spécifique, il est important de vérifier au préalable que celle-ci est électrochimiquement inactive. L'étape suivante est la détermination des potentiels de réaction que l'on souhaite provoquer artificiellement. On utilise pour cela des coupons métalliques (obtenus artificiellement) présentant des altérations identiques à celles des matériaux réels. Comme en conservation-restauration, on est habituellement intéressé par la polarisation cathodique des matériaux (nettoyage par bullage d'hydrogène, réduction des produits de corrosion dits « actifs »), les réactions cathodiques provoquées sur la surface du métal lors du balayage en potentiel ont été représentées sur la figure 2. À partir d' $E_{\text{corr}}$  se développe la réduction de l'oxygène dissous, suivie par la réduction des divers produits de corrosion recouvrant le métal. Ces réactions apparaissent habituellement avant la décomposition de la solution aqueuse par bullage d'hydrogène. Dans le cas où des réactions anodiques doivent être étudiées, un nouveau coupon est considéré et la même méthodologie que ci-dessus est appliquée. Cette fois-ci, des réactions d'oxydation sont provoquées par polarisation anodique (toujours à partir d' $E_{\text{corr}}$ ): d'abord celle du métal avant la décomposition de la solution aqueuse par bullage d'oxygène.

Dans la pratique, les conservateurs-restaurateurs n'utilisent pas des potentiostats – qui sont de coûteux équipements de recherche – pour polariser les objets, mais

plus communément des générateurs de courant (avec deux sorties + et -). Les potentiels adéquats (tirés de la littérature spécialisée [18-21]) sont appliqués par rapport à une électrode de référence. Les potentiels de travail correspondent habituellement au maximum des pics de réduction et d'oxydation ( $E_m$ , voir figure 2). Le platine n'est jamais utilisé comme contre-électrode (anode) quand on traite des objets cathodiquement. Une autre électrode moins coûteuse doit être considérée : un acier inoxydable pour les ferreux en solution KOH et pour les cuivreux en solution de sesquicarbonate de sodium (sel mixte équimolaire de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  et de  $\text{NaHCO}_3$ ) et des plaques de plomb pour les plombs en solution neutre de sulfate de sodium.

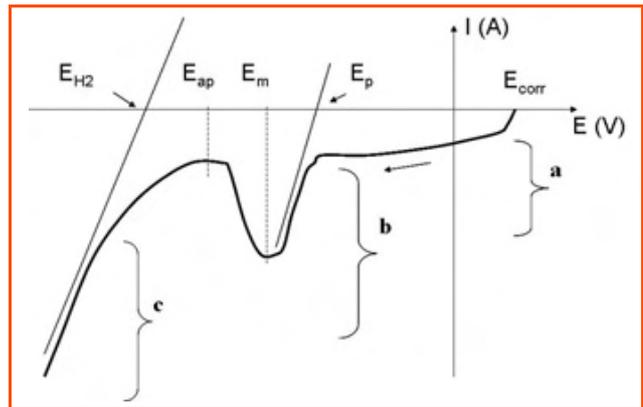


Figure 2 - Tracé cathodique  $I = f(E)$  sur le métal considéré à partir de  $E_{\text{corr}}$ .

**a** : réduction de l'oxygène dissous en solution aqueuse :  $\text{O}_{2d} + \text{H}_2\text{O} + 4e^- \rightarrow 4\text{OH}^-$  ; **b** : réduction d'une couche de corrosion sur la surface du métal :  $\text{M}^{n+} + ne^- \rightarrow \text{M}$  ; **c** : décomposition du milieu aqueux (eau) en hydrogène :  $2\text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$ .

$E_p$  est le potentiel correspondant au démarrage de la réduction de la couche de corrosion (intersection avec la tangente du pic). Pratiquement, on travaille à  $E_m$  pour réduire le produit de corrosion ou éventuellement à  $E_{ap}$ .

## Applications

Dans la suite, nous présentons quelques cas d'école couramment rencontrés par les professionnels formés aux techniques électrochimiques et complétés par quelques travaux plus innovants.

### Nettoyage électrolytique d'objets historiques en argent terni

Les objets base argent se ternissent lorsqu'ils sont exposés à des atmosphères soufrées ou à des milieux chlorurés (telle la sueur humaine). Un certain nombre de techniques (mécaniques, chimiques et électrolytiques) permettent de nettoyer la surface métallique. De toutes, la polarisation cathodique est certainement la moins agressive. Les potentiels requis pour réduire la couche de sulfure ou de chlorure d'argent en argent ont été déterminés en solution de sesquicarbonate de sodium [21] et en milieu neutre tamponné de nitrate de sodium ( $\text{NaNO}_3$ ) [22]. Cette dernière solution est utilisée pour le traitement de pièces ternies en argent doré (figure 3). Celles-ci requièrent une polarisation anodique à la suite de l'étape cathodique [22].

### Conservation-restauration des ferreux issus de fouilles sous-marines

Les objets base fer sont souvent recouverts d'épaisses concrétions marines. Après récupération sur un site de fouille,

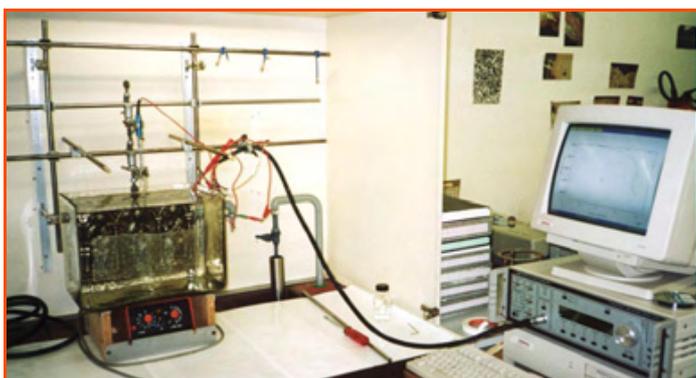


Figure 3 - Montage pour le traitement électrolytique d'une plaque d'argent doré ternie de la châsse des Enfants de Saint Sigismond de l'abbaye de Saint-Maurice [22].

les pièces ganguées sont immergées dans de l'eau de ville, mais si les concrétions ont été éliminées accidentellement, elles doivent être stockées en solution alcaline afin d'éviter tout développement de nouvelles formes de corrosion (figure 1). Des solutions diluées de KOH ou NaOH (1 % (w/v)) sont normalement utilisées en raison de leur fort pouvoir mouillant et de la facilité à neutraliser le bain lors du rinçage. Des changements réguliers de solution sont nécessaires du fait de l'extraction des espèces chlorurées qui peuvent occasionner des corrosions parallèles en se concentrant. Des tracés  $E_{\text{corr}} = f(\text{temps})$  permettent de suivre le comportement des matériaux au cours de l'immersion. Les courbes montrent une première décroissance du potentiel de corrosion suivie, après un certain laps de temps, par une croissance continue (obtention de la passivation) (figure 4) [23]. La décroissance initiale correspond en fait à la phase de pénétration de la solution au travers de la couche de corrosion. Plus celle-ci est épaisse et plus cette décroissance se prolonge.

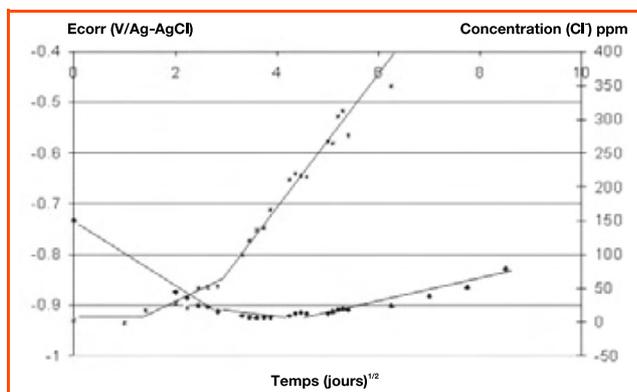


Figure 4 -  $E_{\text{corr}}$  (◆) et concentration en chlorures extraits (x) en fonction du temps d'immersion d'un pierrier en fer forgé en milieu NaOH (1 % (w/v)) [23].

Le dégagement des concrétions marines (figure 5a) par voie électrolytique se fait dans les mêmes solutions que celles du stockage en milieu alcalin, au potentiel de - 0,85 V/ESH [18]. L'objectif est de provoquer un bullage d'hydrogène suffisant pour favoriser la fissuration de la gangue sur l'ensemble de sa surface (figure 5b). Un mois est normalement suffisant pour obtenir un détachement total mais un bon nettoyage nécessite l'utilisation complémentaire de moyens mécaniques (marteau et burin, figure 5c). L'étape

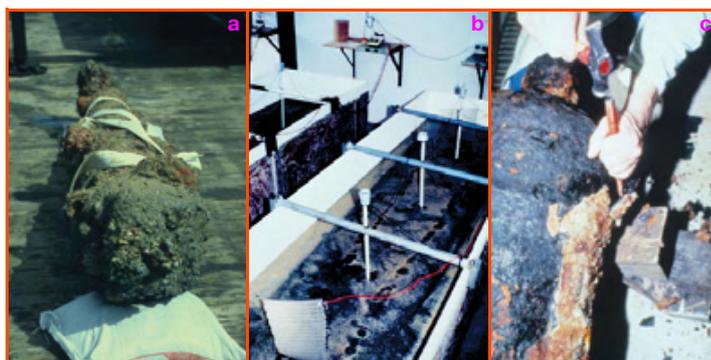


Figure 5 - Élimination des concrétions marines sur un canon en fonte de fer retrouvé dans le lagon de l'île de Mayotte. (crédits photos : Christian Degrigny, Arc'Antique).

suivante est la stabilisation menée par immersion [23] ou plus rapidement par polarisation cathodique (- 0,75 ou - 0,8 V/ESH) [18]. Cette étape peut durer plusieurs années (occasionnant plusieurs changements de bain) et malgré le faible potentiel appliqué, un dégagement d'hydrogène peut être provoqué localement (du fait que la distance entre la pièce traitée et l'anode environnante n'est pas la même partout). Afin d'éviter ce problème, on peut utiliser des courants pulsés [24].

### Stabilisation en milieu neutre des objets base plomb altérés en présence de vapeurs de composés organiques

L'altération de ces objets souvent conservés dans des armoires en bois ou des vitrines renfermant de fortes concentrations en composés organiques corrosifs (acides acétique et formique) est bien documentée [20]. La consolidation réductrice est l'un des traitements les plus sûrs pour ces objets. Un certain nombre d'électrolytes ont été testés, mais la solution neutre de sulfate de sodium est particulièrement adaptée au traitement d'objets base plomb combinés à des matériaux organiques (tels des sceaux toujours rattachés à l'aide de lacs en soie à des parchemins). Le potentiel cathodique appliqué en milieu  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5 M est de - 0,65 V/ESH. La réduction des produits de corrosion en plomb métallique est contrôlée par chronoampérométrie (tracés  $I = f(\text{temps})$ ) et peut prendre quelques jours [20]. Une fois stabilisé, l'objet traité est très réactif et doit être protégé.

### Des développements particulièrement prometteurs

Les conséquences de l'application des procédés électrochimiques au niveau des matériaux ne sont pas toujours faciles à apprécier lors du stockage, de la stabilisation et de la protection des objets métalliques. C'est pourquoi on essaie actuellement de combiner la mesure des paramètres électrochimiques à l'analyse de la surface des matériaux et des couches de corrosion transformées au cours du traitement en utilisant les équipements les plus performants. La diffraction ou l'absorption des rayons X à partir de radiations synchrotrons sont actuellement testées sur des coupons métalliques base cuivre corrodés artificiellement au cours de leur immersion en solution de sesquicarbonate de sodium afin de suivre la transformation des couches de corrosion pendant la stabilisation d'objets

base cuivre « actifs » [25]. La cellule électrochimique réalisée à cet effet (eCell) est la même que celle utilisée pour l'étude de la protection des objets base plomb par immersion en solution de carboxylate de sodium [14]. Des techniques très proches sont également employées pour évaluer l'effet de la stabilisation électrolytique sur les couches de corrosion des ferreux archéologiques imprégnés de sels chlorurés [26].

## Conclusion

L'utilisation des techniques électrochimiques en conservation-restauration requiert quelques connaissances de base dans le domaine mais également une bonne collaboration entre l'utilisateur (en général un conservateur-restaurateur) et des chercheurs maîtrisant les procédés développés. Si certaines techniques peuvent facilement être prises en main par les conservateurs-restaurateurs (suivi de  $E_{corr}$  avec le temps), d'autres ne peuvent être mises au point ou appliquées que par les spécialistes du domaine. Il n'en reste pas moins qu'une approche pluridisciplinaire sur les problèmes de conservation-restauration rencontrés et la manière de les résoudre est nécessaire si l'on souhaite développer des traitements réellement adaptés à chaque objet.

## Références

- [1] Gilberg M., F. Rathgen: the father of modern archaeological conservation, *JAIC*, **1987**, 26(2), p. 105.
- [2] Rathgen F., *The preservation of antiquities*, Cambridge University Press, **1905**.
- [3] Fink C., Eldridge C.H., Efficient method for restoration of antique bronzes badly corroded or crusted over, Unpublished typescript, Walters Art Gallery, **1923**.
- [4] Plenderleith H.J., Werner A.E.A., *The Conservation of Antiquities and Works of Art*, 2<sup>nd</sup> ed., Oxford University Press, Londres, **1971**.
- [5] Hamilton D.L., Basic methods of conservation underwater archaeological material culture, *US. Legacy Resource Management Program*, US Department of Defense, Washington, D.C, **1996**. <http://nautarch.tamu.edu/class/anth605/File0.htm>
- [6] North N.A., Conservation of metals, *Conservation of marine archaeological objects*, C. Pearson (ed), Butterworths, Londres, **1987**, p. 207-252.
- [7] Montluçon J., Lacoudre N., *Les objets du Titanic – La mémoire des abîmes*, Hermé JFG, **1989**.
- [8] Lacoudre N., Degrygn C., Les traitements électrolytiques, *À la recherche du métal perdu. Les nouvelles technologies dans la restauration des métaux archéologiques*, H. Meyer-Roudet (ed), Errance, Paris, **1999**, p. 114-127.
- [9] Degrygn C., Du dégagement des canons par électrolyse à la consolidation-réductrice des plombs altérés (ou l'histoire de l'optimisation des techniques de restauration du métal par voie électrolytique), *Cahier Technique de l'Araafu*, **2001**, 7, p. 32.
- [10] Costa V., Electrochemistry as a conservation tool: an overview, *Conservation Science, Edinburgh, 22-26 May 2002*, J.H. Townsend, K. Eremin, A. Adriaens (eds), Archetype, Londres, **2002**, p. 88-95.
- [11] Degrygn C., Baron G., Christodoulou P., Tran K., Hiron X., Conservation of a collection of waterlogged composite rifles dating from the 17<sup>th</sup> century recovered from the Bescou II marine site, *Proceedings of the 8<sup>th</sup> ICOM-CC WOAM conference, Stockholm, 2001*, P. Hoffmann et al. (eds), Bremerhaven, **2002**, p. 399-411.
- [12] Guilminot E., Baron G., Memet J.-B., Huet N., Le Noc E., Roze J.-P., Electrolytic treatment of archaeological marine chloride impregnated iron objects by remote control, *METAL07, proceedings of the ICOM-CC Metal WG conference*, C. Degrygn, R. van Langh, B. Ankersmit, I. Joosten (eds), Rijksmuseum, Amsterdam, **2007**, vol. 3, p. 38-43.
- [13] Costa V., Balliama R., Leyssens K., Adriaens A., Identification of copper alloys constituting cultural artefacts using electrochemical techniques, *METAL07, proceedings of the ICOM-CC Metal WG conference*, C. Degrygn, R. van Langh, B. Ankersmit, I. Joosten (eds), Rijksmuseum, Amsterdam, **2007**, vol. 3, p. 26-31.
- [14] Dowsett M., Adriaens A., Schotte B., Jones G., Bouchenoire L., Real time spectroelectrochemical growth and corrosion resistance monitoring of lead carboxylate coatings in an environmental cell (eCell), *METAL07, proceedings of the ICOM-CC Metal WG conference*, C. Degrygn, R. van Langh, B. Ankersmit, I. Joosten (eds), Rijksmuseum, Amsterdam, **2007**, vol. 3, p. 22-25.
- [15] Letardi P., Luciano G., Survey of EIS measurements on copper and bronze patinas, *METAL07, proceedings of the ICOM-CC Metal WG conference*, C. Degrygn, R. van Langh, B. Ankersmit, I. Joosten (eds), Rijksmuseum, Amsterdam, **2007**, vol. 3, p. 44-50.
- [16] Pourbaix M., *Atlas d'équilibres électrochimiques à 25 °C*, Gauthier-Villars, Paris, **1963**.
- [17] Chase W.T., Notis M., Pelton D., New Eh-pH (Pourbaix) diagrams of the copper-tin system, *METAL07, proceedings of the ICOM-CC Metal WG conference*, C. Degrygn, R. van Langh, B. Ankersmit, I. Joosten (eds), Rijksmuseum, Amsterdam, **2007**, vol. 3, p. 15-21.
- [18] Degrygn C., Altération et conservation des objets métalliques issus de fouilles sous-marines - Part II, *Proceedings of the EU ANSER workshop, Innovative technologies and methodologies to study and conserve archaeological artefacts, Livorno, Italy, 31 May-5 June 2004*, **2005**.
- [19] Bertholon R., Bell B., Blengino J.-M., Lacoudre N., Stabilisation de la corrosion d'un objet archéologique en alliage cuivreux par électrolyse à faible polarisation dans le sesquicarbonate de sodium. Dernières expériences, *METAL95, proceedings of the ICOM-CC Metal WG interim meeting*, I. MacLeod, S. Pennec, L. Robbiola (eds), James & James, Londres, **1995**, p. 209-219.
- [20] Degrygn C., Le Gall R., Conservation of ancient lead artefacts corroded in organic acid environments: electrolytic stabilisation/consolidation, *Studies in Conservation*, **1999**, 44, p. 157.
- [21] Degrygn C., Jérôme M., Lacoudre N., Surface cleaning of silvered brass wind instruments belonging to the Sax collection, *Corrosion Australasia*, **1993**, 18(2), p. 16.
- [22] Degrygn C., Witschard D., La chasse des enfants de Saint Sigismond de l'Abbaye de Saint-Maurice : traitements électrochimiques des reliefs en argent en cours de restauration, *Medieval reliquary shrines and precious metalwork – Proceedings of a conference at the Musée d'Art et d'Histoire, 12-15 September 2001*, K. Anheuser, C. Werner (eds), Archetype, **2006**, p. 9-16.
- [23] Degrygn C., Spiteri L., Electrochemical monitoring of marine iron artefacts during their storage/stabilisation in alkaline solutions, *METAL04, proceedings ICOM-CC Metal WG interim meeting*, J. Ashton, D. Hallam (eds), National Museum of Australia, Canberra, **2004**, p. 315-331.
- [24] Dalard F., Gourbeyre Y., Degrygn C., Chloride removal from archaeological cast iron by pulsating current, *Studies in Conservation*, **2002**, 47, p. 117.
- [25] Adriaens A., Dowsett M., *In-situ* spectroelectrochemical studies of the removal of chlorides from copper, *METAL07, proceedings of the ICOM-CC Metal WG conference*, C. Degrygn, R. van Langh, B. Ankersmit, I. Joosten (eds), Rijksmuseum, Amsterdam, **2007**, vol. 3, p. 60-68.
- [26] Reguer S., Neff D., Remazeilles C., Guilminot E., Nicot F., Pelé C., Meguelati M., Mirambet F., Dillmann P., Refait P., Huet N., Mielcarek F., Rebière J., Bertrand L., Desalination of iron archaeological artefacts: understanding of chlorine removal mechanisms of the corrosion layers supported by characterization techniques, *METAL07, proceedings of the ICOM-CC Metal WG conference*, C. Degrygn, R. van Langh, B. Ankersmit, I. Joosten (eds), Rijksmuseum, Amsterdam, **2007**, vol. 2, p. 60-68.



### Christian Degrygn

a été de 2002 à 2008 le coordinateur du groupe Métal du Comité de Conservation du Conseil International des Musées (ICOM-CC). Il est enseignant-chercheur à la Haute École de Conservation-Restauration Arc (HECR Arc)\*.

\* HECR Arc, 60 rue de la Paix, 2301 La Chaux-de-Fonds, Suisse.  
Courriel : christian.degrygn@gmail.com

## Conférences du lauréat du Prix Catalan-Sabatier 2008

En mars 2009, à l'invitation de la Société Chimique de France, Miguel Julve Olcina (ICMol, Université de Valencia), lauréat du Prix Catalan-Sabatier 2008 de la SCF, présentera en France sa conférence intitulée :

« Chimie de coordination et magnétisme moléculaire, un couple heureux »

- 16 mars, à 11 h, à Paris (UPMC), contact : michel.verdagner@upmc.fr, À l'issue de cette conférence, Olivier Homolle, président de la SCF, remettra le prix au lauréat - 17 mars à 14 h 15, à Angers, contact : narcis.avarvan@univ-angers.fr - 18 mars à 10 h 30, à Rennes, contact : lahcene.ouahab@univ-rennes1.fr - 19 mars à 16 h 30, à Strasbourg, contact : braunstein@chimie.u-strasbg.fr - 20 mars à 14 h 30, à Toulouse, contacts : Lydie.Valade@icc-toulouse.fr, guy.lavigne@icc-toulouse.fr

# Lutter contre la corrosion

## Protection par des composés triazoles de bronzes modernes et anciens recouverts de patine

Kamal Rahmouni et Hisasi Takenouti

**Résumé** Les objets archéologiques ou culturels en bronze sont nombreux et souvent exposés dans des musées ou dans les rues avec leur patine à la surface. Or ils subissent une dégradation significative due notamment à l'accroissement du niveau de pollution, alors que la patine protège partiellement le substrat. Pour exemple, nous présentons ici la protection de pièces de monnaie archéologiques marocaines en bronzes patinés par des dérivés de triazoles : benzotriazole, bi-triazole et amino-triazole. Sur l'une des pièces recouvertes de patine verte, la composition en éléments de la patine et celle du substrat ont été déterminées, puis l'effet inhibiteur de ces trois substances triazoliques sur une patine artificielle prélevée du substrat de bronze a été étudié. Enfin, le pouvoir inhibiteur a été évalué sur trois pièces de monnaie différentes. Il apparaît que parmi les trois composés examinés, l' amino-triazole est le plus intéressant pour cette utilisation.

**Mots-clés** Bronze, patine, microélectrode, inhibiteur, triazole.

**Abstract** **Struggle against corrosion: protection by triazoles compounds of ancient and modern bronzes covered with patina**

Bronzes objects belonging to archaeological or cultural heritage are numerous and often exposed at museums or in the street covered with patina at their surface. Unfortunately, these artefacts suffer nowadays a significant corrosion degradation due namely to increasing of pollution level though the patina layer itself protects partially the substrate metal or alloy. As for example, we will show the protection of archaeological bronze coins covered with patina, discovered in Morocco, by triazole derivatives: benzotriazole, bi-triazole, and amino-triazole. On one of the coins covered with green patina, the elemental composition of patina and also that of the substrate alloy were determined first. Then, the inhibiting effect of these compounds to the artificial patina scraped off from modern bronze of similar alloy composition was evaluated by a cavity microelectrode. Finally, on three coins covered with the patina of different colours, the inhibiting effectiveness was evaluated. It appeared that the amino-triazole is the most interesting substance among these three examined compounds.

**Keywords** Bronze, patina, microelectrode, inhibitor, triazole.

Les objets archéologiques en bronze exposés dans les musées ou les sites urbains ont souvent subi des dégradations spontanées dues à l'agressivité du milieu qui les entoure. Or, les objets archéologiques enfouis pendant des siècles dans le sol acquièrent une certaine stabilité dans ce milieu et les processus de corrosion sont alors ralentis jusqu'à devenir négligeables. La couche de patine formée est nommée quelquefois « belle patine ». Elle possède, outre son aspect esthétique agréable, un effet protecteur vis-à-vis de son substrat de bronze [1-3]. Cependant, après la fouille, le changement brutal de milieu, notamment la présence d'oxygène, provoque le redémarrage de la corrosion.

La corrosion des statues de bronze en milieu urbain s'est accélérée au cours des dernières décennies en raison de la pollution atmosphérique due aux activités urbaines et industrielles [4]. L'atmosphère dans le musée est également considérée plutôt agressive à cause de la présence de nombreux visiteurs [5]. La protection des objets métalliques du patrimoine culturel devient alors d'une grande importance, voire impérative.

Nous nous sommes intéressés à la caractérisation de pièces de monnaie archéologiques en bronze recouvertes de patine ancienne découvertes au Maroc [6] et à leur protection par les dérivés de triazole, dont l'effet inhibiteur sur les alliages à base de cuivre est bien établi [7-10]. Les

pièces de monnaie en bronze constituent en effet des collections importantes du patrimoine culturel datant de la période énéolithique (relatif à la période de transition entre le néolithique et l'âge de bronze). Les objets en bronze sont découverts encore massivement de nos jours lors de fouilles archéologiques et ils sont souvent recouverts de patine. Lors de son utilisation quotidienne, le bronze n'était pas recouvert de patine et présentait un aspect jaune ou rouge ; aujourd'hui dans les musées, les pièces en bronze sont souvent exposées avec leur patine.

Or, les pièces archéologiques ou les objets culturels sont uniques pour chaque cas par leur composition, leur mode de fabrication, leur condition d'enfouissement, leur exposition ultérieure, etc. Il n'est donc pas possible de comparer de façon précise l'efficacité inhibitrice de différents composés. C'est pourquoi nous nous sommes intéressés à l'élaboration d'une patine artificielle représentative des objets de bronze anciens [11].

### Conditions expérimentales

#### *Pièces de monnaie archéologiques*

Les pièces de monnaie examinées proviennent du Maroc et sont datées du Bas-Empire romain (303-337 après J.-C.). Leur forme d'origine n'a pas changé même si les



Figure 1 - Pièces de monnaie du Bas-Empire romain.  
Les diamètres de ces pièces sont tous d'environ 15 mm.

inscriptions, souvent recouvertes de patine, sont devenues difficilement déchiffrables du fait du phénomène de corrosion associé. La *figure 1* montre quatre pièces de monnaie utilisées dans cette étude.

L'aspect visuel des pièces est d'abord enregistré par un appareil photo numérique. Ensuite, une partie des deux pièces **a** et **b** est prélevée par découpe puis enrobée dans une résine époxy. La surface est polie par papier émeri. Pour l'observation au microscope électronique à balayage (MEB), un polissage supplémentaire à l'alumine est effectué. Avant de rechercher les caractéristiques électrochimiques de patine, les identifications chimiques de celle-ci sont réalisées par spectroscopie en dispersion d'énergie (EDS) et spectroscopie Raman.

Les trois pièces de monnaie **b**, **c** et **d** sont utilisées pour tester l'effet inhibiteur de composés triazoles. Elles sont recouvertes de patine de couleurs différentes, respectivement verte, brune et grise.

### Synthèses de patine sur un bronze moderne

La formation de patine est réalisée sur un bronze type B66 dont la composition est présentée dans le *tableau 1*. Les pourcentages atomique (%-at) et massique (%-mas) sont calculés d'après l'analyse EDS et uniquement avec les éléments analysés. Ce bronze contient également P, Al, Si et Mn, mais leur teneur ne dépasse pas 0,02 %-mas.

	Sn	Pb	Ni	Zn	Fe	Sb	Sn	Cu
%-at	4,87	4,80	0,730	0,582	0,295	0,088	4,87	balance
%-mas	7,91	13,6	0,587	0,521	0,226	0,147	7,91	balance

La patine artificielle est formée par l'immersion d'une électrode à disque (1 cm de diamètre) dans une solution de  $0,2 \text{ g.L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4 + 0,2 \text{ g.L}^{-1} \text{ NaHCO}_3$  pendant 24 heures. Cette solution simule la rosée formée dans une atmosphère urbaine. Son pH est de 8,5. Un courant constant de  $+35 \mu\text{A.cm}^{-2}$  est ensuite imposé pour accélérer la dissolution anodique du bronze.

### MEB-EDS

Les clichés micrographiques sont pris à l'aide du MEB (Leica Stereoscan<sup>®</sup> 440) équipé de l'analyseur d'éléments EDS (Princeton Gamma-Tech<sup>®</sup>).

### Microspectroscopie Raman

Un spectre Raman complet donne des informations sur la composition chimique et l'organisation cristalline du

matériau [11]. Dans ce travail, nous avons utilisé un spectrophotomètre Raman Labram (Jobin-Yvon<sup>®</sup>). La lumière excitatrice employée provient de deux lasers. Le premier est un laser argon Spectra-Physics<sup>®</sup> modèle Stabilité 2013 avec une raie verte (514,5 nm) dont on fait varier la puissance de 0,2 à 2 mW. Le second est un laser hélium néon Spectra-Physics<sup>®</sup> modèle 127 avec une raie rouge (632,8 nm) dont la puissance varie de 0,3 à 3 mW au cours des analyses *ex situ* et *in situ*. Le faisceau est focalisé sur un diamètre d'environ  $1 \mu\text{m}$  sur un échantillon grâce à un microscope qui sert aussi à collecter la lumière Raman diffusée.

### Microélectrode à cavité

Une cavité de forme cylindrique ( $50 \mu\text{m}$  de diamètre et  $25 \mu\text{m}$  de profondeur) est creusée par ablation laser sur un fil de platine de  $60 \mu\text{m}$  préalablement inséré dans un capillaire en verre. Cette cavité est remplie de la patine prélevée. La cellule électrochimique est constituée d'une contre-électrode en platine (grille de  $10 \text{ cm}^2$ ), d'une électrode de référence au calomel dans KCl saturé (ECS) et de la microélectrode à cavité.

### Solution d'essai de corrosion et inhibiteurs

La solution électrolytique utilisée est de  $0,2 \text{ g.L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4 + 0,2 \text{ g.L}^{-1} \text{ NaHCO}_3$ , identique à celle de la formation de patine, mais acidifiée à pH 3 par addition de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  dilué. Cette solution simule la pluie acide dans un milieu urbain. Au début de la chute de pluie, le pH peut atteindre une valeur proche de 2, ce qui provoque une corrosion rapide des statues de bronze [12]. La solution est en équilibre thermodynamique sans contrôle de température.

Les effets protecteurs des trois différents composés triazole sont examinés. Leur structure moléculaire est illustrée sur la *figure 2*. Plus récemment, nous avons examiné des composés comme les imidazoles et les thiadiazoles. Les atomes d'azote ou de soufre de ces hétérocycles constituent des sites d'adsorption [13].

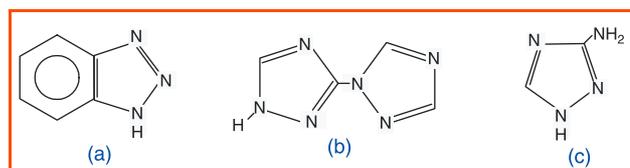


Figure 2 - Les composés triazoles utilisés : (a) benzotriazole (BTA), (b) bi-triazole (BiTA), et (c) 3-amino 1,2,4-triazole (ATA).

## Dispositif électronique

Les mesures électrochimiques sont effectuées dans une cage de Faraday avec un potentiostat adapté à la mesure de faibles courants et de grandes impédances (Gamry®, FAS1). Le signal de perturbation pour ces dernières est de 10 mV efficace avec un balayage de fréquence descendant à raison de 10 points par décade, généralement entre 10 kHz et 10 mHz.

## Résultats et discussion

Nous présentons successivement l'identification des éléments constituant la patine et la matrice de bronze par l'EDS couplé au MEB. Les espèces sont déterminées à l'aide de la microspectroscopie Raman. Ces études sont suivies de la synthèse et la caractérisation de patine artificielle formée sur un bronze moderne pour vérifier si elle est bien représentative de la patine ancienne. Parallèlement, l'effet protecteur des trois composés présentés sur la *figure 2* sera évalué.

### Analyse par MEB-EDS

Des analyses EDS couplées avec le MEB sur une des pièces de monnaie (*figure 1a*) sont présentées sur la *figure 3*. L'image MEB montre une zone grise à la surface du bronze (partie inférieure). La résine époxy qui délimite la surface de patine apparaît noire à la partie supérieure. La partie grise au centre correspond à la couche de patine ; son épaisseur atteint environ 100 µm.

Les cartographies de différents éléments illustrent une différence de composition entre les zones externes et

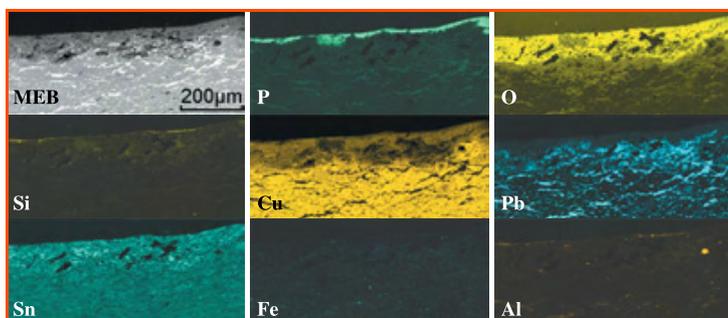


Figure 3 - Photo MEB et analyses EDS de la coupe transversale d'une pièce de monnaie en bronze.

internes avec une concentration forte de phosphore, oxygène, étain et silicium dans la patine. Concernant la distribution de l'oxygène, on constate que l'épaisseur de la couche dans laquelle il est localisé correspond bien à celle de la patine mise en évidence par MEB. L'extrémité de la surface est riche en phosphore, ce qui est sans doute la conséquence d'une manipulation humaine répétée, qui corrobore l'authenticité de la pièce de monnaie examinée [4]. Le silicium se trouve essentiellement dans la patine, ce qui peut s'expliquer par une contamination par le sol de la pièce durant son enfouissement.

On constate également que le substrat est majoritairement composé de cuivre et de plomb, avec un enrichissement en étain dans la patine. Ce dernier est dû à une dissolution sélective du cuivre, processus appelé la décuprification [14].

Les deux éléments majeurs, Cu et Pb, se trouvent dans des proportions variables d'une zone à une autre pour la même pièce. La partie riche en plomb apparaît claire sur l'image MEB. La teneur élevée en Pb entre les grains du bronze peut être expliquée par une faible solubilité de cet élément dans la matrice de cuivre. En outre, ces zones sont également enrichies en oxygène, aluminium, fer et chlorure (non illustré ici).

Le *tableau II* résume les résultats de l'analyse quantitative effectuée en différents endroits de la pièce. Comme précédemment, le pourcentage est calculé sur les éléments analysés.

Nous pouvons constater une grande variabilité de la composition du matériau. L'oxygène et le carbone n'ont pas fait l'objet d'analyse quantitative, car celle-ci est peu fiable sur ces deux éléments en raison de la rugosité de surface et de la faible conductivité électrique de la patine. Dans la zone A, à l'extrême surface de la patine, la concentration en phosphore est presque 33 %-at comme l'illustre qualitativement la *figure 3*. À l'interface patine/bronze (B, C et D), on note une nette augmentation de la teneur en étain, en accord avec le processus de décuprification. Les zones F et G se situent entre les grains de bronze (crevasses). Elles montrent une concentration élevée de plomb.

### Analyse par spectrométrie Raman

Pour affiner les analyses d'éléments réalisées à l'aide de l'EDS, nous avons examiné les spectres Raman sur quelques grains de patine isolés du substrat, ainsi que ceux de la coupe transversale. Toutefois, en raison de la présence de la résine époxy qui s'est infiltrée dans la patine et qui

Tableau II - Composition en éléments d'un échantillon de pièce de monnaie en différents endroits. Résultats d'analyse par EDS (%-at). À gauche : photo MEB de la pièce analysée. Les lettres A à G indiquent la zone où l'analyse d'éléments a été effectuée.

Élément	A	B	C	D	E	F	G
Cu	47,35	78,37	52,75	55,74	75,18	12,96	21,61
Sn	3,20	8,71	4,83	4,53	3,31	0,00	0,00
Pb	1,90	7,95	35,09	33,52	14,52	70,05	65,23
Fe	1,01	0,82	0,93	0,50	0,95	0,36	0,70
Al	2,85	0,87	0,05	1,23	1,41	0,40	0,00
P	32,69	0,35	0,20	0,00	0,43	1,42	0,00
Si	6,48	2,38	6,14	2,82	2,79	1,23	0,50
Ca	3,08	0,00	0,00	0,00	0,59	0,27	0,44
Cl	1,43	0,57	0,00	1,67	0,82	13,31	11,52

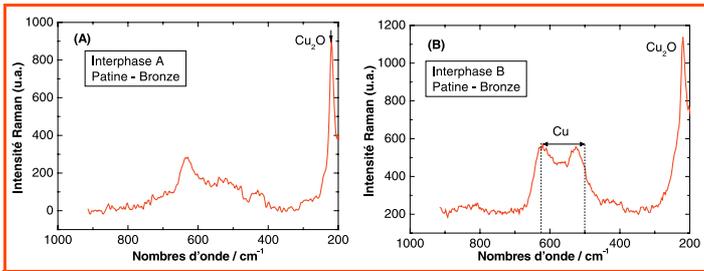


Figure 4 - Spectres Raman à l'interphase substrat/patine sur deux zones différentes.

donne une forte fluorescence, l'analyse par spectroscopie Raman sur la coupe n'a pu être faite qu'à l'interface patine/substrat (figure 4).

L'interphase A caractérise la présence de  $\text{Cu}_2\text{O}$  (cuprite) et  $\text{SnO}_2$  (cassitérite), alors que le spectre B indique la présence de  $\text{Cu}_2\text{O}$  ( $220\text{ cm}^{-1}$ ) et d'une couche passive native du cuivre ( $500\text{-}620\text{ cm}^{-1}$ ). Dans la patine, le plomb se trouve sous forme  $\alpha\text{-PbO}$  (litharge :  $216\text{ cm}^{-1}$ ).

Pour les crevasses riches en plomb selon l'analyse EDS, les spectres Raman indiquent la présence de  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{CuCl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (ériochalcite); de  $\alpha\text{-PbO}$ ,  $2\text{PbCO}_3\cdot\text{Pb}(\text{OH})_2$  (hydrocérusite);  $\text{PbClOH}$  (laurionite);  $\text{Pb}_3\text{O}_2\text{Cl}_2$  (mendipite) et  $\text{Cu}_{20}\text{Pb}_{21}\text{Cl}_{42}(\text{OH})_{40}$  (cumengéite) [15-17]. La dissolution à l'intérieur du bronze provoque donc la pénétration des ions chlorures, sans doute par migration avec une dissolution sélective du plomb à l'intérieur des crevasses.

### Patine artificielle

La figure 5a illustre la patine artificielle obtenue sur un bronze B66 après 24 heures de polarisation dans la solution correspondant à la rosée urbaine; elle est de couleur bleu pâle. L'image MEB (figure 5b) montre la surface rugueuse de patine obtenue. De ce point de vue, cette patine correspond au type II (bronze fortement détérioré) selon Robbiola *et al.* [14].

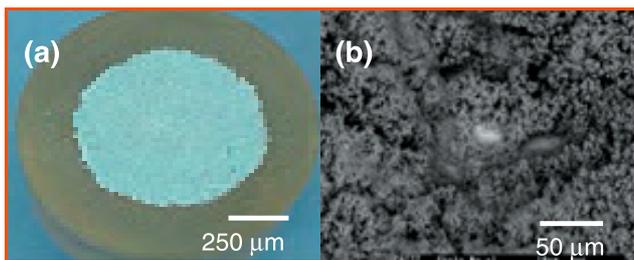


Figure 5 - La patine artificielle obtenue sur un bronze B66 (a) et sa morphologie (MEB) (b).

La figure 6 est l'image MEB de la coupe transversale de ce même échantillon. La patine est constituée de deux couches contrairement à la description de la patine du type II. En revanche, si l'on ajoute  $0,2\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}\text{ NaCl}$  dans la solution simulant le milieu urbain maritime, trois couches sont clairement visibles dans la partie formée comme l'indiquent Robbiola *et al.* [18].

La spectroscopie Raman indique que la couche interne est constituée des oxydes  $\text{Cu}_2\text{O}$  (cuprite) et  $\text{SnO}_2$  nanocristallin. La couche externe, patine verte, est essentiellement le mélange de  $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_3$  (malachite) et  $\text{Cu}_3\text{SO}_4(\text{OH})_4$  (antlélite) [7].

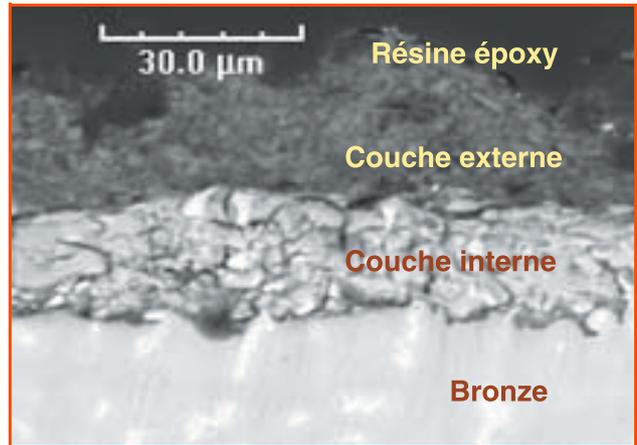


Figure 6 - Structure en profondeur de la patine artificielle obtenue dans une solution à  $0,2\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}\text{ Na}_2\text{SO}_4 + 0,2\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}\text{ NaHCO}_3$ ; pH 8,5.

### Spectroscopie d'impédance

La patine est d'abord prélevée en grattant les parties externe et interne à la surface du bronze. Cette poudre est ensuite enserrée dans la microélectrode à cavité [6, 8-9]. La figure 7 montre, à titre d'exemple, la variation des spectres d'impédance en présence de BiTA à différentes concentrations après une heure d'immersion [19]. Nous pouvons y constater que la résistance de polarisation  $R_p$ , évaluée par la limite à basse fréquence de l'impédance, croît de façon notable en présence de BiTA.

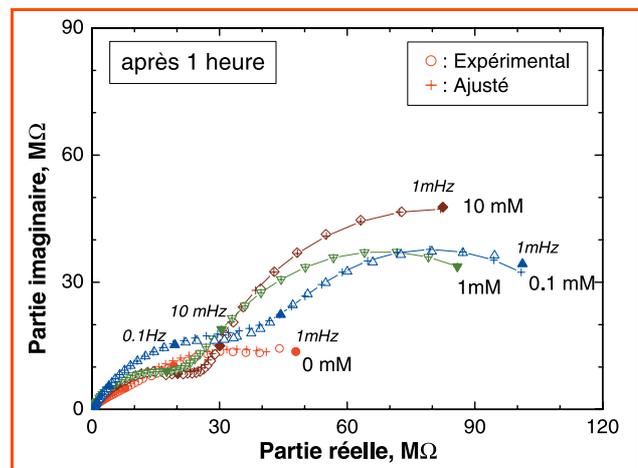


Figure 7 - Diagrammes d'impédance obtenus avec la patine de bronze à l'aide d'une microélectrode à cavité en présence de BiTA à différentes concentrations dans  $0,2\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}\text{ Na}_2\text{SO}_4 + 0,2\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}\text{ NaHCO}_3$ ; pH 3.

Les spectres de la figure 7 sont représentés par un circuit électrique équivalent impliquant trois constantes de temps sous forme capacitive. En effet, bien que seules les deux boucles capacitives soient clairement visibles, il est impossible de représenter les spectres obtenus avec seulement deux constantes de temps. Une boucle capacitive sera bien présente dans un domaine de transition entre les deux boucles. La présence de cette boucle aux fréquences intermédiaires est bien identifiée par l'analyse de l'impédance différentielle [19] et correspond à la diffusion sphérique de la réduction de l'oxygène dissous [9, 19-20]. Le couple R-C en hautes fréquences est attribué à la

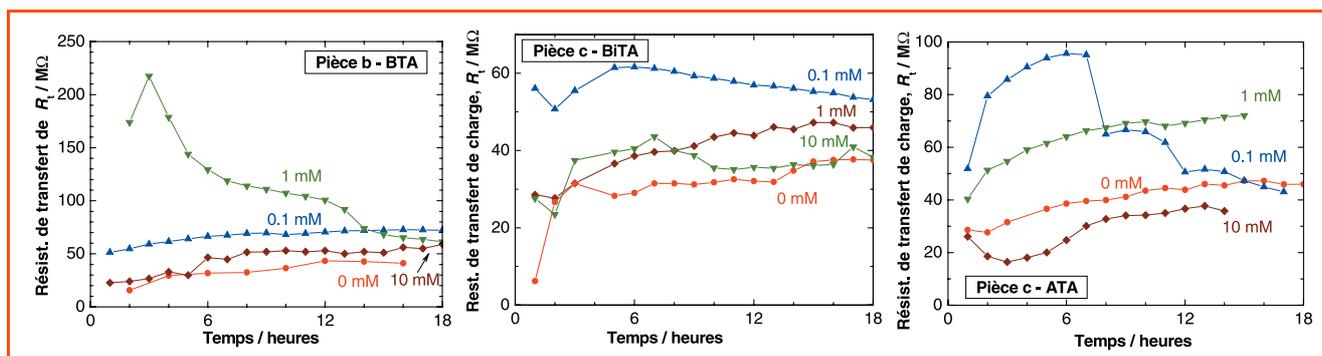


Figure 8 - Évolution de  $R_t$  en présence de divers inhibiteurs à différentes concentrations dans  $0,2 \text{ g.L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4 + 0,2 \text{ g.L}^{-1} \text{ NaHCO}_3$ , pH 3.

résistance de transfert de charge  $R_t$  en parallèle avec la capacité de double couche  $C_d$ . La boucle dans les fréquences intermédiaires est associée, comme indiquée ci-dessus, à la diffusion de l'oxygène dissous dans la solution de l'étude avec un coefficient de CPE<sup>(1)</sup> (« constant phase element ») proche de 0,5. La boucle aux basses fréquences est attribuée aux processus d'oxydoréduction de la patine.

Nous avons obtenu les valeurs des différents éléments du circuit équivalent par une méthode de simplexe. La qualité de simplexe (accord entre les données expérimentales et calculées) est satisfaisante dans tout le domaine des fréquences utilisées. La figure 8 montre la variation de la résistance de transfert de charge  $R_t$  en présence de divers inhibiteurs à différentes concentrations en fonction du temps d'immersion dans une solution simulant la pluie acide en milieu urbain. Il est important de rappeler que c'est cette résistance qui est le plus étroitement liée à la réactivité de la patine [21]. La valeur de  $R_t$  augmente progressivement et atteint  $40 \text{ M}\Omega$  en absence d'inhibiteur. La patine devient plus stable par vieillissement dans ce milieu. L'addition des composés triazoles fait augmenter  $R_t$ , ils stabilisent donc la patine. De plus grandes valeurs de  $R_t$  sont observées pour des faibles concentrations en inhibiteur. Cependant, l'effet de ces inhibiteurs décroît avec le temps d'immersion. Après 15 heures d'immersion, selon la nature de l'inhibiteur, on peut classer l'efficacité stabilisatrice à la patine par :

$1 \text{ mM ATA} > 0,1 \text{ mM BTA} > 0,1 \text{ mM BiTA}$ .

Cependant, la différence entre eux est peu significative : de  $80$  à  $50 \text{ M}\Omega$ . Des analyses par spectroscopie Raman ont été pratiquées sur les bronzes B66 recouverts de patine artificielle et immergés dans des solutions contenant  $1 \text{ mM}$  de chaque inhibiteur [8, 22]. Pour obtenir le spectre de référence des complexes Cu(I) et Cu(II)-inhibiteur, une solution de CuCl ou  $\text{CuSO}_4$  est d'abord préparée. Puis une solution contenant  $10 \text{ mM}$  de chaque inhibiteur est ajoutée lentement dans ces électrolytes. Pour la solution de CuCl, un précipité blanc se forme, alors qu'avec  $\text{CuSO}_4$ , le précipité formé est bleu sombre. Ces précipités sont ensuite filtrés, séchés, puis le spectre Raman est collecté.

En comparant le spectre de référence [8] et celui obtenu sur le bronze patiné immergé dans différentes solutions contenant les inhibiteurs, on conclut que la surface est recouverte du complexe Cu(II)-BiTA en présence de BiTA. Cependant, la formation de Cu(I)-BiTA n'est pas complètement exclue car le spectre Raman présente des bandes autres que celles du spectre de référence. ATA et BTA forment le complexe avec Cu(II) en accord avec les données de la littérature [23].

### Protection des pièces de monnaie en bronze

Comme indiqué ci-dessus, les trois pièces de monnaie archéologiques recouvertes de patine de différentes couleurs sont utilisées pour examiner le pouvoir protecteur des composés triazoles. Une petite partie de la pièce **b** (figure 1) est prélevée puis la composition du substrat de bronze est analysée. Le tableau III montre que la pièce examinée contient une quantité importante de plomb, et que la composition est similaire à la pièce **a** (tableau II) et au bronze B66 utilisé (tableau I) pour la formation de patine artificielle.

Tableau III - Composition de la pièce en bronze examinée (% déterminés à partir de l'analyse en EDS).

	Cu	Sn	Pb	Fe	Al
%-at	80,0	7,75	10,90	0,74	0,54
%-mas	61,1	11,1	27,2	0,24	0,36

Les trois pièces de monnaie **b**, **c**, et **d** sont immergées pendant une heure dans des solutions contenant respectivement les inhibiteurs BTA, BiTA et ATA ( $10 \text{ mM}$ ). Les spectres d'impédance obtenus pour ces échantillons sont présentés sur la figure 9. Une fois le spectre obtenu, les pièces de monnaie sont lavées à l'eau déminéralisée, séchées, puis laissées à l'air libre jusqu'à la mesure d'impédance suivante. Avant chaque relevé du spectre, les échantillons sont laissés pendant une heure dans la solution de test de corrosion  $0,2 \text{ g.L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4 + 0,2 \text{ g.L}^{-1} \text{ NaHCO}_3$ ; pH 3 en l'absence d'inhibiteur. Cette procédure permet de tester l'efficacité de l'inhibiteur d'un objet en bronze exposé par exemple dans une vitrine de musée.

Sur la figure 9, le spectre noté « sans inhibiteur » correspond à celui obtenu avant l'immersion des échantillons dans la solution d'inhibiteur. On peut noter que le module d'impédance augmente avec le temps ; cette augmentation est moins marquée pour l'échantillon traité par BiTA (pièce **c**), mais c'est l'échantillon qui montre le plus grand module d'impédance pour une fréquence donnée.

Le spectre d'impédance est représenté par un circuit électrique équivalent avec trois couples R et C en gigogne comme dans le cas de microélectrode à cavité. Cependant, l'origine des constantes de temps est différente. La boucle capacitive observée à hautes fréquences est attribuée à la couche d'inhibiteur recouvrant la surface du bronze. Ce film présente alors une propriété diélectrique représentée par la capacité  $C_f$  en parallèle avec une résistance de conduction ionique  $R_f$ . La deuxième boucle correspond à la capacité de

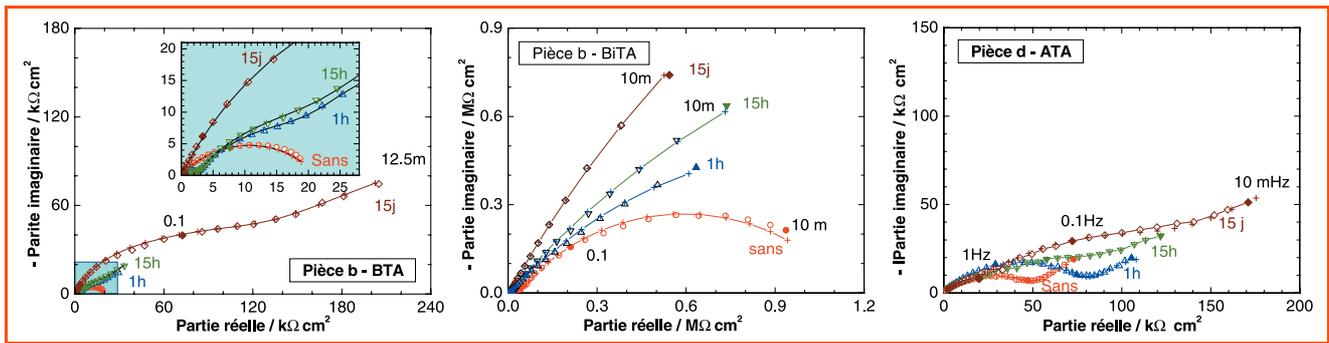


Figure 9 - Évolution du spectre d'impédance des échantillons en exposition à l'air après immersion dans différentes solutions d'inhibiteur (10 mM), puis transfert dans le milieu d'essai de corrosion.  $0,2 \text{ g.L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4 + 0,2 \text{ g.L}^{-1} \text{ NaHCO}_3$ ; pH 3.

double couche  $C_d$  en parallèle avec la résistance de transfert de charge  $R_t$ , alors que la troisième est due au processus d'oxydoréduction de la patine se manifestant sous forme de boucle capacitive ( $C_F - R_F$ ). Signalons qu'en absence d'inhibiteur, l'impédance correspondant au film n'apparaît pas.

La figure 10 montre la variation avec le temps de  $R_t$  et de la résistance de polarisation  $R_p$  ( $= R_f + R_t + R_F$ ) déterminées par ajustement de paramètres par une méthode de simplexe.

En dépit de différences notables sur l'aspect visuel de ces trois pièces de monnaie, la valeur de  $R_t$  en absence d'inhibiteur est presque égale à  $35 \text{ k}\Omega.\text{cm}^2$  pour les trois échantillons. Nous en déduisons que la réactivité du substrat de bronze est sensiblement la même pour ces trois pièces de monnaie datant de la même période.

de corrosion. Le traitement de surface par l'ATA est efficace. En revanche, avec le BiTA, nous n'observons pas une augmentation notable de la valeur de  $R_p$ . Il est cependant important de noter que la valeur de  $R_p$  est évaluée avec une large extrapolation du spectre d'impédance, notamment au-delà de quinze heures. Par conséquent, les valeurs obtenues ne sont pas entièrement fiables. Néanmoins, une très grande valeur de  $R_p$  correspond à une vitesse de corrosion particulièrement lente. Par exemple, si l'on applique la relation de Stern-Geary avec le coefficient de  $25 \text{ mV}$ , comme c'est souvent le cas,  $10 \text{ M}\Omega.\text{cm}^2$  correspond à la perte de moins de  $4 \text{ nm}$  d'épaisseur par an. La protection contre la corrosion du bronze par les composés triazoles est donc satisfaisante.

## Conclusion

La patine verte et le substrat d'une pièce de monnaie archéologique ont été examinés par différentes méthodes. Nous avons analysé leurs éléments constitutifs par EDS à la surface ainsi que sur la coupe transversale. L'épaisseur de la couche de patine est approximativement de  $100 \mu\text{m}$  selon l'image MEB et la cartographie de l'élément O. La pièce de monnaie examinée est constituée essentiellement d'un alliage Cu-Pb-Sn. Cependant, la teneur moyenne en plomb est difficile à déterminer en raison de l'hétérogénéité de sa distribution. En effet, lors de la fabrication de la pièce, le plomb précipite aux joints de grain car cet élément est peu soluble dans la matrice en cuivre. Une dissolution sélective de cuivre peut s'opérer également à la surface du bronze et aux joints de grains.

L'analyse par spectroscopie Raman a montré que la patine verte est constituée de divers minéraux selon la zone analysée ; elle est donc fortement hétérogène. Près de la surface, la cuprite et la cassitérite ont été identifiées, alors qu'à l'interface patine/bronze, la cuprite et une couche passive native du cuivre ont été détectées. Dans la zone autour de joints de grains, une zone claire est apparue sur l'image MEB. Dans cette zone riche en plomb, celui-ci se trouve sous forme  $\alpha\text{-PbO}$  (litharge).

L'examen a porté ensuite sur l'effet inhibiteur de composés triazoles tels que benzotriazole (BTA), bi-triazole (BiTA) et amino-triazole (ATA) sur les pièces de monnaie archéologiques en bronze. Toutefois, chaque pièce de monnaie archéologique est unique par sa composition d'alliage, son mode de fabrication, ses conditions d'emploi, sa situation d'enfouissement au sol, ses conditions d'exposition après sa découverte, etc. En conséquence, pour réaliser une étude comparative de différentes

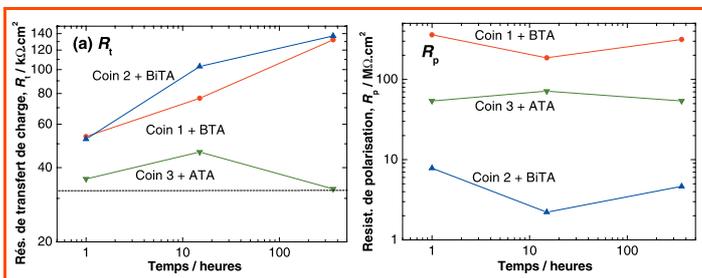


Figure 10 - Évolution de  $R_t$  et  $R_p$  des pièces de monnaie initialement traitées par trois différents inhibiteurs.

Quand les pièces sont traitées par les inhibiteurs,  $R_t$  augmente notablement, sauf dans le cas de la pièce traitée par ATA. Le substrat de bronze est alors bien stabilisé par le traitement de BTA et BiTA. Quant à ATA, comme nous l'avons observé sur l'électrode du cuivre [10], cette substance peut avoir une réactivité électrochimique, même lorsqu'elle est incorporée dans la patine en formant un complexe, et non pas ajoutée dans la solution.

On peut remarquer que le BiTA et le BTA ont un effet similaire, et que le module d'impédance croît même après quinze jours en immersion intermittente. Puisque l'ATA est électro-actif, la résistance  $R_t$  n'indique pas l'efficacité protectrice ; pour cela, on utilise la résistance de polarisation  $R_p$  [21]. En effet, en présence d'un processus d'oxydoréduction, c'est cette résistance qui est la plus étroitement corrélée avec la vitesse de corrosion. La figure 10b montre l'évolution de  $R_p$  de trois pièces de monnaie archéologiques en bronze. Dans ce système, BTA présente la plus grande valeur de la résistance, ce qui suggère la plus faible vitesse

substances, la patine artificielle a d'abord été synthétisée dans un milieu simulant la rosée du milieu urbain. L'alliage utilisé dans cette étude est un bronze moderne (Cu-14 Pb-8 Sn ; en % massique) dont la composition est similaire à celles des pièces archéologiques (Cu-27 Pb-11 Sn) par sa forte teneur en plomb. La patine artificielle obtenue, malgré son aspect rugueux, est également assez proche de celle examinée. Elle présente deux couches. La spectroscopie Raman indique que la couche interne est constituée de l'oxyde  $\text{Cu}_2\text{O}$  (cuprite) et de  $\text{SnO}_2$  nanocristallin. La couche externe, patine verte, est essentiellement un mélange de malachite et d'antilrite. L'effet stabilisant des trois composés triazoles sur la patine artificielle a été étudié par spectroscopie d'impédance électrochimique avec une microélectrode à cavité. Les spectres d'impédance obtenus au potentiel du circuit ouvert sont représentés par trois constantes de temps en comportement capacitif : la capacité de double couche et la résistance de transfert de charge, la diffusion de l'oxygène dissous en mode hémisphérique, ainsi que la réaction d'oxydoréduction de la patine. L'effet stabilisant des trois composés est établi suivant l'ordre : 1 mM ATA > 0,1 mM BTA > 0,1 mM BITA. L'amino-triazole est donc le plus efficace.

Pour les pièces de monnaie archéologiques en bronze découvertes au Maroc et datant du IV<sup>e</sup> siècle, il est apparu que le BTA est le plus efficace. Cependant, cette substance étant reconnue comme cancérigène et toxique, l'emploi de l'ATA est donc recommandé comme inhibiteur de corrosion des objets en bronze recouverts de patine. La vitesse de corrosion étant nettement inférieure à 1 nm par an ( $R_p > 40 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}^2$  pour l'échantillon traité par ce composé), la durabilité de ce patrimoine culturel est assurée.

### Remerciements

Ce travail a été effectué dans le cadre du GdR 2114 « Chimart ». Nous présentons nos sincères remerciements à EGIDE qui a apporté le soutien financier pour les échanges de chercheurs et doctorants par le PAI franco-marocain MA03/70 et Eco-Net n° 10279 NA.

Nous exprimons notre gratitude à MM. Robbiola (ENSCP), Borensztajn, Vivier (LISE), et Mmes Joiret, Bernard (LISE), Hajjaji (Université Ibn Tofail), Serghini-Idrissi (INSAP) pour leur aide efficace lors de la réalisation de cette étude.

### Note et références

- (1) CPE : comportement capacitif avec la perte d'énergie caractérisé par une droite avec un angle formant l'axe de réel constant dans un plan complexe.
- [1] Robbiola L., Queixalos I., Hurtel L.P., Pernot M., Volfovsky C., *Studies in Conservation*, **1988**, 33, p. 205.
- [2] Robbiola L., Fiaud C., *Revue d'Archéométrie*, **1992**, 16, p. 109.
- [3] Aucouturier M., Keddad M., Robbiola L., Takenouti H., *Techné*, **2003**, p. 86.

- [4] Serghini-Idrissi M., Bernard M.-C., Harif F.Z., Joiret S., Rahmouni K., Srhiri A., Takenouti H., Vivier V., Ziani M., *Electrochim. Acta*, **2005**, 50, p. 4699.
- [5] Baer N.S., Banks P.N., Indoor air pollution-effects on cultural and historic materials, *Int. J. Museum Management & Curatorship*, **1985**, 4, p. 9 ; op cit. ; [www.unesco.org/webworld/ramp/html](http://www.unesco.org/webworld/ramp/html)
- [6] Lefèvre R.A., Ausset P., 6th International Symposium on the Conservation of Indoor air pollution working group ; <http://iaq.dk/iap.htm>
- [7] Trachli B., Étude sur la corrosion du cuivre en milieu NaCl 0,5 M et sa protection par des inhibiteurs organiques et des films polymères obtenues par électropolymérisation, Thèse cotutelle Université Paris 6/ Université Ibn Tofail, Kenitra, **2001**.
- [8] Rahmouni K., Corrosion et protection des bronzes recouverts de patine. Étude électrochimique et spectroscopie de la surface d'objets archéologiques et synthèse d'une patine équivalente sur un bronze du commerce, Thèse cotutelle Université Paris 6/Université Ibn Tofail, Kenitra, **2005**.
- [9] Rahmouni K., Joiret S., Robbiola L., Srhiri A., Takenouti H., Vivier V., *Bulg. Chem. Commun.*, **2005**, 37(1), p. 26.
- [10] Trachli B., Keddad M., Takenouti H., Srhiri A., *Corros. Sci.*, **2002**, 44, p. 997.
- [11] David D., Caplai R., *Méthodes usuelles de caractérisations des surfaces*, Eyrolles, Paris, **1988**.
- [12] Chiavari C., Rahmouni K., Takenouti H., Joiret S., Vermaut P., Robbiola L., *Electrochim. Acta*, **2007**, 52, p. 7760.
- [13] Muresan L., Varvara S., Stupnišek-Lisac E., Otmacic H., Marušić K., Horvat-Kurbegovic S., Robbiola L., Rahmouni K., Takenouti H., *Electrochim. Acta*, **2007**, 52, p. 7770.
- [14] Robbiola L., Blengino J.M., Fiaud C., *Corros. Sci.*, **1998**, 40, p. 2083.
- [15] Trettenhahn G.L.J., Nauer G.E., Neckel A., *Vibrational Spectrosc.*, **1993**, 5, p. 85.
- [16] Frost R.L., *Spectrochim. Acta (A)*, **2003**, 5, p. 1.
- [17] Bouchard-Abouchacra M., Évaluation de la capacité de la microscopie Raman dans la caractérisation minéralogique et chimique de matériaux archéologiques : métaux cristaux et pigment, Thèse du Muséum National d'Histoire Naturelle, Paris, **2001**.
- [18] Rahmouni K., Robbiola L., Srhiri A., Takenouti H., Ventimiglia E., 56th Annual meeting of the International Society of Electrochemistry, 25-30 sept. **2005**, Busan (Corée), abstract 4B-007-0, p. 669.
- [19] Rahmouni K., Raikova G., Stoynov Z., Srhiri A., Takenouti H., Vivier V., Vladikova D., *Bulg. Chem. Commun.*, **2006**, 38, p. 176.
- [20] Fleischmann M., Pons S., Rolinson D.R., Schmidt P.P., *Ultramicroelectrodes*, Datatech Systems, Inc, Morganton, NC, **1987**.
- [21] Epelboin I., Gabrielli C., Keddad M., Takenouti H., A-C impedance measurements applied to corrosion studies and corrosion rate determination, *Electrochemical Corrosion Testing*, F. Mansfeld, U. Bertocci (eds), STP 727, 150-192, American Society for Testing and Materials, Philadelphie, Pa, **1981**.
- [22] Otmacić H., Stupnišek-Lisac E., Takenouti H., Proceedings of 4th Croatian Symposium on Electrochemistry, 28 mai-1<sup>er</sup> juin, Primosten, HDKI, L. Duic (ed), **2006**, p. 118.
- [23] Gabrmyszewski M., *Polish J. Chem.*, **1988**, 72, p. 2519 ; Gabrmyszewski M., Wlieczorek B., *Polish J. Chem.*, **1988**, 72, p. 2352 ; Dugdall I., Cotton I.R., *Corros. Sci.*, **1963**, 3, p. 69 ; Ravichandran R., Rajendran N., *Appl. Surf. Sci.*, **2005**, 239, p. 182.



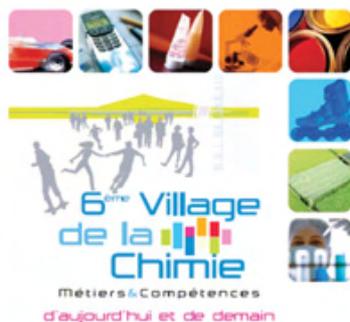
K. Rahmouni

**Kamal Rahmouni** est ingénieur de recherche et **Hisasi Takenouti** est directeur de recherche au Laboratoire Interfaces et Systèmes Electrochimiques (LISE)\*.



H. Takenouti

\* LISE, UPR 15 du CNRS, Université Paris 6, Case 133, 4 place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05.  
Courriel : [kamal.rahmouni@upmc.fr](mailto:kamal.rahmouni@upmc.fr)



## 6<sup>e</sup> Village de la chimie

L'ensemble des acteurs de la chimie organise chaque année ce village où se retrouvent jeunes, professionnels, chercheurs et enseignants. Stands entreprises, pôles métiers, espace formation, conférences et démonstrations permettront aux jeunes de découvrir ou de mieux connaître les métiers, les filières et les compétences nécessaires aux chimistes d'aujourd'hui et de demain.

Les 13-14 mars 2009 au Parc floral de Paris, Bois de Vincennes.  
[www.villagedelachimie.org](http://www.villagedelachimie.org)

# L'électrochimie pour la décoration et la création artistique

## Coloration de l'aluminium en architecture et en aluchromie

Laurent Arurault

### Résumé

Au cours de la création d'une œuvre artistique sur substrat métallique, l'électrochimie intervient essentiellement au niveau des traitements de surface. La surface métallique peut être par exemple modifiée par électropolissage ou par brillantage électrolytique afin d'obtenir une grande brillance, puis par anodisation menant alors suivant les conditions opératoires à un film anodique soit compact soit poreux. Les films compacts sont mis en œuvre avec succès sur plusieurs métaux (Al, Ti, Nb), la coloration résultant alors de phénomènes interférentiels. Le second cas concerne les films anodiques poreux, obtenus usuellement sur les substrats d'aluminium. L'existence de cette porosité permet d'intégrer des colorants ou des pigments organiques, minéraux ou métalliques. Depuis les années 1960, le procédé de coloration électrolytique permet ainsi de déposer du métal au fond des pores, et par là même de décorer des éléments métalliques en architecture. Pour sa part, le mouvement artistique des Aluchromistes a plutôt mis en œuvre la coloration chimique organique, qui permet une plus grande variété de coloris et de nuances, ainsi qu'une plus grande facilité d'élaboration de motifs et de formes.

### Mots-clés

**Électrochimie, œuvres d'art, aluchromie, aluminium, coloration.**

### Abstract

**The use of electrochemistry for decoration and artworks: the colouring of the aluminium from the architecture to the aluchromy**

During the creation of an artwork on a metallic substrate, electrochemistry especially occurs during the surface treatments. The metallic surface could be modified at first by electropolishing or by electrolytic brightening in view to obtain a bright appearance, and then by anodization that allows according to the operational conditions to obtain a compact or porous anodic film. The compact films are successfully carried out on the Al, Ti or Nb substrates, the colour resulting from interferential phenomena. Porous anodic films are usually obtained on aluminium alloys, the inside porosity allowing to integrate metallic, mineral or organic pigments or dyes. Since the sixties, the process of electrolytic colouring has been used to obtain metallic deposit at the pores bottom of the anodic film and thus to decorate the metallic parts for the architecture. For the artworks creation, the Aluchromists preferentially used the organic chemical colouring process, that allows more possibilities to obtain varied colours and designs.

### Keywords

**Electrochemistry, artworks, aluchromy, aluminium, colouring.**

**D**écrire l'emploi de l'électrochimie dans les domaines de la décoration et des œuvres d'art paraît une gageure tant le sujet est vaste. Quels objets ou œuvres doit-on considérer ? L'électrochimie concerne-t-elle l'élaboration de la matière, sa mise en forme, sa finition, ou bien même sa conservation, voire sa restauration ?

Le but du présent article ne sera en aucun cas de définir les pièces et œuvres suivant les classifications usuelles de « décoration », « art décoratif » ou « art », et encore moins de les juger suivant leurs qualités en termes de sens, de composition ou de technique. Notre propos est clairement d'expliquer l'usage de l'électrochimie pour élaborer des œuvres, les substrats employés étant alors inévitablement conducteurs de l'électricité, donc métalliques. Là encore sera écartée la possible production électrochimique du substrat métallique, c'est-à-dire l'électrometallurgie, même si dans le cas de l'aluminium par exemple, le passage du procédé chimique mis au point en 1854 par Henri Sainte-Claire Deville au procédé électrochimique Hall-Héroult (1886) a eu sans ambiguïté une incidence en termes d'applications, en raison de l'abaissement considérable du prix [1]. Le but

de cet article sera en fait de décrire les traitements électrochimiques de surface généralement utilisés sur substrats métalliques, et en particulier ceux mis en œuvre pour la coloration des films anodiques sur alliages d'aluminium, qui offrent le plus de possibilités en terme technologique en raison de leur porosité. Les historiques des techniques d'élaboration industrielles et artistiques seront notamment mis en exergue afin, non seulement d'expliquer les choix pratiques des artistes, mais également d'éclairer les problématiques actuelles ou à venir de conservation et de restauration.

### Préparation et modification de la surface métallique

Les traitements de surface des métaux et alliages métalliques débutent usuellement par des prétraitements de préparation de la surface, c'est-à-dire un dégraissage puis un décapage ayant pour objectif respectivement de nettoyer la surface et d'éliminer la couche oxydée, résultant soit d'une passivation naturelle, soit d'un traitement thermique ou

thermomécanique, à l'exemple du laminage. À ce stade, l'électrochimie n'intervient pas, ou peu sous forme soit d'électrodégraissage soit d'électrodécapage. Cependant, ces procédés sont généralement réservés à la préparation de surface des bandes métalliques – acier, bronze ou laiton – au défilé, ce qui paraît *a priori* exclu pour des applications artistiques.

Outre les prétraitements, la surface métallique peut être modifiée à la suite par des opérations soit de satinage, soit au contraire de brillantage. Le satinage, dénommé également matification, permet de conférer un aspect mat décoratif à la surface, ce traitement chimique ou mécanique induisant en première approche une augmentation de la rugosité. À l'opposé, un polissage mécanique (par abrasion fine), ou un brillantage (électro)chimique permet de développer un aspect métallique brillant à la surface. Le principe est ici de diminuer la rugosité à toutes les échelles afin d'améliorer la réflexion de la lumière à la surface de la pièce métallique et de tendre vers la réflectivité la plus élevée possible, soit par exemple de l'ordre de 80 % dans le spectre visible pour l'aluminium [2]. Les travaux de recherche ont montré que le procédé électrochimique ne se réduit pas en fait à la seule diminution de la rugosité, mais induit également l'éventuelle présence en fin de traitement d'une couche d'oxydation. De ce point de vue, les auteurs distinguent en fait le brillantage électrochimique de l'électropolissage [3]. En dépit de leurs évidents avantages sur ceux réalisés mécaniquement et chimiquement, les traitements électrochimiques demeurent toutefois généralement restreints à des applications industrielles, les artistes préférant souvent pour leur part le polissage mécanique, en particulier pour les pièces de faibles dimensions. La combinaison d'actions localisées de polissage, satinage, martelage, ciselure, repoussage, gravure mécanique ou éventuellement chimique localisée, permet déjà de jouer avec la lumière et avec l'aspect de la surface métallique, et donc de créer (figure 1) avant même une éventuelle coloration.



Figure 1 - Faces avant (à gauche) et arrière (à droite) de boucles d'oreilles sur substrat aluminium (Didier Venturi).

### Coloration des métaux par anodisation barrière

La coloration des métaux est un sujet déjà vaste à lui seul en raison de la diversité des procédés envisageables, qui dépendent de plus de la nature du substrat métallique. Une possibilité de coloration consiste à oxyder thermiquement

ou électrochimiquement le substrat métallique afin de développer à sa surface un film d'oxydes plus ou moins épais [4]. Dans le cas d'une oxydation électrochimique, il s'agit généralement d'une anodisation de type barrière ou compacte, c'est-à-dire que le film anodique est généralement dense et n'inclut pas de porosité. La variation de l'épaisseur du film anodique entre 50 et 250 nm sur substrat titane permet par exemple d'obtenir des colorations allant du violet au vert [5-6]. Cette application de l'anodisation du titane, mais également du niobium, est ainsi utilisée pour colorer certains *body-piercings* ou plus pratiquement pour distinguer les implants médicaux gauche et droite en titane. Au niveau artistique, cette technique électrochimique de coloration est parfois dénommée oxygraphie, l'emploi de « masques » permettant alors d'élaborer des formes et de moduler les colorations (figure 2). Il faut préciser que dans ce cas, la coloration résulte en fait de différences de réflexion de la lumière à la surface de la pièce métallique en fonction de l'épaisseur du film anodique. Cette application, aisée à mettre en œuvre, présente néanmoins le désavantage de ne permettre qu'une gamme limitée de coloration, puisque les couleurs blanche et noire en sont exclues, inconvénient pouvant être résolu par l'emploi de films anodiques poreux.



Figure 2 - « Interaction promise », anodisation barrière sur plaque (80 x 50 mm) de niobium (Léo Dubal, 1990).

### Coloration des métaux par anodisation poreuse

L'anodisation poreuse consiste à oxyder électrochimiquement un substrat métallique de façon à former cette fois un film anodique incluant des pores. Le nombre (de  $10^{12}$  à  $10^{15}$  pores/m<sup>2</sup>), la forme (idéalement cylindrique) et le diamètre (de 2 à 500 nm) (figure 3) de ces pores dépendent de nombreux paramètres opératoires tels que l'électrolyte, le signal électrique imposé ou encore la nature de l'alliage métallique. À ce jour, ce procédé est en fait quasi exclusivement appliqué à l'aluminium et à ses alliages, même si d'autres substrats ont été étudiés récemment.

Sans même évoquer le laquage et l'application de peinture, il existe déjà en fait de nombreuses possibilités pour colorer des films anodiques poreux [7], parmi lesquelles figurent :

- l'anodisation autocolorée, la coloration étant effectuée durant l'anodisation,
- la coloration chimique organique, par insertion de pigments organiques à l'intérieur des pores,

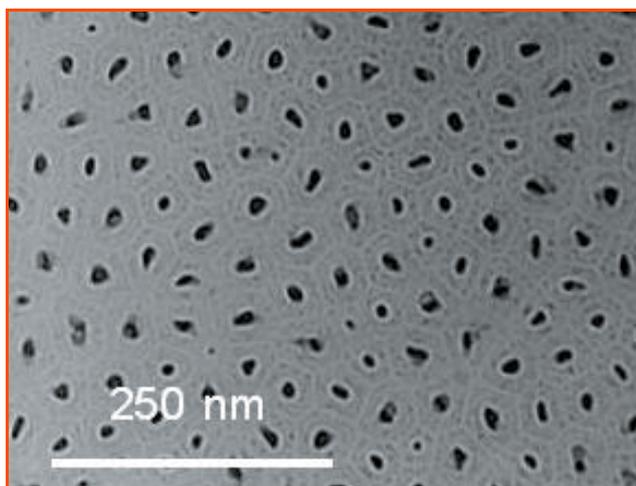


Figure 3 - Cliché MET en vue surfacique d'un film anodique poreux obtenu sur alliage 1050A.

- la coloration chimique inorganique par précipitation de composés, notamment des oxydes métalliques, au sein des pores,
- la coloration électrolytique inorganique par dépôt électrochimique de métal ou d'alliage métallique au fond des pores [8-9],
- la coloration interférentielle consistant à modifier les caractéristiques morphologiques du film anodique, notamment en formant des sous-couches de porosités différentes.

Les caractéristiques de ces procédés de coloration sont présentées dans le *tableau 1* ; le choix du procédé mis en œuvre dépend en fait de l'usage final de la pièce. Même si deux procédés sont parfois mis en œuvre pour une même pièce afin de palier aux inconvénients de l'un et de l'autre et étendre la gamme de teintes et de nuances, la coloration est généralement issue d'une seule opération en vue d'une application donnée. Ainsi l'imprégnation électrochimique

d'un métal est plutôt utilisée pour des applications de coloration de profilés en construction, tandis que la coloration organique est usuellement employée pour la décoration, à l'exemple des parties métalliques des flacons de parfum.

## Décoration en architecture

L'anodisation poreuse de l'aluminium et de ses alliages est en fait un procédé ancien, découvert par H. Buff en 1857 et développé par De Saint Martin en 1911, qui en proposa dès lors les principes de base [7]. L'avènement dans les années 1930 de l'aluminium pour la construction des avions, en remplacement du bois et de la toile, fut l'occasion de développer différents procédés d'anodisation [10] permettant d'élaborer des revêtements présentant de bonnes propriétés de tenue contre la corrosion.

Bien que le principe de l'imprégnation électrochimique d'un métal (Sn, Ni, Co) ou d'un alliage métallique (Sn-Ni) dans les films anodiques poreux soit connu depuis 1936 en Italie [10], c'est l'obtention de revêtements colorés par Asada au Japon dans les années 1960 qui a marqué le véritable avènement industriel de la technique, notamment au niveau de la menuiserie métallique pour la décoration en architecture [11]. Ce choix s'explique en particulier par la localisation du métal au fond des pores (*figure 4*) qui induit une pérennité de la coloration en dépit des intempéries et de l'exposition aux rayons ultraviolets. Les études académiques antérieures répertorient largement les coloris obtenus, mais n'évoquent pas ou très peu les explications des phénomènes de coloration dans le cas des films anodiques imprégnés de métaux, hormis pour évoquer des phénomènes de réflexion dans les pores et sur le métal imprégné, seul Goad [12] ayant proposé un modèle à notre connaissance. Les phénomènes exacts restent à expliquer, en fonction non seulement de la nature et de la quantité du métal ou de l'alliage métallique, mais aussi de sa forme. En effet, il a été montré que la mise en œuvre d'un signal électrique alternatif ou d'un courant pulsé mène à la

Tableau 1 - Tableau comparatif des avantages et inconvénients des différents procédés de coloration de films anodiques poreux sur substrats d'alliages d'aluminium.

	Anodisation autocolorée	Coloration organique	Coloration inorganique	Coloration électrolytique	Coloration interférentielle
<b>Nature de la couleur et localisation dans le film anodique</b>	Phénomènes interférentiels dans tout le film anodique	Couleur du colorant organique en haut du film anodique	Couleur du précipité inorganique en haut du film anodique	Phénomènes interférentiels et de réflexion plutôt en bas du film anodique	Phénomènes interférentiels et de réflexion dans tout le film anodique
<b>Durabilité de la couleur aux UV, intempéries, température</b>	Moyenne	Mauvaise	Bonne	Bonne	Bonne
<b>Durabilité de la couleur à l'abrasion</b>	Bonne	Mauvaise	Mauvaise	Bonne	Moyenne
<b>Gamme de couleurs et de nuances</b>	Limitée	Très étendue	Limitée	Limitée	Limitée
<b>Mise en œuvre</b>	- Simultanée - Peu reproductible - Coût élevé	- Post-traitement - Aisée	- Post-traitement - Plusieurs bains	- Post-traitement - Surcoût électrique	- Double anodisation, combinée avec la coloration électrolytique
<b>Applications</b>	Architecture	Décoration, art	Architecture	Architecture	Architecture

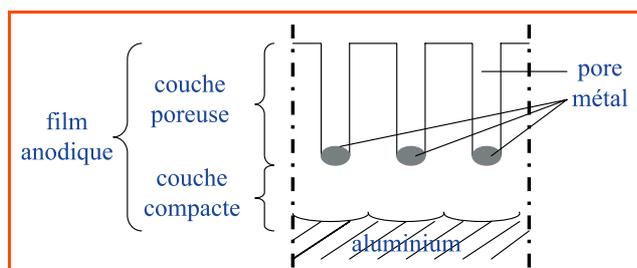


Figure 4 - Schéma transversal d'un film anodique coloré par imprégnation électrochimique d'un métal ou d'un alliage métallique.

formation respectivement soit de nanofils, soit de particules sphériques ou ellipsoïdales (de 15 à 50 nm) [13], donc nettement plus petites que la gamme de longueur d'onde dans le domaine du visible (400-700 nm).

Les inconvénients majeurs de ce procédé électrochimique de coloration résident dans la gamme limitée de couleurs et surtout de nuances possibles, ainsi que la difficulté, voire l'impossibilité, à élaborer des motifs complexes et multicolores. Enfin, les teintes présentent le plus souvent un aspect mat, qui peut être dû à l'état de surface initial du substrat, à l'épaisseur importante du film anodique poreux (jusqu'à 120  $\mu\text{m}$ ) dans ce cas, ou encore au colmatage final. Pour toutes ces raisons, ce type de coloration est demeuré cantonné au domaine de la décoration d'éléments architecturaux, les artistes lui préférant la coloration organique pour élaborer leurs œuvres, habituellement de plus petites dimensions, et comportant une gamme plus étendue de couleurs et de motifs.

## Les aluchromistes historiques

Il semble que des artistes aient essayé tout d'abord (années 1920 à 1940) d'appliquer des peintures directement sur la surface des pièces métalliques, l'absence d'un film anodique ou d'une couche d'accrochage, notamment sur substrat d'aluminium, entraînant fatalement plus de soixante dix ans plus tard un écaillage de la peinture ou bien une corrosion plus ou moins importante de la surface de l'œuvre.

L'avènement de nouveaux alliages d'aluminium (le Duralumin en 1911 notamment) pour la construction des avions fut l'occasion de développer différents procédés d'anodisation [10] permettant d'élaborer industriellement des revêtements présentant de bonnes propriétés de tenue contre la corrosion, et permettant par ailleurs des colorations et l'amélioration de l'adhérence des peintures. Le premier emploi de l'aluminium anodisé à des fins artistiques est incertain à dater avec précision, ainsi que l'évoquait déjà Maurice Victor en 1962 [14]. Par contre, c'est en 1959 qu'a émergé en Belgique un mouvement artistique, le Groupe des Aluchromistes Belges, reprenant la technique de coloration organique polychrome de films anodiques poreux sur substrat d'aluminium en vue de créations artistiques. L'article pionnier de Maurice Victor [14] relate en des termes enthousiastes les débuts parfois hauts en couleurs de ce groupe composé alors de Ralph Cleeremans, Arhié Mendelbaum, Pierre Leloup, Giancarlo Crivellaro, Louis Tournay et représenté par Raoul Van Loo, et qui s'ouvrira à d'autres artistes belges (Daels, Peellaert...) et perdurera jusque dans les années 70.

L'aluchromie, fait peut-être un peu moins connu, s'est aussi développée en France, notamment dans la région de

Cannes, à partir de la seconde partie des années 1960, sous l'impulsion d'une galeriste nommée Cécile de Terssac, le groupe d'artistes français étant d'ailleurs parfois dénommé « Groupe de Terssac ». Les œuvres de Claude Morini en particulier (figure 5) furent présentées notamment à Paris à l'occasion d'expositions soutenues par Pechiney (1968) ou par l'association pour le développement de l'anodisation de l'aluminium et de ses alliages (ADAL) en 1969.

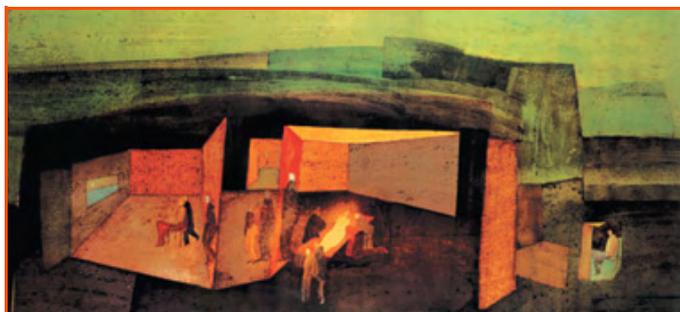


Figure 5 - « Le défilé », aluchromie sur plaque (1 990 x 940 mm) (Claude Morini, 1974).

Du point de vue technique, la coloration organique de films anodiques était déjà connue industriellement, mais fut adaptée spécifiquement par ces différents artistes pour la réalisation d'œuvres : les substrats d'aluminium étaient tout d'abord prétraités (voir chapitre sur la préparation de la surface), puis l'anodisation était effectuée (le plus souvent en milieu d'acide sulfurique) afin d'aboutir à une épaisseur de film anodique comprise entre 10 et 20  $\mu\text{m}$ , les teintes sombres nécessitant les valeurs les plus élevées. L'application de la couleur devait être ensuite rapidement effectuée sur « couche fraîche d'oxydes », divers colorants ayant été semble-t-il testés, à commencer par des pigments organiques pour le textile (Badische Aniline) dissous dans des solvants organiques tels que le toluol ou le méthyl-acétone [14], ou bien l'acétone, le méthylglycol ou du diméthyl-formamide [15]. La spécificité majeure du travail des artistes réside en fait dans l'application des colorants, non pas dans ce cas par immersion dans des bains de coloration, mais au pinceau, à la plume, à l'ouate, à la main [14], au pistolet à peinture, au coton-tige [16] ou à la pipette, sans ou avec l'emploi d'éventuels masques (figure 6). La mise en œuvre des colorations différait apparemment grandement en fonction des techniques et habitudes propres à chaque artiste, ainsi que des moyens à sa disposition, une association d'anodisation autocolorée et de post-coloration étant même évoquée par Bosdorf [16]. Après application des couleurs, l'œuvre, le plus souvent une plaque, était immergée dans de l'eau bouillante, additionnée ou non d'acétates de nickel et de cobalt, afin de procéder à un colmatage, c'est-à-dire une obturation finale des pores induisant une augmentation de la tenue à la corrosion. La procédure d'élaboration de l'œuvre était éventuellement parachevée par un traitement de finition de laquage ou vernissage, qui permettait d'une part d'augmenter la brillance de la surface et d'autre part de prévenir encore la corrosion.

Dans le cas de la coloration chimique organique, la couleur de la surface est simplement celle du colorant, d'autant qu'il est localisé en haut des pores du film anodique poreux (figure 7). Cette dernière caractéristique induit qu'une



Figure 6 - « René'horse », coloration organique noire avec utilisation d'un masque sur alliage 2024T3 (122 x 82 x 1 mm) anodisé (Laurent Arurault, 2006).

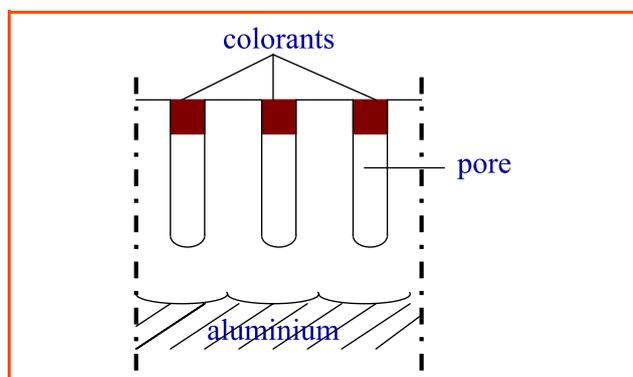


Figure 7 - Schéma transversal d'un film anodique coloré par immersion à l'aide de pigments organiques ou minéraux.

abrasion superficielle de la surface peut entraîner la dégradation locale de l'œuvre. De plus, une atténuation des couleurs, en particulier du noir, est parfois observée après plusieurs années en raison d'une dégradation des colorants organiques sous l'effet de la lumière, notamment des ultraviolets.

## Les aluchromistes contemporains

À notre connaissance, il n'existe plus à notre époque d'artistes se réclamant d'un groupe spécifique d'aluchromistes. Par contre, nombreux sont ceux, artistes ou amateurs, qui ont pratiqué ou pratiquent encore l'aluchromie, mais non exclusivement. En première approche peuvent être distingués deux groupes d'œuvres en fonction de l'usage ou application finale : la décoration d'objets d'une part et la réalisation de tableaux, panneaux d'extérieur ou d'intérieur d'autre part.

Des bijoux fantaisies à base de fils d'aluminium (figure 8a) et même des structures de joaillerie mettent ainsi en œuvre des colorations organiques, tandis qu'un procédé intitulé « anographics » permet notamment de décorer les corps de guitares en aluminium [17-18] (figure 8b).

Concernant la création d'œuvres d'art, les artistes emploient l'aluchromie en l'associant de plus en plus à

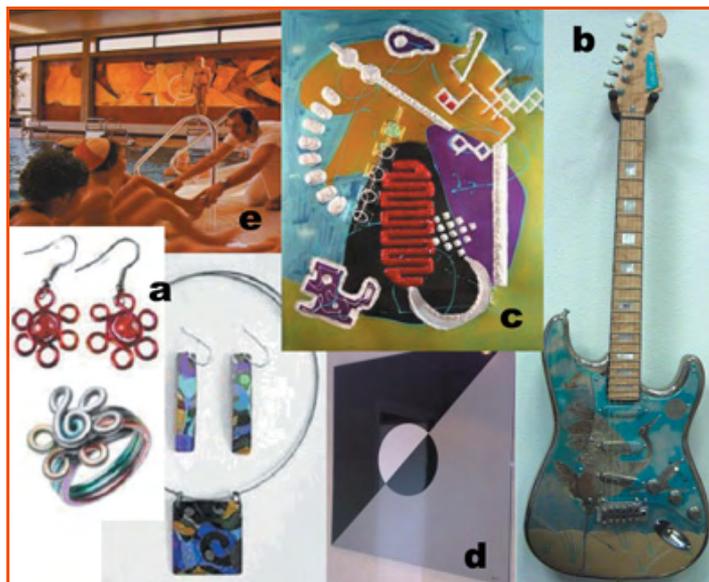


Figure 8 - Quelques réalisations employant l'aluchromie : (a) bijoux fantaisie, coloration organique d'aluminium anodisé (Virginie Planas, 2004-2007) ; (b) « Egret guitar », coloration sur corps de guitare en aluminium anodisé (Peter Kellett) ; (c) « Abstract 08 », collage et coloration sur aluminium anodisé (Peter Kellett) ; (d) « Aero », alliage 5051 anodisé et peint, collé sur support bois peint (800 x 800 x 15 mm) (Sylvain Vanitou, 2006) ; (e) aluchromie (Anneliese Müller-Nisi).

d'autres techniques artistiques (collage, peinture...) (figure 8c) et d'autres matériaux (figure 8a), en vue d'œuvres figuratives ou abstraites (figure 8e).

## Conclusions

L'emploi de l'électrochimie en vue de la création d'œuvres décoratives ou artistiques à partir de substrats métalliques est un sujet très vaste. Exception faite de l'élaboration de la matière par électrometallurgie, l'électrochimie intervient essentiellement au niveau des traitements de surfaces, c'est-à-dire en fin de l'élaboration de l'œuvre. À ce stade, la surface peut être par exemple préparée ou modifiée par électropolissage ou brillantage électrolytique afin d'obtenir une grande brillance, puis par anodisation menant alors suivant les conditions opératoires à un film anodique soit compact soit poreux. Le premier cas est mis en œuvre avec succès sur plusieurs métaux (Al, Ti, Nb), la coloration résultant alors de phénomènes interférentiels. Le second cas de films anodiques poreux concerne à ce jour essentiellement les substrats d'aluminium. L'existence de cette porosité (de 2 à 500 nm de diamètre) multiplie alors les possibilités de coloration et donc de création, par sa faculté à intégrer des colorants ou des pigments organiques, minéraux ou métalliques. En particulier, dès les années 1960, l'imprégnation électrochimique de métal au fond des pores a permis de colorer et de décorer les éléments métalliques en architecture. En parallèle, le mouvement artistique des Aluchromistes s'est orienté vers la création d'œuvres, plutôt par coloration organique de substrats d'aluminium anodisé. Depuis, la technique s'est étendue et nombreux sont les artistes, amateurs ou non, qui emploient l'aluchromie pour l'associer le plus souvent à d'autres techniques ou matériaux. De ce point de vue, le présent article mériterait d'être poursuivi pour exposer l'implication de l'électrochimie dans les arts, au travers des dépôts cette fois cathodiques d'oxydes et de métaux.

## Remerciements

Je remercie grandement Cécile de Terssac, ainsi que Maribelle de Terssac et leur famille, pour leurs accueil, disponibilité et patience. Que soient également ici remerciés François Bourgeau, Léo Dubal, Peter Kellett, Karin Kremer, Anneliese Müller-Nisi, Virginie Planas et Sylvain Vanitou pour leur soutien et leur accord pour cet article. J'invite d'ailleurs le lecteur à prolonger la découverte de leurs œuvres au travers de la visite de leurs sites Internet respectifs : [www.archaeometry.org/interaction.htm](http://www.archaeometry.org/interaction.htm) (Léo Dubal) [www.peterkellettart.com](http://www.peterkellettart.com) ; [www.pkselective.com](http://www.pkselective.com) ; [www.kellettguitars.com](http://www.kellettguitars.com) (Peter Kellett) [www.karinkremer-art.com](http://www.karinkremer-art.com) (Karin Kremer) <http://morini.claude.free.fr/> (Claude Morini) [www.amn-arte.com](http://www.amn-arte.com) (Anneliese Müller-Nisi) [www.manifestdesign.qc.ca](http://www.manifestdesign.qc.ca) (Virginie Planas)

J'exprime aussi ma sincère reconnaissance à Hélène Frouard et à l'Institut pour l'Histoire de l'Aluminium (IHA) qui ont contribué à cet article en permettant l'accès à leurs archives, ainsi qu'à Elisabeth Joubin pour la traduction des documents en allemand et au professeur André Savall pour son soutien.

Je dédie cet article à la mémoire de Christian Arurault.

## Références

- [1] Grinberg I., *L'Aluminium, un si léger métal*, Découvertes Gallimard, 2003.
- [2] Vargel C., *Propriétés générales de l'aluminium et de ses alliages*, Techniques de l'Ingénieur, M 4661, 2005, p. 1.
- [3] Gabe D.R., Anodic polarization during electrobrightening and electropolishing of aluminium, *Transactions of the Institute of Metal Finishing*, 1973, 51, p. 32.
- [4] Arurault L., The Pilling-Bedworth ratio of thick anodic aluminium porous films prepared at high voltages in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> based electrolyte, *Transactions of the Institute of Metal Finishing*, 2008, 86, p. 51.
- [5] Dubal L., *Chromatique des films minces*, Oberfläche/Surface, 1989, 8, p. 16.
- [6] Sul Y.-T., Johansson C.B., Jeong Y., Albrektsson T., The electrochemical oxide growth behaviour on titanium in acid and alkaline electrolytes, *Medical Engineering & Physics*, 2001, 23, p. 329.
- [7] Safrany J.-S., *Anodisation de l'aluminium et de ses alliages*, Techniques de l'Ingénieur, M 1630, 2008, p. 1.
- [8] Arurault L., Salmi J., Bes R.S., Comparison of AC voltage and periodic-reverse current nickel pigmented anodized aluminium as solar selective absorber, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2004, 82, p. 447.
- [9] Arurault L., Zamora G., Bes R.S., Formulation de nouveaux bains pour la coloration électrolytique, *Galvano-Organic et Traitements de Surface*, 2007, 767, p. 40.
- [10] Wernick S., Pinner R., Sheasby P.G., *The surface treatment and finishing of aluminium and its alloys, Vol. 1, 5th Ed.*, ASM Intern. & Finishing Pub. Ed., Teddington, R.-U., 1987.
- [11] *Proceedings du Congrès International de l'Aluminium Anodisé, en architecture et dans les arts plastiques*, 31-23 mai 1969, Paris.
- [12] Goad D.G.W., Moskovits M., Colloidal metal in aluminium oxide, *J. Appl. Phys.*, 1978, 49, p. 2929.
- [13] Wazwaz A., Bes R.S., Abed-Rabbo A., Mastai Y., Characterization and degradation testing of nickel pigmented anodic alumina solar selective absorber films produced by alternative and reverse periodic plating technique, *International Journal of Sustainable Energy*, 2003, 23, p. 121.
- [14] Victor M., Boom sur l'aluchromie, *Revue de l'Aluminium*, 1962, 295, p. 200.
- [15] Lenoir C., De Graeve I., Terryn H., Aluchromy: an artistic painting technique on anodised aluminium, *Proceedings ASST 2006 Conference*, 14-18 mai 2006, Beaune, p. 61.
- [16] Bosdorf L., Aluchromie - eine neue Maltechnik, *Aluminium*, 1970, 46(6), p. 425.
- [17] Valero G., Fantastic finish - P.K. Selective redefines the art of aluminium anodizing, *Metal Finishing*, Déc. 2004, 102(12), p. 18.
- [18] Kellett P., Painting with dyes on anodized aluminium, *Metal Finishing*, Déc. 1998, p. 18.



## Laurent Arurault

est maître de conférence à l'Université Paul Sabatier de Toulouse\*.

\* CIRIMAT – LCMIE/Institut Carnot, UMR 5085 CNRS/INPT/UPS, Université Paul Sabatier, 118 route de Narbonne, 31062 Toulouse Cedex 09.  
Courriel : [arurault@chimie.ups-tlse.fr](mailto:arurault@chimie.ups-tlse.fr)



Depuis 1988

Les Editions D'Ile de France

Expérience,  
la différence

102, avenue Georges Clemenceau  
 94700 Maisons-Alfort  
 Tél. : 01 43 53 64 00 • Fax : 01 43 53 48 00  
 e-mail : [edition@edif.fr](mailto:edition@edif.fr)

Votre contact : André BERDAH

Web : [www.edif.fr](http://www.edif.fr)

Régisseur exclusif  
de la revue *Actualité Chimique*

# Électrochimie & Environnement

Coordinateur : Jean-François Fauvarque

L' **é**lectrochimie est une activité pluridisciplinaire, la protection de l'environnement concerne toutes les activités humaines, électrochimie et environnement ont donc nécessairement des interactions fortes : comme toute activité humaine, les usages de l'électrochimie peuvent contribuer à la protection de l'environnement ou à sa dégradation.

Les écologistes ont été méfiants, sinon critiques, vis-à-vis de l'électrochimie. Cela se ressent dans les directives européennes et dans les normes de rejet appliquées aux procédés électrochimiques. Ceux-ci étaient en effet loin d'être à l'abri des critiques au milieu du XX<sup>e</sup> siècle, mais les choses ont bien changé depuis.

La production d'aluminium, premier procédé électrochimique en valeur, a pratiquement supprimé ses rejets d'élément fluor dans l'atmosphère, en France d'abord, puis progressivement dans le monde occidental. La production du chlore et de la soude, premier procédé électrochimique en tonnage, a été profondément modifiée en France par l'interdiction des diaphragmes en amiante pour les opérations d'électrolyse (utilisation toujours autorisée en Allemagne et aux États-Unis par exemple). Il en est de même pour le procédé au mercure, interdit au Japon, en sursis dans le monde occidental, mais toujours autorisé dans certains pays à l'énergie bon marché qui implantent de nouvelles fabrications. Il est vrai que les émissions de mercure dans l'environnement sont passées en dessous du seuil de détection. Le transport du chlore, son usage et son devenir sont sérieusement contrôlés ; il est évidemment normal qu'il retourne à l'eau de mer dont il est issu sous la forme d'ion chlorure. De même en France, les usines de traitement électrochimique de surface ne peuvent plus rejeter d'effluents aqueux et doivent retraiter leurs effluents et recycler l'eau. Les entreprises ont logiquement disparu de la région parisienne où elles n'avaient pas la place de le faire, pour se délocaliser dans des pays moins contraignants.

Ce ne sont pas les procédés électrochimiques qui manquent pour traiter les effluents : électrofloculation pour précipiter les colloïdes et les émulsions, cellules de dépôt des métaux réductibles : Zn, Cu, Cd... utilisés dans les traitements de surface, procédés de récupération et de purification des métaux précieux, assèchement des boues par électroosmose, traitement des sols pollués par électromigration, incinération électrochimique des polluants organiques... La purification des rejets par électrodialyse sera détaillée dans la suite.

Mais le service le plus universel que l'électrochimie rend à l'environnement, c'est de pouvoir connaître et mesurer de façon fiable, précise et sensible la teneur en polluants éventuels, comme nous le montre l'article de Nicole Jaffrezic.

L'électrochimie, comme son nom l'indique, couple la chimie à l'électricité, c'est donc une discipline particulièrement importante pour la production et le stockage de l'énergie électrique, effectués par les piles et les accumulateurs. L'électrochimie est devenue un élément essentiel du développement durable.

À l'exception de l'énergie nucléaire (qui n'assure que 15 % des besoins mondiaux), nos ressources énergétiques reposent essentiellement sur l'énergie solaire, qu'elle soit fossile (sous la forme du comburant oxygène de l'air et des combustibles hydrocarbonés) ou déclarée renouvelable (biomasse, hydraulique, éolien, photovoltaïque...). Seul le solaire thermique est utilisé avec un rendement acceptable, mais avec une augmentation considérable d'entropie.

Dans l'ensemble, toutes les formes d'énergie sont encore très mal utilisées. Les pompes à chaleur devraient être généralisées pour l'habitat individuel. De plus des réactions obscurantistes ont provoqué l'arrêt du réacteur nucléaire français de 4<sup>e</sup> génération qui fournissait l'électricité avec un rendement supérieur à 40 %, produisait 25 % de moins de déchets de fission par kWe et consommait les actinides dangereux. L'énergie chimique des combustibles fossiles est souvent gaspillée en chaleur basse température. Les centrales thermiques au charbon se multiplient en Chine et vont déverser chaque année dans l'atmosphère des milliards de tonnes de CO<sub>2</sub>.

Un remède est connu : la transformation des combustibles hydrocarbonés en hydrogène et CO<sub>2</sub> séquestré, ainsi que la production d'hydrogène à partir des centrales nucléaires. Le stockage et le transport de l'hydrogène ont été résolus par le passé. Il est techniquement facile de convertir du CO<sub>2</sub> « biologique » ou fatal et de l'hydrogène en carburant liquide pour alimenter les moteurs thermiques existants. Mais la meilleure utilisation énergétique de l'hydrogène se situe avec la pile à combustible. L'énergie chimique contenue dans l'ensemble oxygène (énergie solaire fossile) et hydrogène peut être transformée en énergie électrique avec un rendement de 50 à 70 % (par rapport au  $\Delta H$ ) selon le régime de fonctionnement de la pile. L'article de Thierry Priem fera le point sur cette technologie. Il devient donc important de développer l'électrolyse de l'eau, sous toutes ses formes, pour utiliser au mieux les excédents d'énergie électrique fournis aux heures creuses par les centrales nucléaires, mais aussi par l'énergie éolienne ou le photovoltaïque.

En attendant l'essor de la civilisation hydrogène, l'augmentation du coût des combustibles fossiles impose une meilleure gestion de nos ressources et le recours aux énergies « renouvelables ». Le caractère intermittent de leur disponibilité rend indispensable le recours au stockage de l'énergie électrique. Déjà, les supercondensateurs permettent de fournir en quelques dixièmes de seconde la puissance nécessaire à la manœuvre des pales d'éoliennes.

Les batteries d'accumulateurs sont de mieux en mieux adaptées au stockage journalier, voire semainier, de l'énergie photovoltaïque, comme le montre l'article de Florence Mattera. L'énergie éolienne, plus capricieuse, pourrait stocker ses excédents temporaires sous forme de systèmes chimiques redox. Les véhicules hybrides commencent à connaître un succès mérité, grâce aux batteries Ni/MH. Une meilleure utilisation de l'énergie sera encore obtenue avec les hybrides rechargeables, puis avec les véhicules tout électriques.

L'électrochimie joue encore un rôle de premier plan dans le recyclage des matières premières (à plus de 95 % pour le plomb, au moins 70 % pour le cuivre et le cobalt, plus pour les métaux nobles...). C'est vrai pour tous les métaux non ferreux.

En outre, la corrosion métallique en milieu humide (un phénomène électrochimique), particulièrement gênante pour l'environnement, est mesurable et maîtrisable par des méthodes électrochimiques.

Procédés de fabrication propres, procédés de dépollution, gestion optimisée de l'énergie et des matières premières, tels sont les avantages que procure l'électrochimie appliquée à l'environnement.

\* [fauvarqu@cnam.fr](mailto:fauvarqu@cnam.fr)

# L'électrochimie analytique au service de l'environnement

## Microcapteurs électrochimiques pour le suivi *in situ* des contaminants

Nicole Jaffrezic-Renault

**Résumé** Cet article présente les microcapteurs électrochimiques permettant le suivi *in situ* des contaminants dans les eaux : métaux lourds, ammonium, carbone organique total, pesticides organophosphorés. Ces microcapteurs sont fabriqués par les technologies de fabrication collective issues de la microélectronique. Leurs sélectivités sont données par la formulation de membranes sensibles incluant des molécules de reconnaissance synthétiques ou d'origine biologique (enzymes). Comme ils permettent la mesure sur site, ils donnent une image en temps réel de l'état des contaminants (biodisponibilité de certains métaux lourds, toxicité du milieu aquatique).

**Mots-clés** **Microcapteurs ampérométriques, microcapteurs à transistor, microcapteurs conductimétriques, microcapteurs enzymatiques, inhibition enzymatique.**

**Abstract** **Analytical electrochemistry for environment: electrochemical microsensors for the *in situ* monitoring of pollutants**

This paper presents electrochemical microsensors allowing *in situ* monitoring of pollutants in water: heavy metals, ammonium, total organic carbon and organophosphorus pesticides. These microsensors are fabricated through microelectronics batch technologies. Their selectivity is obtained through the formulation of sensitive membrane including synthetic or biological molecules (enzymes). These microsensors allowing *in situ* measurements give an image in real time of the nature of the pollutants (biodisponibility of some heavy metals, toxicity of the aquatic medium).

**Keywords** **Amperometric microsensors, transistor microsensors, conductimetric microsensors, enzymatic microsensors, enzymatic inhibition.**

La détection d'une espèce chimique ou biochimique ainsi que l'évaluation de sa quantité – ou de sa concentration – peuvent être réalisées soit à l'aide d'instruments d'analyse tels que les chromatographes ou les divers spectromètres, soit à l'aide de capteurs. Le capteur chimique est, en principe, un dispositif simple généralement constitué d'une partie chimio-sélective (membrane sensible) permettant la reconnaissance chimique et d'un système transducteur transformant l'interaction chimique en signal électrique.

On peut dire des capteurs chimiques que l'on recherche pour eux de la compacité, des conceptions technologiques simples et si possible un faible coût. Leur petite taille et leur faible consommation d'énergie permettent leur utilisation sur site, même quand celui-ci est difficile d'accès. Ils sont associés à des temps de réponse aussi brefs que possible, qui les rendent aptes à une utilisation en temps réel (surveillance, régulation).

Ces dernières années, le domaine des capteurs a connu un effet de jouvence tout à fait remarquable. Celui-ci est le résultat de trois facteurs principaux qui ont à la fois vivement animé la recherche dans ce secteur et fortement incité le développement de capteurs de type nouveau. Le premier de ces facteurs est le besoin très vif en capteurs fiables qu'entraîne la croissante sévérité des normes dans tous les

domaines touchant à la chimie et à la biochimie (environnement, alimentation, pharmacie, sécurité domestique et industrielle, monitoring médical...). Le second est lié à la généralisation de l'automatisation dans le génie des procédés. Enfin, le troisième est l'intrusion récente et en force des méthodes de microfabrication de l'électronique dans la technologie de réalisation des capteurs. Ce dernier point est sans doute le plus notable car il donne accès au domaine des fabrications collectives avec les avantages qui lui sont liés de bas coût (les capteurs jetables deviennent envisageables), de gain en fiabilité et d'adaptation aux microsystèmes et aux microcircuits. Tout ceci a naturellement orienté la conception des capteurs vers la miniaturisation à l'échelle micro/millimétrique. La transduction électrochimique est, en général, réalisée sans faire appel à un marquage ; elle n'est pas sensible à la transparence des milieux de mesure et de plus, elle est liée à une instrumentation simple et facile à miniaturiser. L'ensemble de ces éléments explique le fort potentiel des microcapteurs électrochimiques pour l'analyse environnementale *in situ*.

Dans le cadre de cet article seront présentés les microcapteurs électrochimiques permettant le suivi *in situ* des contaminants dans les eaux : les métaux lourds, l'ammonium, le carbone organique total et les pesticides organophosphorés.

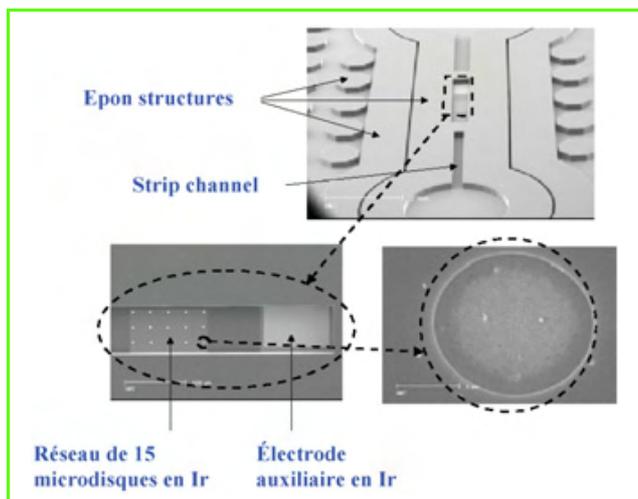


Figure 1 - Microcellule voltampérométrique avec microélectrodes Ir(Hg).

### Microcapteurs ampérométriques pour la détection de métaux lourds

Dans les systèmes aquatiques, les métaux lourds sont distribués sous différentes formes physico-chimiques tels que les ions libres, les complexes inorganiques et organiques dissous, les complexes colloïdaux etc. Les capteurs voltampérométriques développés par l'Institut de Microtechnique de Neuchâtel et l'Université de Genève [1], réalisés suivant le schéma présenté sur la figure 1, sont constitués d'un réseau de microdisques Ir(Hg) recouvert d'un gel d'agarose antifouling. La microcellule voltampérométrique est réalisée sur un support Si/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> en technologie couche mince. Elle consiste en un réseau de 3 x 5 microdisques Ir (5 µm de diamètre) et une électrode auxiliaire en Ir (0,3 mm<sup>2</sup>). La méthode électrochimique de mesure est la redissolution anodique, les métaux étant au préalable accumulés à la surface de l'électrode par réduction. Un exemple d'accumulation de Pb(II), Cd(II) et Cu(II) est présenté sur la figure 2. Les microcapteurs sont sélectifs pour les fractions mobiles (ions libres et complexes labiles) et non à la concentration totale. Ces espèces libres sont importantes en termes de biodisponibilité. Des mesures *in situ* des fractions mobiles de Cu(II), Pb(II), Cd(II) et Zn(II) au niveau du ppb, ainsi que de Mn(II) et Fe(II) au niveau du ppm, ont été réalisées en intégrant ce réseau de microcapteurs dans une sonde submersible.

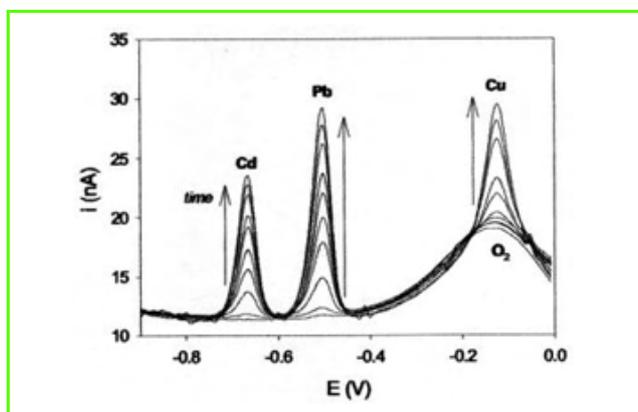


Figure 2 - Exemple de voltampérogramme avec effet d'accumulation.

Récemment, des électrodes à base de films de carbone adiamantin ont été développées. Il s'agit d'un film de carbone, majoritairement hybridé sp<sup>3</sup>, déposé par les techniques CVD (« chemical vapor deposition ») sur un support inerte tel que le silicium oxydé. La conduction à température ambiante est assurée par un dopage bore (« boron doped diamond », BDD). Ce type d'électrode présente plusieurs avantages : une large gamme d'électroactivité dans l'eau ainsi qu'un faible bruit de fond comparé à l'électrode de carbone vitreux (« glassy carbon », GC). Il a été montré que les limites de détection des métaux lourds sur ce type d'électrode sont comparables à celles obtenues avec le carbone vitreux recouvert de mercure et que la réversibilité est excellente [2-3]. Ce type de matériau évitera l'emploi du mercure qui n'est pas recommandé pour les mesures environnementales *in situ*.

### Microcapteurs potentiométriques pour la détection de l'ion ammonium

L'ion ammonium qui provient de la pluie, de la neige (jusqu'à 2 mg/L), de l'industrie textile et des fertilisants chimiques constitue un polluant majeur. Sa présence stimule la croissance du plancton et est toxique pour les poissons. Les concentrations acceptables sont inférieures à 0,2 mg/L, soit 10<sup>-4</sup> M. Des microcapteurs pour la détection de l'ion ammonium dans les eaux naturelles ont été conçus à partir des transducteurs ISFET (« ion sensitive field effect transistor »).

De part leur conception, les ISFET présentent des avantages décisifs pour la détection des ions par rapport aux capteurs chimiques classiques (électrodes spécifiques ISE, « ion selective electrode ») comme le montre le tableau I. Leur principe a été proposé pour la première fois par P. Bergveld en 1970 [4].

Tableau I - Caractéristiques comparées de l'électrode spécifique (ISE) et de l'ISFET.		
Caractéristiques	ISE	ISFET
Impédance de sortie	élevée > 10 <sup>12</sup> Ω	faible 10 <sup>4</sup> Ω
Traitement du signal	extérieur	intégrable
Dimensions	grandes : env. 15 cm Ø-1,5 cm	très petites : 1,5 par 2,5 mm
Robustesse	fragile	robuste
Conception	liquide interne	tout solide
Coût	élevé	faible (microélectronique grandes séries)

Le procédé de fabrication des ISFET peut être divisé en deux parties. La première concerne la fabrication des composants dans la tranche de silicium (typiquement 50 à 75 mm de diamètre) par la technologie microélectronique. Les principales étapes de fabrication sont les suivantes : réalisation du caisson d'isolement, implantation des zones de source et de drain, formation de l'oxyde de grille, prises de contact drain, source, substrat. La seconde partie du procédé de fabrication concerne les étapes situées après que la tranche de silicium ait été découpée en composants individuels ; il s'agit du dépôt de la membrane sensible, du montage de l'ISFET sur le support, des connexions électriques, de l'encapsulation du capteur. Une mesure en mode différentiel

entre un ISFET de mesure et un ISFET de référence (REFET) permet de remplacer l'électrode de référence par une pseudo-électrode en or, mieux adaptée aux fabrications en couche mince, et de minimiser l'effet de paramètres externes, température, dérive, variation de pH... La *figure 3* montre la photographie d'une structure ISFET/REFET [5].

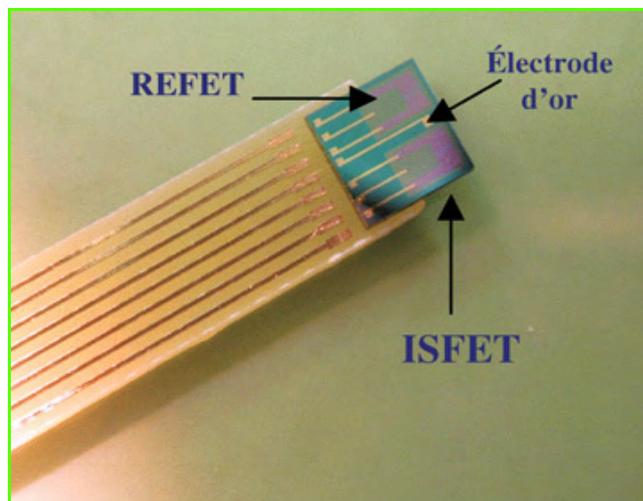


Figure 3 - Photographie d'une structure ISFET/REFET (document LAAS/CNRS).

Les membranes sensibles au pH sont des couches minces d'oxydes  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ , ou de nitrures tels que  $\text{Si}_3\text{N}_4$ .  $\text{SiO}_2$  est la première membrane sensible au pH, mais elle a été abandonnée pour sa réponse sous-nernstienne et sa faible durée de vie. Les membranes des ISFET pH commercialisés (principalement  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ) ont des réponses nernstiennes et des durées de vie supérieures à un an.

Pour la détection de l'ion ammonium, les ISFET pH ont été recouverts d'une membrane polymérique incluant l'ionophore nonactine. La gamme de sensibilité s'étend de  $10^{-5}$  à  $10^{-1}$  M. La sensibilité est de l'ordre de 50 mV/ $\text{pNH}_4^+$  [6-7].

### Microcapteurs conductimétriques pour la détection de la matière organique dans les eaux

Les protéines constituent en fait 30 % de la matière organique dissoute dans les eaux naturelles, provenant de la pollution urbaine ; elles en sont donc un marqueur. Un biocapteur de protéines a été conçu en se basant sur l'hydrolyse enzymatique qui produit des acides aminés. Lors de cette hydrolyse, la conductivité du milieu est modifiée. Le biocapteur est ainsi constitué d'un transducteur conductimétrique (à base de microélectrodes interdigitées telles que présentées sur la *figure 4*) sur lequel est déposée une membrane enzymatique à base de protéinase K [8].

L'enzyme est immobilisée sous forme de film mince, par co-réticulation, sur la surface active du transducteur. Des mesures à haute fréquence (100 kHz) du signal en phase permettent de s'affranchir des effets de diffusion. Une mesure en mode différentiel permet de minimiser l'effet des paramètres externes. Une excellente corrélation linéaire est obtenue entre la concentration en carbone organique total (COT) et la réponse du biocapteur (*figure 5*).



Figure 4 - Détail de microélectrodes d'or interdigitées, permettant la mesure conductimétrique sur une membrane enzymatique.

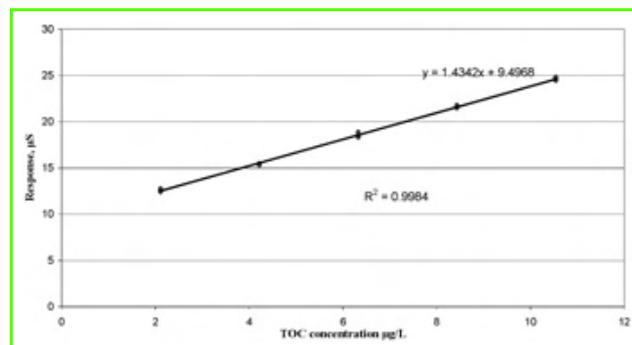


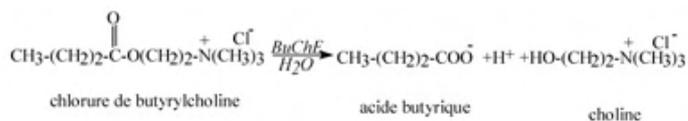
Figure 5 - Relation linéaire entre la réponse du biocapteur et la concentration en carbone organique total (COT) dans des échantillons d'eaux naturelles.

### Microcapteurs conductimétriques pour la détection de composés organophosphorés [9]

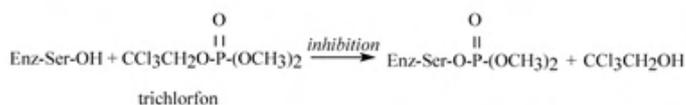
Les composés organophosphorés sont parmi les substances connues les plus toxiques. On les utilise en tant que pesticides, insecticides et agents chimiques de guerre. La forte toxicité des neurotoxiques organophosphorés et leur large utilisation dans l'agriculture moderne préoccupent fortement les pouvoirs publics. Ceux-ci ont incité au développement des technologies pour le traitement des effluents générés par les fabricants et les utilisateurs de ces composés. De plus le *Traité sur les Armes Chimiques* demande que les nations participantes détruisent dans les dix ans tout leur stock d'armes chimiques, incluant les gaz de combat à base de composés organophosphorés. L'utilisation de toute technologie de détoxification par les composés organophosphorés, mise au point en laboratoire, demandera la mise au point d'outils analytiques performants pour contrôler la concentration de ces neurotoxiques.

Les dispositifs biocapteurs sont sensibles et utiles en tant que capteurs jetables pour le contrôle environnemental. Ils sont basés sur l'inhibition de l'acétylcholinestérase (acétylcholinestérase, AcChE, ou butyrylcholinestérase, BuChE) par les composés organophosphorés.

L'enzyme acétylcholinestérase ou butyrylcholinestérase est fixée sur la surface d'un transducteur conductimétrique (co-réticulation ou piégeage). Les produits (espèces chargées) de la réaction enzymatique sont détectés par le transducteur conductimétrique.



Les composés organophosphorés inhibent en partie l'activité biologique de l'enzyme par phosphorylation du groupement sérine, suivant la réaction (cas du composé organophosphoré trichlorfon) :



On réalise l'incubation du biocapteur avec le milieu contenant l'inhibiteur, puis on obtient la réponse électrique du biocapteur en présence de son substrat (le chlorure de butyrylcholine). La *figure 6* présente la variation de la réponse du capteur, donc de l'activité de l'enzyme, en fonction du temps d'incubation dans le milieu pollué ; les différentes courbes correspondent à différentes concentrations de diisopropyl fluorophosphate (DFP). La limite de détection du DFP est de  $5 \times 10^{-11}$  M [10].

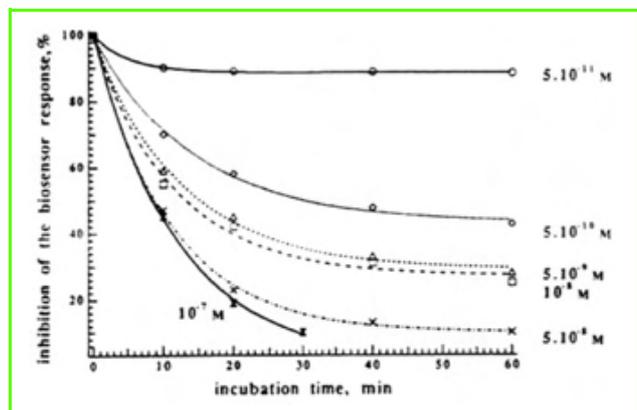
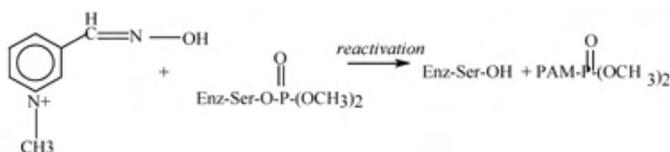


Figure 6 - Cinétique d'inhibition de la BuChE par le diisopropyl fluorophosphate (DFP).

L'inhibition des enzymes acylcholinestérases est obtenue avec les composés organophosphorés mais aussi avec des pesticides de type carbamates ; ce ne sera pas un biocapteur spécifique mais plutôt un biocapteur de la toxicité globale du milieu.

Une réactivation de l'enzyme peut être réalisée par un traitement à la pyridine-2-aldoxime (PAM-2), suivant la réaction :



Des travaux récents ont porté sur l'estimation de la toxicité d'un effluent à partir de biocapteurs enzymatiques à base d'acétylcholinestérase, par comparaison avec les tests de toxicité Lumistox (bactérie luminescente *Vibrio fischeri*) [11]. L'effluent est constitué des produits de la dégradation photochimique du méthylparathion (composé 1) : le paraoxonméthyl (composé 2) et le 4-nitrophénol (composé 3). Les résultats montrent que le test Lumistox n'est sensible

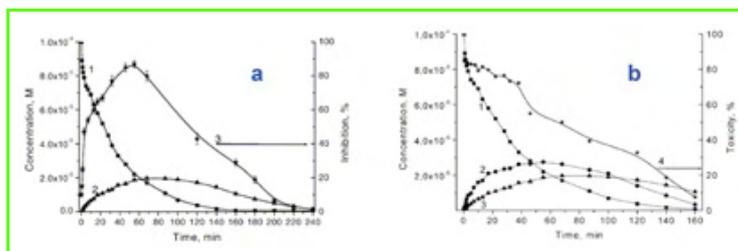


Figure 7 - Suivi de la toxicité des produits obtenus lors de la photodégradation du méthylparathion. (a) biocapteur enzymatique ; (b) test Lumistox.

qu'au parathionméthyl (*figure 7b*) alors que le biocapteur présente un fort effet d'inhibition avec un mélange équimolaire de méthylparathion et de paraoxonméthyl, produit de photodégradation (*figure 7a*) dû à un effet synergique entre les deux inhibiteurs de l'enzyme.

### Conclusion et perspectives

Cet article montre le fort potentiel des microcapteurs électrochimiques pour le contrôle environnemental *in situ*. Leur compatibilité avec les microtechnologies permet de les intégrer sous forme de réseaux multicapteurs, donc multiespèces. De plus, leur intégration dans des microsystèmes analytiques permet de pallier à certaines limitations de ces microcapteurs en leur associant des étages de filtration et de préconcentration. Au niveau de l'élaboration des microcapteurs, les nanomatériaux ouvrent des perspectives en termes de miniaturisation, de sensibilité et également de stabilisation de biomolécules.

### Références

- [1] Tercier M.L., Buffle J., Graziottin F., *Electroanalysis*, **1998**, 10(6), p. 355 ; Guenet O., de Rooij N.F., Koudelka-Hep M., Tercier-Waeber M.L., Salaun P., Buffle J., *Proceedings Eurosensors XVI*, Prague, **2002**, p. 611.
- [2] McGaw E.A., Swain G.M., *Analytica Chimica Acta*, **2006**, 575, p. 180.
- [3] El Tall O., Jaffrezic-Renault N., Sigaud M., Vittori O., *Electroanalysis*, **2007**, 19, p. 1152.
- [4] Bergveld P., *IEEE Trans. Biomed. Eng.*, **1970**, BME-17, p. 70 ; Bergveld P., *IEEE Trans. Biomed. Eng.*, **1972**, BME-19, p. 342.
- [5] Sant W., Pourciel M.L., Launay J., Do Conto T., Martinez A., Temple-Boyer P., *Sensors and Actuators B*, **2003**, 95, p. 309.
- [6] Senillou A., Jaffrezic-Renault N., Martelet C., Griffe F., *Materials Science and Engineering C*, **1998**, 6, p. 59.
- [7] Humenyuk I., Torbiéro B., Assié-Souleille S., Colin R., Dollat X., Franc B., Martinez A., Temple-Boyer P., *Microelectronics Journal*, **2006**, 37, p. 475.
- [8] Marrakchi M., Dzyadevych S.V., Namour P., Martelet C., Jaffrezic-Renault N., *Sensors and Actuators B*, **2005**, 111-112, p. 390.
- [9] Jaffrezic-Renault N., *Sensors*, **2001**, 1, p. 60.
- [10] Dzyadevych S.V., Shul'ga A.P., Soldatkin A.P., Nyamsi A.M., Jaffrezic-Renault N., Martelet C., *Electroanalysis*, **1994**, 6, p. 752.
- [11] Dzyadevych S.V., Chovelon J.M., *Materials Science and Engineering C*, **2002**, 21(1-2), p. 55.



#### Nicole Jaffrezic-Renault

est directrice de recherche CNRS au Laboratoire des Sciences Analytiques de l'Université Claude Bernard\*.

\* Laboratoire des Sciences Analytiques, UMR CNRS 5180, Université Claude Bernard Lyon 1, 43 boulevard du 11 Novembre 1918, 69622 Villeurbanne Cedex.  
Courriel : nicole.jaffrezic@univ-lyon1.fr

# Le stockage de l'énergie des systèmes photovoltaïques

Florence Mattera

<b>Résumé</b>	L'électricité issue de la conversion photovoltaïque de l'énergie solaire nécessite l'utilisation d'un système de stockage afin de faire correspondre production et besoin des usagers. Cet article présente les technologies de stockage utilisées actuellement et les tendances futures.
<b>Mots-clés</b>	<b>Stockage de l'énergie, énergie photovoltaïque, solaire, batteries au plomb, batteries lithium-ion, systèmes connectés au réseau.</b>
<b>Abstract</b>	<b>Storage of the energy of the photovoltaic systems</b> Off grid and grid connected photovoltaic systems need a storage function, as they result in intermittent energy production. If for off grid systems, conventional batteries are used, the variability of the grid connected applications induces a wide range of possible storage systems. This paper reviews the present used technologies and the future trends.
<b>Keywords</b>	<b>Energy storage, photovoltaic energy, solar energy, lead-acid batteries, lithium-ion batteries, grid connected systems.</b>

Les systèmes fondés sur la conversion photovoltaïque de l'énergie solaire, isolés ou connectés au réseau, présentent des besoins en matière de stockage afin de répondre à la problématique d'intermittence de leur production. Si à l'échelle des systèmes autonomes, les solutions techniques s'orientent principalement vers les batteries, les systèmes connectés au réseau présentent une vaste échelle d'applications et par conséquent de nombreux modes de stockage possibles. Cet article présente les technologies de stockage utilisées actuellement puis envisage les tendances futures.

## Les systèmes photovoltaïques autonomes

### Principes

Il existe une première catégorie de systèmes photovoltaïques solaires non raccordés au réseau électrique, ce sont les systèmes autonomes. Ils sont composés de modules photovoltaïques (ou panneaux solaires), d'une batterie et enfin d'un régulateur, permettant la gestion de l'énergie entre le module et la batterie (figure 1).

Ces systèmes ont été majoritaires depuis une vingtaine d'années, se développant dans le cadre des campagnes d'électrification rurales dans les pays en développement. Pour les deux milliards d'individus actuellement sans électricité, situés le plus souvent dans des zones présentant une ressource solaire élevée, les systèmes photovoltaïques constituent une des seules solutions énergétiques envisageables pour leur essor.

### L'élément indispensable : le stockage

Les systèmes photovoltaïques autonomes ont besoin d'un stockage électrique pour assurer une fourniture d'énergie quasi permanente, quelles que soient les

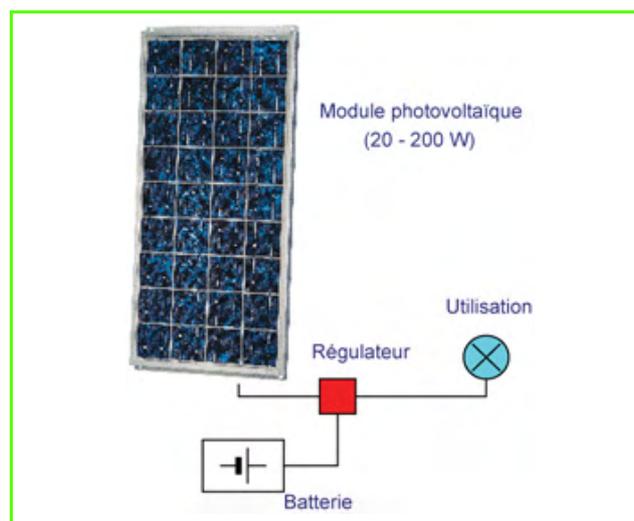


Figure 1 - Schéma de principe d'un système photovoltaïque autonome.

séquences d'ensoleillement. Suivant les applications, cette fourniture d'énergie sera assurée, par exemple, pendant deux à trois jours pour certains petits systèmes domestiques à une quinzaine de jours pour les applications professionnelles, comme les phares maritimes ou les relais de télécommunication.

Les différentes applications font appel à des batteries de technologies différentes afin de garantir le service rendu. Parmi ces technologies, la batterie au plomb, bien que connue depuis plus de cent ans, offre actuellement la meilleure réponse en termes de prix et de disponibilité. Certains sites, où les contraintes d'exploitation et d'environnement climatique sont particulièrement sévères présentant des températures de fonctionnement extrêmes, peuvent être équipés de batteries au nickel-cadmium, mais leur coût plus élevé ne permet pas la généralisation de leur emploi.

## Les batteries au plomb, actuellement les mieux adaptées

Les systèmes autonomes utilisent des batteries au plomb à plaques planes de type démarrage pour les installations d'une puissance crête installée proche de la centaine de watts (figure 2a). Les installations plus importantes seront pourvues de batteries à plaques tubulaires plus adaptées au cyclage journalier mais d'un coût du kilowatt-heure stocké de 1,5 à 2 fois plus élevé (figure 2b). Ce type de batterie équipe les installations de plusieurs centaines de watts à plusieurs kilowatts-crêtes et toutes les applications professionnelles pour des raisons de fiabilité et de sécurité (relais hertziens de télévision et de télécommunications, phares maritimes). La batterie au plomb étanche à recombinaison de gaz est employée essentiellement dans des environnements contraignants n'autorisant qu'une maintenance très espacée, comme l'équipement de balises maritimes, ou dans des installations confinées (figure 2c).



Figure 2 - Batteries au plomb (a) de type démarrage, (b) de type stationnaire, (c) étanches spiralées.

### Prolonger leur durée de vie

Le stockage dans un système photovoltaïque contribue pour une part non négligeable au coût total d'exploitation par ses remplacements successifs durant la durée de vie d'un système (pouvant aller jusqu'à plus de 60 % du coût du système global). En effet, suivant la technologie et l'utilisation des batteries au plomb, leur durée de vie peut varier entre deux et douze ans. En outre, le coût total du stockage ne suit pas la même baisse que celle obtenue sur les autres composants d'un système photovoltaïque. Un des objectifs actuels est de doubler la durée de vie des batteries bon marché jusqu'à six ans et de prolonger à quinze ans les batteries industrielles de type stationnaire à plaques positives tubulaires. Pour cela, les axes de recherche menés en collaboration avec les industriels fabricants de batteries ont porté depuis quelques années sur la conception de nouveaux produits mieux adaptés aux contraintes des applications photovoltaïques.

Un deuxième axe de travail concerne l'optimisation de la gestion énergétique de ces batteries au plomb par le développement d'interfaces électroniques adaptées à la recharge intermittente provenant des panneaux solaires photovoltaïques.

Les recherches conduites visent notamment le développement de régulateurs électroniques innovants. L'influence bénéfique de la recharge pulsée a été démontrée depuis plusieurs années [1-2], limitant les effets parasites de l'électrolyse de l'eau et améliorant l'efficacité de la recharge. Ces résultats obtenus en laboratoire devraient résulter en la mise sur le marché de régulateurs optimisés d'ici à deux ans.

Enfin, les régulateurs peuvent être de plus en plus sophistiqués et intégrer des fonctions d'information sur l'énergie disponible instantanément (état de charge ou SOC pour « state of charge ») ou sur l'énergie totale disponible (état de santé ou SOH pour « state of health ») [3]. Si ces informations sont très utiles pour les utilisateurs, elles vont également permettre



Figure 3 - Tableau de bord d'une batterie au plomb équipé d'une jauge d'état de charge.

d'améliorer l'intelligence globale des systèmes photovoltaïques tout en augmentant la durée de vie des batteries.

### La technologie lithium-ion semble prometteuse

Quels sont les enjeux futurs pour le stockage de ces systèmes photovoltaïques autonomes ? Les récentes améliorations de la technologie lithium-ion ont confirmé son intérêt pour cette application, compte tenu de ses caractéristiques spécifiques : fort rendement énergétique, durée de vie élevée, absence de maintenance, fiabilité, prédictibilité du comportement. Le coût de ces accumulateurs, principal facteur limitant, étant actuellement en forte décroissance (gain d'un facteur quatre au cours de ces dernières années, tendance confirmée par la perspective de leur utilisation dans les véhicules hybrides), cette technologie devrait jouer un rôle grandissant dans les prochaines années.

Depuis deux ans, plusieurs projets de recherche visent l'introduction de cette technologie dans les systèmes photovoltaïques [4-5] en intégrant des modules de stockage de plusieurs dizaines d'ampères-heures tout en adaptant les dimensionnements de ces systèmes et leur gestion.

Dans un premier temps, les applications professionnelles (balisage maritime, mobilier urbain) pour lesquelles le lithium-ion est d'ores et déjà compétitif sont visées avec des critères de fiabilité prépondérants et des coûts d'usage projetés de 0,2 €/kWh restitué (contre 0,5-2 €/kWh pour la technologie plomb).

La technologie lithium-ion sera probablement le moyen d'atteindre des durées de vie du stockage égales à celles des modules photovoltaïques, soit 20 à 25 ans.

### Les systèmes connectés au réseau

#### Un réseau électrique en pleine évolution

Depuis cinq ans, nous assistons à un bouleversement des réseaux électriques des pays développés en raison de plusieurs facteurs :

- la volonté de limiter les sources énergétiques émettrices de CO<sub>2</sub>, encouragée par les directives européennes (*Livre blanc*) ou mondiales (protocole de Kyoto) ;
- la libéralisation du marché de l'électricité induisant des retours sur investissement des moyens de production classiques plus incertains et privilégiant ainsi une multiplicité de sources de production décentralisées (figure 4).

Dans ce contexte de distribution décentralisée, le stockage de l'électricité a un rôle primordial à jouer. Outre son utilité pour pallier aux variations de la production électrique, il permet de s'adapter à la demande en injectant à n'importe quel moment sur le réseau l'énergie préalablement stockée. C'est un vecteur temporel de l'électricité.

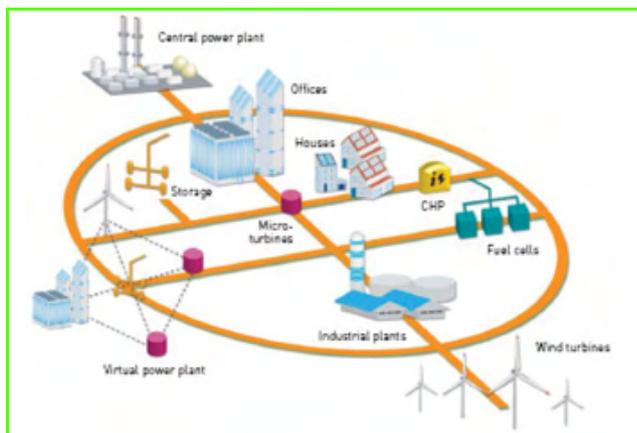


Figure 4 - Configuration de réseau électrique présentant des sources de production décentralisées.

Par ailleurs, on distingue différentes missions de stockage présentant des besoins ou périodes de stockage différents (tableau I). Ces missions constituent toutes des applications potentielles du dispositif de stockage.

Tableau I - Exemple d'applications de stockage connecté au réseau et durées de décharge associées.

Applications	Durées de la décharge	
	Minimum	Maximum
- Lissage de pointes	4 heures	10 heures
- Support du réseau de transmission	2 secondes	5 secondes
- Gestion de la demande	4 heures	12 heures
- Qualité de courant	10 secondes	1 minute
- Secours	15 minutes	5 heures

### Une multiplicité de systèmes de stockage en fonction des applications

Afin de répondre aux besoins étendus des systèmes connectés au réseau en matière de puissance, de temps de réponse et de durée de décharge, différentes technologies de stockage sont envisagées.

Pour de faibles puissances, de l'ordre de 10 kW-crêtes (type habitat solaire), les batteries, notamment la technologie lithium-ion, sont les plus intéressantes pour des applications de secours ou de lissage de pointe (figure 5a). Les supercondensateurs seront quant à elles utilisées avec des profils de microcyclage pour les applications de qualité de courant.

Pour de plus fortes puissances, de l'ordre de 100 kW-crêtes (type usine ou lotissement pour le lissage de pointe), les batteries sodium-soufre (figure 5b) fonctionnant à haute température ou les systèmes redox à circulation d'électrolyte (figure 5c) présentent un grand intérêt en termes de compacité et de cyclabilité [6].

Enfin, pour les puissances très élevées, de l'ordre de 1 mégawatt-crête (type centrale de production), des systèmes de stockage présentant des investissements initiaux lourds liés à la construction d'infrastructures (hydraulique avec pompage, compresseurs d'air couplés à des turbines à gaz [7]) peuvent être amortis en engendrant des coûts additionnels faibles.

### Le stockage connecté au réseau, un enjeu majeur pour la recherche

Batteries conventionnelles ou avancées, systèmes de stockage mécaniques de différentes puissances, l'essor des



Figure 5 - (a) : Exemple de système de stockage lithium-ion envisagé pour l'habitat solaire connecté au réseau ; (b) : Batteries sodium-soufre ; (c) : Batteries redox à circulation d'électrolyte.

systèmes photovoltaïques connectés au réseau implique le déploiement de toutes ces technologies de stockage. Si l'adéquation entre technologie et application constitue un premier axe de recherche, le développement des interfaces électroniques adaptées, présentant les niveaux de tension nécessaires est également prépondérant.

Enfin, en fonction de la localisation des systèmes de stockage sur le réseau électrique (génération, transmission ou distribution), une approche d'identification des bénéfices liés à ces systèmes est indispensable car elle permettra la sélection finale des différentes solutions énergétiques, notamment sur la base des critères des coûts (en €/kWh restitués).

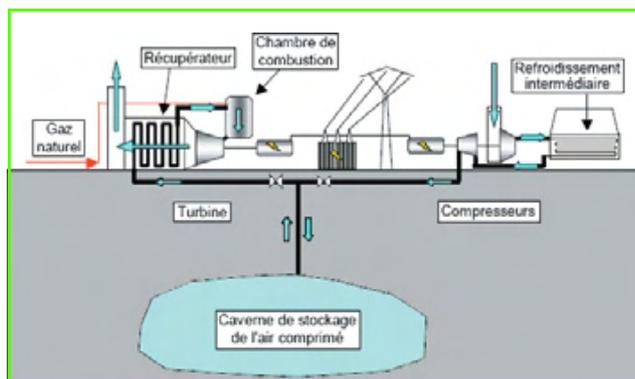


Figure 6 - Caverne équipée de compresseurs d'air couplés à des turbines à gaz.

### Références

- [1] Srinivasan V., Wang G.Q., Wang C.Y., *Journal of Electrochemical Society*, **2003**, 150, p. A316.
- [2] Kirchev A., Delaille A., Perrin M., Lemaire E., Mattera F., *Journal of Power Sources*, **2007**, 170, p. 495.
- [3] Delaille A., Perrin M., Huet F., Hernout L., *Journal of Power Sources*, **2006**, 158(2), p. 1019.
- [4] Perrin M., Malbranche P., Lemaire-Potteau E., Willer B., Soria M.L., Jossen A., Dahlen M., Ruddell A., Cyphelly I., Semrau G. *et al.*, *Journal of Power Sources*, **2006**, 154(2), p. 545.
- [5] Mattera F., Merten J., Mourzaghi D., Sarre G., Marcel J.C., Lithium batteries in stand alone photovoltaic applications, 22<sup>nd</sup> European Photovoltaic Solar Energy Conference, Milan, 3-7 septembre **2007**.
- [6] VRB Power Systems : [www.vrbpower.com](http://www.vrbpower.com)
- [7] Multon B., Ruer J., *Stockage de l'énergie électrique : état de l'art*, Diaporama ECRIN, 15 février **2007**.

#### Florence Mattera

est chef de projets Stockage Photovoltaïque au Laboratoire des Systèmes Solaires, CEA\*.

\* CEA-INES, BP 332, 50 avenue du Lac Léman, 73377 Le Bourget du Lac.  
Courriel : [florence.mattera@cea.fr](mailto:florence.mattera@cea.fr)

# L'électrodialyse et ses nombreuses applications

Florence Lutin

**Résumé** De nombreuses applications ont été développées ces dernières années en électrodialyse conventionnelle (EDC) et électrodialyse bipolaire (EDBM). L'intégration de ces deux technologies dans des procédés de purification ou de production de molécules organiques permet de diminuer entre autres les effluents salins générés par l'utilisation des résines échangeuses d'ions. L'électrodialyse conventionnelle permet de purifier, concentrer et déminéraliser. Elle est utilisée principalement dans l'industrie agroalimentaire (déminéralisation de lactosérum, stabilisation tartrique du vin...), dans les industries pharmaceutiques et de chimie fine pour la purification de molécules organiques, et pour la production d'eau potable. L'électrodialyse bipolaire assure la conversion d'un sel en forme acide et en base associée. Cette technologie est principalement employée dans l'industrie de production d'acides organiques (lactique, gluconique, acétique...). On peut imaginer l'utiliser pour l'ajustement de pH de certaines boissons, comme le vin ou les jus de fruits.

**Mots-clés** **Électrodialyse conventionnelle, électrodialyse bipolaire, applications industrielles.**

**Abstract** **Electrodialysis and its numerous applications**  
During the past years, new applications of electrodialysis have been developed. This technology is integrated in process lines for demineralization or purification of organic molecules to minimize salted waste streams linked to ion exchange resins or to replace solvent extraction. Conventional electrodialysis with monopolar ion exchange membranes is applied for demineralization, purification and concentration mainly in food industry (whey demineralization, tartaric stabilization of wine...), in fine chemical industries and chemical industries for purification of organic molecules (glycol, glyoxal, phenyl acetate, amines, lactate...). Bipolar electrodialysis with bipolar membranes allows the conversion of salt in acid and base forms. This technology is mainly applied to split organic salts in acid such as lactic, gluconic, acetic... or mineral salts from salt streams to recover and re-use acid and base. In food industries, it can be applied to adjust pH of wine, fruit juices, proteins solution to avoid the use of chemicals and keep products as much natural as possible.

**Keywords** **Conventional electrodialysis, bipolar electrodialysis, industrial applications.**

De nombreuses applications ont été développées ces dernières années en électrodialyse conventionnelle (EDC) et électrodialyse bipolaire (EDBM). L'intégration de ces deux technologies dans des procédés de purification ou de production de molécules organiques permet de diminuer entre autres les effluents salins générés par l'utilisation des résines échangeuses d'ions ou de minimiser l'utilisation de solvant en remplaçant dans certains cas l'extraction liquide-liquide. Certains effluents salins, difficilement acceptables dans les stations d'épurations, peuvent être recyclés sous forme d'acide et de base par électrodialyse bipolaire.

## Électrodialyse conventionnelle

L'électrodialyse conventionnelle permet de purifier, concentrer et déminéraliser.

### Principe et définition

Le terme « électrodialyse » désigne le transfert d'ions à travers des membranes sous l'effet d'un champ électrique. L'électrodialyse utilise des membranes échangeuses d'ions, disposées en alternance : membranes échangeuses de cations (MEC) et membranes échangeuses d'anions (MEA), séparées par un cadre séparateur qui assure l'hydrodynamique du système et son étanchéité.

Sous l'effet d'un champ électrique, les cations migrent vers la cathode : ils quittent les compartiments D en traversant une membrane cationique MEC, mais ils ne peuvent quitter les compartiments C car ils sont bloqués par une membrane anionique MEA. En conséquence, les compartiments D s'appauvrissent en sels, on les nomme « compartiments de dessalement ou dilué ». Les compartiments C s'enrichissent en sels, on les nomme « compartiments saumure ou concentré ».

La distribution du courant est assurée par un couple d'électrodes alimentées par un électrolyte et séparées des circuits dilué ou concentré par une membrane d'extrémité. Les réactions chimiques d'oxydoréduction aux électrodes ne sont pas prises en compte dans la technologie de l'électrodialyse à l'inverse de l'électrolyse à membrane (*figure 1a*). L'ensemble de ces éléments est maintenu entre deux plaques sous une forte pression de serrage, constituant ainsi un réacteur ou empilement. Le motif unitaire est nommé cellule. Un même réacteur peut contenir plusieurs centaines de cellules (*figure 1b*) [1].

### Membranes échangeuses d'ions homopolaires

Les membranes échangeuses d'ions sont constituées d'une matrice sur laquelle sont greffés des groupes fonctionnels ionisés, de type sulfonate pour les membranes

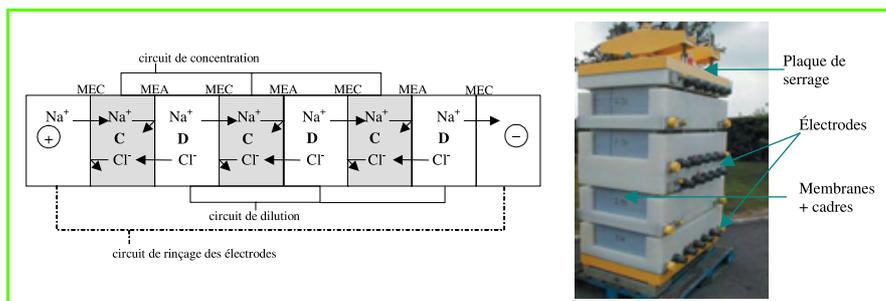


Figure 1 - À gauche : schéma de montage d'un empilement d'électrodialyse conventionnelle ; à droite : exemple de réacteur d'électrodialyse conventionnelle : Aqualizer®EDC.

échangeuses de cations et alkyl ammonium pour les membranes échangeuses d'anions. Ces membranes peuvent présenter certaines sélectivités vis-à-vis des ions et des anions organiques en fonction de la couche sélective à leur surface ou du degré de réticulation du polymère. Une membrane échangeuse d'ions doit présenter une forte perméabilité, une conductivité élevée ainsi qu'une bonne stabilité mécanique et chimique. C'est notamment l'amélioration de ces différentes propriétés qui a permis le développement de nouvelles applications [2].

### Transport des ions en électrodialyse

Le transfert des ions en électrodialyse est quantifié par le nombre d'équivalents transférés du compartiment dilué vers le compartiment concentré, par unité de temps et de surface de membrane. L'efficacité de l'électrodialyse est directement liée à la concentration ionique du milieu et à la mobilité des ions. Ces deux propriétés sont mesurées par la conductivité de la solution. Selon la fonction  $U = RI$ , si on applique une tension constante aux bornes du réacteur d'électrodialyse, le courant qui le traverse sera fonction de la résistance du milieu. La migration des ions rendra le circuit dilué plus résistant et par conséquent, l'intensité va diminuer pendant le temps d'application du courant. Connaissant le courant moyen de l'opération, on peut alors calculer le nombre de charges transportées par unité de surface et de temps, selon la formule :

$$Q_{th} = (dl * t)/F$$

où  $Q_{th}$  est la quantité théorique de charges transférées ( $eq.h^{-1}.m^{-2}$ ),  $dl$  la densité de courant ( $A.m^{-2}$ ),  $t = 3600$  s,  $F = 96500$  C.

Cette quantité théorique n'est jamais réellement obtenue. La quantité réelle obtenue par analyse correspond à la quantité théorique que multiplie le rendement faradique. Ce rendement résulte de :

- l'imparfaite sélectivité des membranes qui laissent passer des co-ions, notamment aux fortes concentrations ;
- l'existence de « courts-circuits » électriques se produisant dans les conduits de distribution des fluides au sein même de l'empilement mais également vers l'extérieur ;
- les phénomènes de rétrodiffusion des sels lorsque la différence de concentration entre les compartiments dilué et concentré est trop importante [3].

En général, les électrodialyseurs industriels ont un rendement compris entre 70 et 90 %.

### Applications de l'électrodialyse conventionnelle

Comme indiqué précédemment, l'électrodialyse permet de déminéraliser, de concentrer ou de purifier des molécules

organiques ionisées, de poids moléculaire généralement inférieur à  $200 \text{ g.mol}^{-1}$ .

Sur le plan environnemental, cette technologie présente l'intérêt d'être « soustractive », à savoir que la force motrice étant l'électricité, aucun réactif chimique supplémentaire n'est nécessaire, hormis ceux servant au nettoyage des membranes. Elle peut être utilisée en combinaison avec les résines échangeuses d'ions pour minimiser la charge saline en tête de celles-ci, ou assurer la complète déminéralisation. En chimie, certaines extractions liquide-liquide qui nécessitent l'emploi de solvants nocifs peuvent être remplacées par l'EDC. Elle peut être aussi envisagée dans des procédés de recyclage de molécules organiques. Quelques exemples industriels sont développés ci-après pour illustrer ces applications.

### Industries chimiques et pharmaceutiques

Aux États-Unis, plusieurs sociétés recyclent le glycol qui a été purifié par EDC provenant des circuits de refroidissement des camions ou avions.

Certaines sociétés d'ingénierie pétrochimique proposent l'EDC en alternative aux résines échangeuses d'ions pour déminéraliser le glycol utilisé dans le procédé d'extraction des gaz provenant des puits pétroliers. Le circuit glycol se charge au cours du temps principalement de NaCl qu'il faut maintenir à une concentration basse. L'EDC permet d'extraire en continu les sels et de les maintenir ainsi à une concentration constante. L'EDC est choisie principalement parce qu'il n'est pas nécessaire de manipuler des acides et bases forts sur site, à l'inverse des résines échangeuses d'ions.

Dans l'industrie du traitement de surface, l'EDC est parfois intégrée dans des procédés de recyclage des bains de nickelage contenant des sels d'hypophosphites [4].

Plusieurs sociétés commercialisent des procédés de traitement de fumées dans lesquels est incluse une phase de régénération d'amines par EDC. Dans ce cas, l'électrodialyseur est constitué de trois circuits permettant de neutraliser l'amine en substituant les sulfates par des sulfites ou des hydroxydes. La cellule comprend deux membranes anioniques et une membrane cationique.

Dans les industries chimiques et pharmaceutiques, plusieurs unités d'électrodialyse conventionnelle ont été implantées pour purifier des molécules organiques :

- extraction d'acide nitrique d'une solution de glyoxal,
- purification de phénylacétate et recyclage de celui-ci au cours de la production de pénicilline,
- purification de lactate de sodium ou d'ammonium à partir d'un jus de fermentation : la couleur, les sucres et peptides restent dans le compartiment de dilution alors que le lactate est transféré à travers les membranes anioniques et concentré de 90 à plus de 160 g/L [5].

### Industries agroalimentaires

Dans l'industrie agroalimentaire, l'électrodialyse est principalement utilisée pour la déminéralisation. De nombreuses unités d'électrodialyses sont intégrées dans des procédés de déminéralisation de lactosérum. Considérant cette application, la surface de membranes Neosepta installée représente plus de 65 000  $m^2$  en Europe (figure 2). En 1998, l'autorisation par le Conseil de l'Europe d'appliquer l'électrodialyse pour la stabilisation tartrique du vin a permis d'accéder à un marché en pleine croissance. Cette technologie permet d'extraire



Figure 2 - Unité d'électrodialyse pour la déminéralisation de lactosérum, 1 000 m<sup>3</sup>/jour (réf. Eurodia).

sélectivement le tartrate de potassium et ainsi d'éviter des précipitations dans les bouteilles [6]. En 2006, 90 unités d'électrodialyse ont été comptabilisées, correspondant à plus de 200 réacteurs, principalement en France et Italie. Plusieurs installations sont également en service en Australie, Afrique du sud, Nouvelle-Zélande, États-Unis, Espagne, Allemagne et Portugal (figure 3).



Figure 3 - Unité mobile de stabilisation tartrique ou d'ajustement de pH du vin (réf. Eurodia).

**Traitement d'eau**

De nombreuses installations d'électrodialyse ont été commercialisées à travers le monde pour la concentration de l'eau de mer et le dessalement de l'eau saumâtre.

Parmi les unités de moyenne taille, on peut citer en exemple une unité de dessalement d'eau saumâtre en Algérie (région de Biskra) produisant 120 m<sup>3</sup>/h d'eau potable. L'électrodialyse permet d'abattre de 80 % la teneur en TDS (« total dissolved solids ») (de 2 700 à 700 ppm) avec un taux de récupération d'eau de 80 %. La déminéralisation est obtenue en un seul étage, chaque empilement d'EDC pouvant traiter 40 m<sup>3</sup>/h.

Si l'on considère la dénitruration d'eau potable, l'électrodialyse offre un double intérêt car elle permet à la fois d'abattre le taux de nitrate et de diminuer la dureté des eaux provenant des nappes phréatiques. Une installation a été mise en fonction en 2000 dans la Région Centre. L'unité traite 140 m<sup>3</sup>/h d'eau à 42 °F, ce qui permet d'alimenter un réservoir après remélange, soit 163 m<sup>3</sup>/h à 28 °F. Le taux d'abattement des nitrates est de 80 % (figure 4).

**Électrodialyse bipolaire**

L'électrodialyse bipolaire (EDBM) permet la conversion d'un sel en forme acide et en base associée.



Figure 4 - Unité de dénitruration et adoucissement d'eau, 140 m<sup>3</sup>/h (réf. Eurodia).

**Principe et définition**

Une membrane bipolaire est constituée de trois couches : une face échangeuse de cations (EC), une face échangeuse d'anions (EA) et une interface hydrophile de jonction. Sous l'effet d'un champ électrique dans des conditions spécifiques, l'eau contenue dans la membrane est dissociée en ions H<sup>+</sup> et OH<sup>-</sup> (figure 5). L'utilisation d'une membrane bipolaire permet donc de réaliser une titration physique (figure 6), directement sans ajout d'acide ou de base. En effet, elle produit simultanément des ions H<sup>+</sup> qui provoquent une titration acide dans le compartiment proche de la cathode, et des ions OH<sup>-</sup> qui provoquent une titration basique dans le compartiment proche de l'anode. Les compartiments adjacents aux faces EA et EC sont donc appelés respectivement compartiments base et acide. Les membranes bipolaires peuvent être utilisées dans des motifs élémentaires de différentes configurations permettant, par association avec des membranes homopolaires, de réaliser diverses transformations [7].

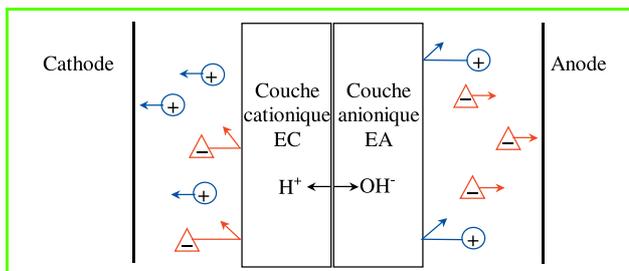


Figure 5 - Principe de la membrane bipolaire.

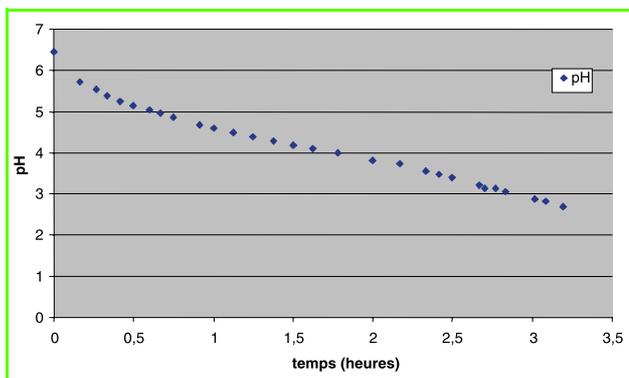


Figure 6 - Courbe de titration par électrodialyse bipolaire d'un sel d'acide organique.

## Applications de l'électrodialyse bipolaire

### Production d'acides organiques

Depuis 1997, plusieurs unités d'électrodialyse bipolaire ont été installées principalement dans l'industrie de production d'acides organiques : lactique, gluconique, acétique... [8].

Une durée de vie de la membrane bipolaire Neosepta BP1E supérieure à 18 000 h a permis de réduire très significativement les coûts d'exploitation et le remplacement des membranes représente aujourd'hui environ 30 % du coût d'exploitation global.

En 2002, un groupe pharmaceutique a investi pour la production de 1 700 t/an d'acide acétique. 450 m<sup>2</sup> de membranes ont été installés pour traiter un effluent d'acétate de sodium à 210 g/L et permettre une conversion à 91,5 % en forme acide avec une production de soude à 1,5 N. L'acide acétique est alors recyclé dans le procédé de fabrication. Cette unité a été construite suivant les standards pharmaceutiques (figure 7).



Figure 7 - À gauche : unité bipolaire en industrie pharmaceutique ; à droite : Aqualyzer®EDBM.

L'électrodialyse bipolaire est le plus souvent intégrée dans un procédé qui inclut d'autres techniques séparatives ou échangeuses d'ions : microfiltration, ultrafiltration, résines.

La ligne de production d'acide lactique à partir d'un moût de fermentation est décrite selon le schéma suivant : la clarification peut être assurée par de l'ultrafiltration. L'électrodialyse conventionnelle permet une purification du lactate avant conversion en acide lactique par l'EDBM. Des résines cationiques et anioniques permettent d'assurer la purification finale (figure 8). Le niveau de pureté à atteindre dépend des exigences du marché. Le marché des plastiques biodégradables fait appel à une très haute pureté d'acide lactique qui peut être obtenue par ce procédé [9]. En 2004, une unité de 2 300 m<sup>2</sup> de membrane d'électrodialyse a été installée en Chine pour la production de 2 500 t/an d'acide lactique selon ce procédé.

### Industrie agroalimentaire

On peut imaginer utiliser l'électrodialyse bipolaire pour l'ajustement de pH de certaines boissons, comme le vin ou les jus de fruits, sans aucun ajout de produit chimique [10]. Depuis plus de dix ans, les conditions climatiques dans certaines régions, les pratiques viticoles et œnologiques sont à l'origine d'une augmentation progressive du pH des moûts et des vins. Pour palier à ce problème, l'ajout d'acide tartrique est la principale alternative utilisée. Un nouveau procédé d'acidification par voie membranaire développé par l'INRA est testé à grande échelle dans dix caves du vignoble français. Contrairement à l'ajout d'acide tartrique, cette nouvelle technique permet un pilotage précis de la baisse du

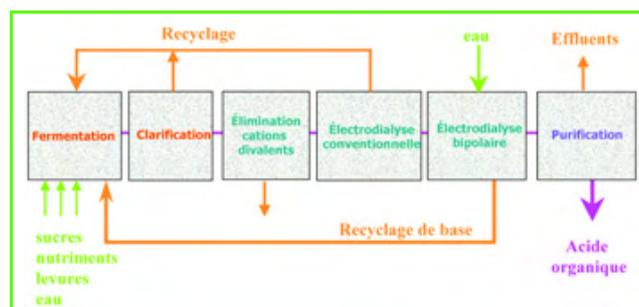


Figure 8 - Procédé de production d'acide organique.

pH. Il s'agit d'une méthode soustractive qui, du point de vue éthique dans la filière, peut être mieux perçue que l'ajout d'acide, à l'origine de phénomènes de précipitation tartrique et de déviations organoleptiques. Enfin, ce système ne devrait pas générer de déchets. En effet, il est prévu que l'effluent riche en potasse puisse être récupéré puis concentré en produits de nettoyage de cave. Cette technologie a reçu la médaille d'or au palmarès de l'innovation Sitevi 2007 [11].

### Traitement des effluents salins

Dans le contexte environnemental actuel, les demandes se font plus nombreuses pour trouver une solution au traitement des effluents salins. Une des solutions consiste à traiter le sel par électrodialyse bipolaire afin de le valoriser en base et acide qui peuvent être réutilisés sur le site de production. En considérant les contraintes de rejet de plus en plus strictes et le coût global de cette technologie qui a tendance à baisser, l'électrodialyse bipolaire à trois compartiments paraît de plus en plus attractive. Toutefois, il est important de réaliser préalablement une étude économique qui peut être très variable suivant le contexte du projet.

Les concentrations d'acide et de base récupérées ne dépassent pas 2 à 2,5 N afin de garder un rendement énergétique acceptable. Les fournisseurs de membranes échangeuses d'ions travaillent notamment sur l'amélioration des membranes homopolaires mises en œuvre dans cette application afin de limiter les fuites en H<sup>+</sup> et OH<sup>-</sup> et maintenir ainsi un rendement de conversion suffisamment élevé [12].

### Références

- [1] Roux de Balman H., *Techniques de l'Ingénieur*, J2840, 2006.
- [2] Aritomi T., Mitsutoshi M., *Ion exchange membrane*, U.S. Patent 6830671, 2004.
- [3] Shaposhnik V.A., Kesore K., *Journal of Membrane Science*, 1997, 136, p. 35.
- [4] Li C.L., Zhao H.X., Tsuru T., Zhou D., Matsumura M., *Journal of Membrane Science*, 1999, 157, p. 241.
- [5] Bailly M., Roux de Balman H., Aimar P., Lutin F., Cherayan M., *Journal of Membrane Science*, 2001, 191, p. 129.
- [6] Escudier J.L., Moutounet M., La stabilisation tartrique membranaire : une technique pour éliminer les dépôts dans le vin, *INRA-Fiche Info Presse*, 17.06.2004.
- [7] Mani K.N., *Journal of Membrane Science*, 1991, 58, p. 117.
- [8] Yu L., Lin A., Zhiang L., Chen C., Jiang W., *Chemical Engineering Journal*, 2000, 78, p. 153.
- [9] Bailly M., *Desalination*, 2002, 144, p. 157.
- [10] Lutin F., Bar D., *Membrane & Separation Technology News*, 15 octobre 2007, p. 5.
- [11] Escudier J.L., Saint Pierre B., Moutounet M., Un nouveau procédé pour maintenir l'acidité du vin, *INRA-Fiche Info Presse*, 27.11.2007.
- [12] Gonin A., Lutin F., Lameloise M.L., Sandeaux J., *Mise au point d'un procédé de recyclage d'effluents par couplage électrodialyse-échange d'ions*, Thèse de doctorat ; LMPM, UMR 5635, Montpellier, 2000.



#### Florence Lutin

est responsable Recherche et Développement chez Eurodia Industrie\*.

\* Eurodia Industrie S.A., 7 rue du Jura, Parc d'affaires Silic, BP 30527 Wissous, 94633 Rungis Cedex.  
www.eurodia.com  
Courriel : florence.lutin@eurodia.com

# La pile à combustible en questions

Thierry Priem

## Résumé

La pile à combustible, convertisseur électrochimique utilisant hydrogène et oxygène, a vu ses développements technologiques s'amplifier au cours des trente dernières années. Selon ses différentes applications potentielles (stationnaires, transports, objets nomades et communicants...), elle peut se décliner selon différentes technologies. Toutefois, un certain nombre de verrous subsistent avant de permettre une industrialisation de masse : réduction des coûts, augmentation des performances, démonstration de la sûreté et de l'impact positif sur l'environnement. Enfin, le développement de la pile à combustible ira de paire avec celui de la filière hydrogène dans sa globalité.

## Mots-clés

**Pile à combustible, hydrogène, oxygène, électrochimie, électricité.**

## Abstract

### Fuel cell in questions

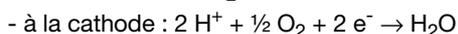
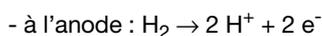
Technological developments of fuel cells as an electrochemical converter have been increasing widely for the late thirty years. Different technological solutions are developed with respect to the different potential applications (stationary, transportation, mobile devices...). However, several bottle necks still remain before allowing fuel cell mass production: cost reduction, performance increase, demonstration of safety and positive impact on environment. At last, fuel cell development will need a similar development of the hydrogen chain as a whole.

## Keywords

**Fuel cell, hydrogen, oxygen, electrochemistry, electricity.**

## Qu'est-ce que c'est, comment ça marche ?

Découverte en 1839 par Sir William Grove [1] (*figure 1*), la pile à combustible présente la particularité d'utiliser deux gaz, l'hydrogène et l'oxygène, comme couple électrochimique. Les réactions d'oxydoréduction présentes dans la pile sont donc particulièrement simples :



Le principe de fonctionnement d'une pile à combustible est représenté sur la *figure 2* dans le cas de la pile à membrane échangeuse de protons (PEMFC) [2]. Les réactions électrochimiques se réalisent au sein d'un ensemble de deux électrodes séparées par un conducteur protonique, appelé assemblage membrane électrodes (AME). L'électrolyte est

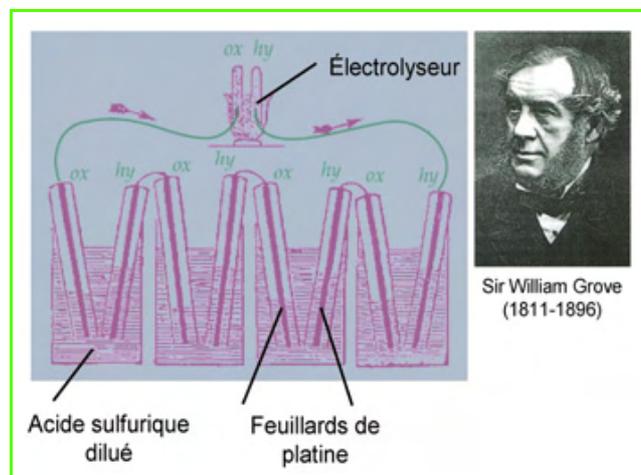


Figure 1 - La pile à combustible de Grove composée de quatre cellules électrochimiques alimentant un électrolyseur (1839).

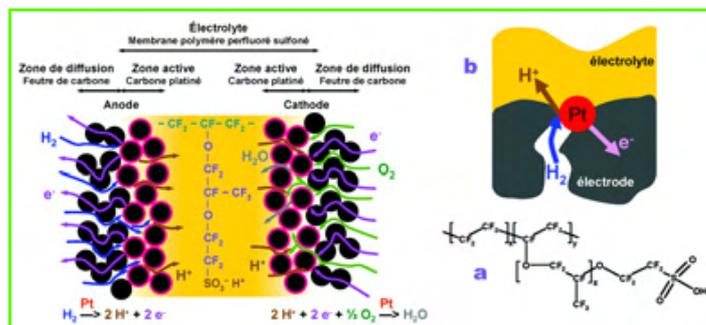


Figure 2 - Principe de fonctionnement d'une cellule PEMFC. (a) : formule de l'électrolyte Nafion® ; (b) : point de « triple contact ».

une membrane polymère conductrice protonique. Le matériau le plus communément utilisé est le Nafion® (*figure 2a*) constitué d'un squelette Téflon sur lequel sont greffés des radicaux sulfonés (-SO<sub>3</sub>H) assurant la mobilité des ions H<sup>+</sup> en milieu hydraté de l'anode vers la cathode. Les deux réactions s'effectuent à l'interface entre l'électrolyte et l'électrode en présence d'un catalyseur – en l'occurrence le platine – au niveau d'une zone de « triple contact » où les trois espèces chimiques concourant à la réaction sont présentes (voir *figure 2b* dans le cas de l'anode). Ainsi, de part et d'autre de la membrane nous trouvons les deux électrodes usuellement constituées d'un feutre ou d'un papier de carbone de quelques centaines de microns. Chaque électrode est constituée d'une couche active au contact de la membrane et d'une couche de diffusion qui assure la distribution des gaz réactifs et la gestion de l'eau. Enfin, l'assemblage membrane électrodes ainsi constitué est inséré entre deux plaques bipolaires assurant simultanément l'alimentation en gaz réactifs, la conduction électrique et thermique, l'étanchéité et la tenue mécanique de l'ensemble (*figures 3 et 4*).

Le potentiel E<sub>0</sub> à vide à 25 °C du couple hydrogène/oxygène est de 1,23 V. Toutefois, en fonctionnement



Figure 3 - Composants de pile à combustible PEMFC : matériaux d'assemblages membrane électrodes et plaques bipolaires.

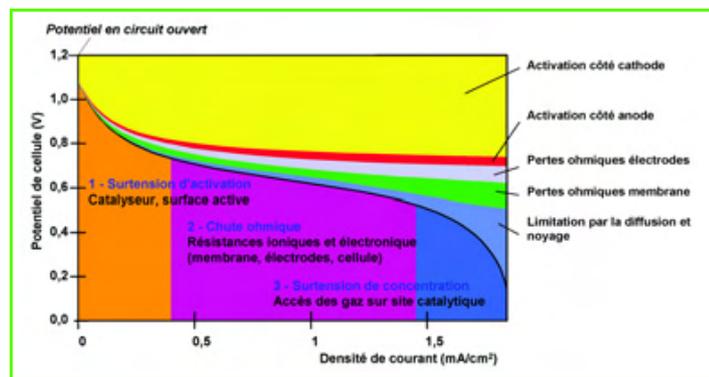


Figure 4 - Contributions des différents phénomènes à la perte de tension d'une cellule de pile à combustible en fonction de la densité de courant.

standard, une cellule pile à combustible présente une différence de potentiel de l'ordre de 0,6 V pour des densités de courant de 0,6-0,8 A/cm<sup>2</sup>. Le rendement d'une telle cellule est donc d'environ 50 %, l'énergie dissipée étant bien évidemment sous forme de chaleur (figure 5).

Plusieurs phénomènes participent à la perte de tension en fonction de la densité de courant (figure 4) :

- à courant faible, la baisse de tension est principalement due à une surtension d'activation des électrodes (en particulier la cathode) ;
- à courant moyen, la perte de tension est proportionnelle aux pertes ohmiques dans la cellule ;

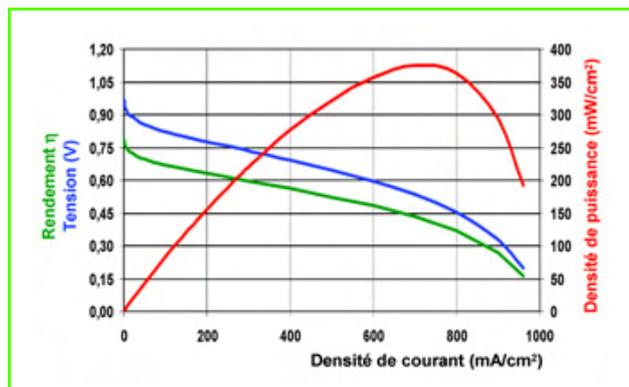


Figure 5 - Courbe de polarisation d'une monocellule PEMFC. Point de fonctionnement standard : P H<sub>2</sub>/air = 4 bars ; T = 80 °C ; i = 600 mA/cm<sup>2</sup> ; V<sub>cell</sub> = 0,6 V ; η = 50 %.

- enfin, à fort courant, ce sont les phénomènes de noyage des électrodes et de limitation de diffusion des gaz qui pénalisent le fonctionnement de la cellule.

Depuis sa découverte, la pile à combustible s'est déclinée selon différentes filières technologiques [3] (tableau I) : les piles « basses températures » telles la pile à membranes échangeuses de protons (PEMFC) et sa variante à méthanol direct (DMFC), la pile à acide phosphorique (PAFC) ou la pile alcaline (AFC), et les piles « hautes températures » telles la pile à carbonate fondu (MCFC) ou la pile à oxyde solide (SOFC).

Toutefois, de la simple cellule électrochimique à un réel générateur d'électricité, différentes étapes sont nécessaires :

- le module pile à combustible est constitué d'un empilement en série du nombre de cellules nécessaires pour obtenir la différence de potentiel demandée (figure 6),
- le module est lui-même intégré au sein d'un système complet assurant la gestion des fluides (gaz réactifs, eau), de la chaleur et de l'électricité. Parmi les composants clés d'un tel système, on peut citer le stockage de combustible, le compresseur, les humidificateurs ou le convertisseur électrique (figure 7).

Tableau I - Les différents types de piles à combustible.

Type de pile	Anode (catalyseur)	Électrolyte Ion conducteur	Cathode (catalyseur)	T (°C)
Membrane échangeuse de protons (PEMFC)	$H_2 \rightarrow 2 H^+ + 2 e^-$ (Pt)	Polymère perfluoré (SO <sub>3</sub> <sup>-</sup> H <sup>+</sup> ) H <sup>+</sup> ⇌	$\frac{1}{2} O_2 + 2 H^+ + 2 e^- \rightarrow H_2O$ (Pt)	60-90
Méthanol direct (DMFC)	$CH_3OH + H_2O \rightarrow CO_2 + 6 H^+ + 6 e^-$ (Pt)	Polymère perfluoré (SO <sub>3</sub> <sup>-</sup> H <sup>+</sup> ) H <sup>+</sup> ⇌	$\frac{1}{2} O_2 + 2 H^+ + 2 e^- \rightarrow H_2O$ (Pt)	60-90
Acide phosphorique (PAFC)	$H_2 \rightarrow 2 H^+ + 2 e^-$ (Pt)	PO <sub>4</sub> H <sub>3</sub> (85-100 %) H <sup>+</sup> ⇌	$\frac{1}{2} O_2 + 2 H^+ + 2 e^- \rightarrow H_2O$ (Pt)	160-220
Alcaline (AFC)	$H_2 + 2 OH^- \rightarrow 2 H_2O + 2 e^-$ (Pt, Ni)	KOH (8-12 N) OH <sup>-</sup> ⇌	$\frac{1}{2} O_2 + H_2O + 2 e^- \rightarrow 2 OH^-$ (Pt-Au, Ag)	50-250
Carbonate fondu (MCFC)	$H_2 + CO_3^{2-} \rightarrow H_2O + CO_2 + 2 e^-$ (Ni + 10 % Cr)	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> ⇌	$\frac{1}{2} O_2 + CO_2 + 2 e^- \rightarrow CO_3^{2-}$ (NiO <sub>x</sub> + Li)	650
Oxyde solide (SOFC)	$H_2 + O^{2-} \rightarrow H_2O + 2 e^-$ (Cermet Ni-ZrO <sub>2</sub> )	ZrO <sub>2</sub> -Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> O <sup>2-</sup> ⇌	$\frac{1}{2} O_2 + 2 e^- \rightarrow O^{2-}$ (pérovskites La <sub>x</sub> Sr <sub>1-x</sub> MnO <sub>3</sub> )	750-1 050

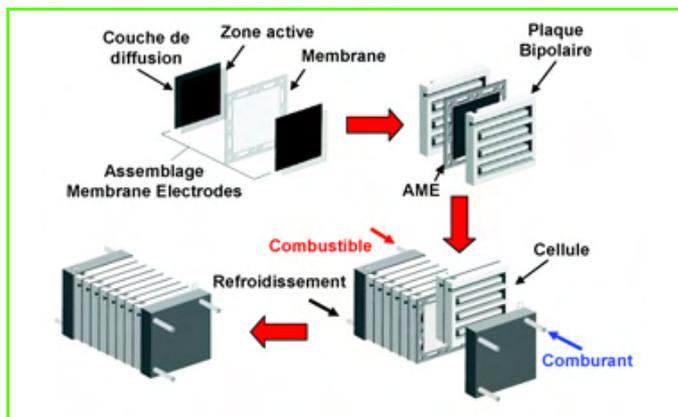


Figure 6 - Assemblage d'un module PEMFC filtre-presse.

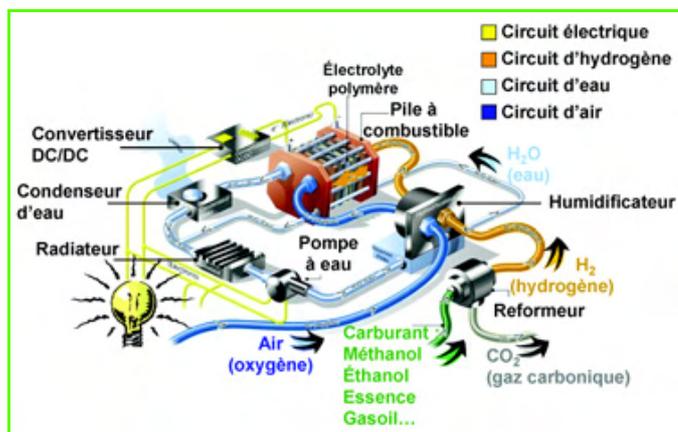


Figure 7 - Système pile à combustible.

- enfin, un tel système se doit d'être intégré dans son environnement en respectant l'ensemble des contraintes du cahier des charges (intégration dans un véhicule électrique par exemple). La figure 8 donne quelques illustrations des différents types de piles à combustible.

### À quoi ça sert ? [2-3]

Les réelles applications de la pile à combustible (figure 9) ont vu le jour dans les années 60 avec le développement du programme spatial américain (voir l'annexe I sur le site de L'ActualitéChimique \*). En particulier, des piles à combustible équipaient les modules Gemini et Apollo. De nos jours, les navettes spatiales sont toujours alimentées par des piles à combustible.

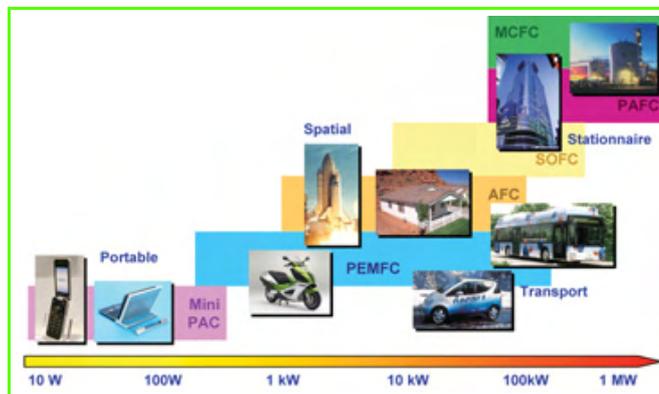


Figure 9 - Applications des piles à combustible par domaines de puissance et par types de piles.

Depuis, en particulier suite à la prise de conscience des problèmes liés au réchauffement de la planète, la pile à combustible est apparue comme une alternative crédible aux énergies fossiles. Ainsi, on a vu se développer des programmes visant à démontrer leur intérêt pour les applications stationnaires, que ce soit pour l'habitat individuel ou collectif ou pour les sites publics ou industriels (figure 10). En particulier, pour de telles applications, la pile à combustible présente de plus l'intérêt de pouvoir être utilisée en cogénération : la chaleur produite pouvant soit être directement utilisée pour le chauffage, soit être transformée en électricité par l'intermédiaire d'une turbine (figure 11).

Les applications transports (voir l'annexe II sur le site de L'ActualitéChimique \*) ne sont pas, bien sûr, demeurées en



Figure 8 - Quelques exemples de piles à combustible.

(a) GENEPAK : pile PEMFC de 80 kW développée par le CEA et PSA ; (b) FZJ : module SOFC de 10 kW (60 cellules), alimentation H<sub>2</sub> ou CH<sub>4</sub> ; (c) MTU : unité MCFC de 180 kW thermiques et 220 kW électriques installée à Paris pour usage urbain ; (d) PureCell200 : PAFC de 200 kW développée par UTC ; (e) Micropile à combustible sur substrat silicium (P = 350 mW/cm<sup>2</sup>) pour applications portables développée par le CEA.

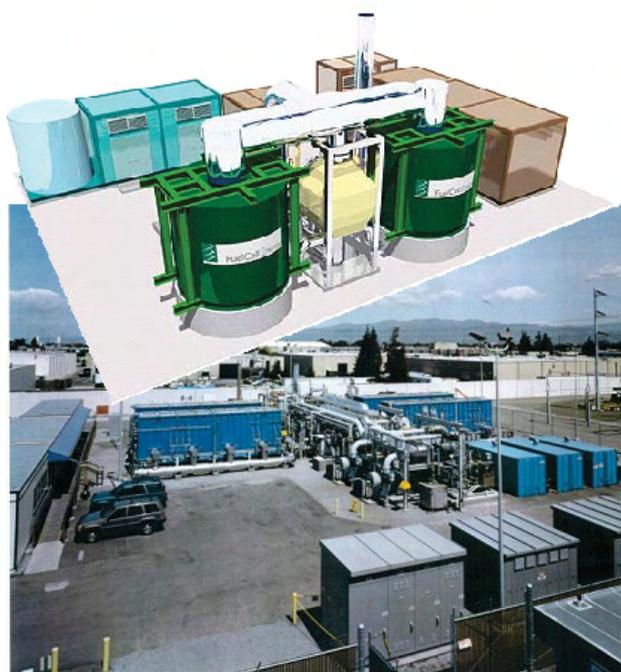


Figure 10 - Fuel Cell Energy, Centrale MCFC de 2 MW, démonstrateur à Santa Clara, Californie.

reste. Elles concernent principalement la traction électrique pour le transport en commun et pour le véhicule individuel. Ainsi, la plupart des grands constructeurs automobiles mondiaux se sont associés au développement de piles à combustible. On peut par exemple citer l'alliance entre la société canadienne Ballard qui développe des piles à combustible et le constructeur Daimler-Chrysler, alliance qui a vu la réalisation de plusieurs démonstrateurs bus et automobiles dans le cadre des programmes NEBUS et NECAR.

Il convient aussi de citer les réalisations faites dans le cadre du développement des unités de puissance auxiliaires (APU) visant à doter un véhicule d'une source d'énergie électrique complémentaire et autonome pour alimenter les périphériques embarqués (climatisation...).

Enfin, tout récemment, la pile à combustible est envisagée comme alimentation des objets nomades et communicants de demain (téléphones et ordinateurs portables...). Toutefois, pour ces applications, un effort de recherche important reste

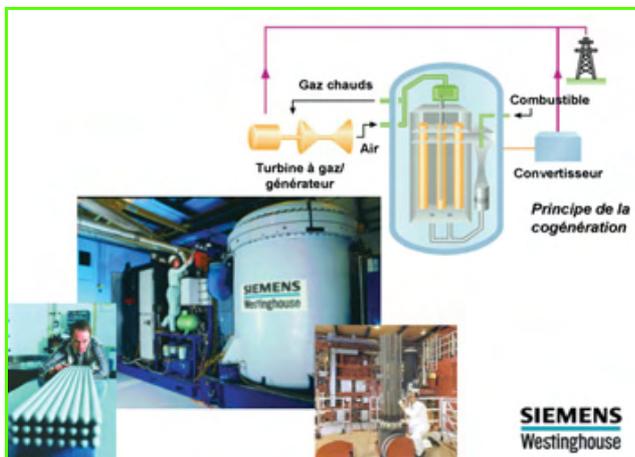


Figure 11 - Cogénération, unité SOFC Siemens Westinghouse de 220 kW couplée à une turbine à gaz.



Figure 12 - Exemples d'application de piles à combustible pour objets nomades.

à faire afin de miniaturiser la technologie et la rendre compatible avec l'utilisation visée (figure 12).

### Pourquoi n'en ai-je pas chez moi ?

Et pourtant, malgré les multiples usages évoqués ci-dessus, la pile à combustible n'est pas réellement disponible pour l'utilisateur. Cela s'explique par différents verrous qu'il est nécessaire de lever avant tout développement industriel :

- L'un des principaux points durs est le coût actuel de la pile à combustible (figure 13). En effet, une pile coûte actuellement environ 3 000 à 4 500 €/kW alors que les prix du marché sont systématiquement inférieurs à 3 000 €/kW (3 000 €/kW pour les véhicules utilitaires, 750 à 1 500 €/kW pour les applications stationnaires, 150 €/kW pour le transport en commun, 30 à 50 €/kW pour le véhicule individuel). Un effort de R & D important reste donc à faire afin de rendre la technologie compatible avec les exigences des marchés visés. Toutefois, en cas de production de masse (supérieure à 100 000 unités/an), le coût des technologies actuelles est extrapolé à environ 100-150 €/kW, ce qui permettrait alors aux piles à combustible de viser de très larges marchés.

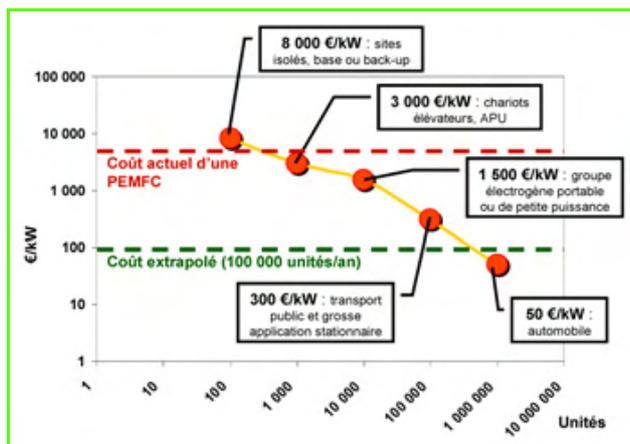


Figure 13 - Les différents marchés de la pile à combustible.

- Il est aussi nécessaire d'augmenter les performances actuelles des piles à combustible, en particulier leur durée de vie, leur robustesse et leur fiabilité. Par exemple, la durée de vie actuelle n'excède pas 1 000 h de fonctionnement dans des conditions opératoires représentative de la réalité alors

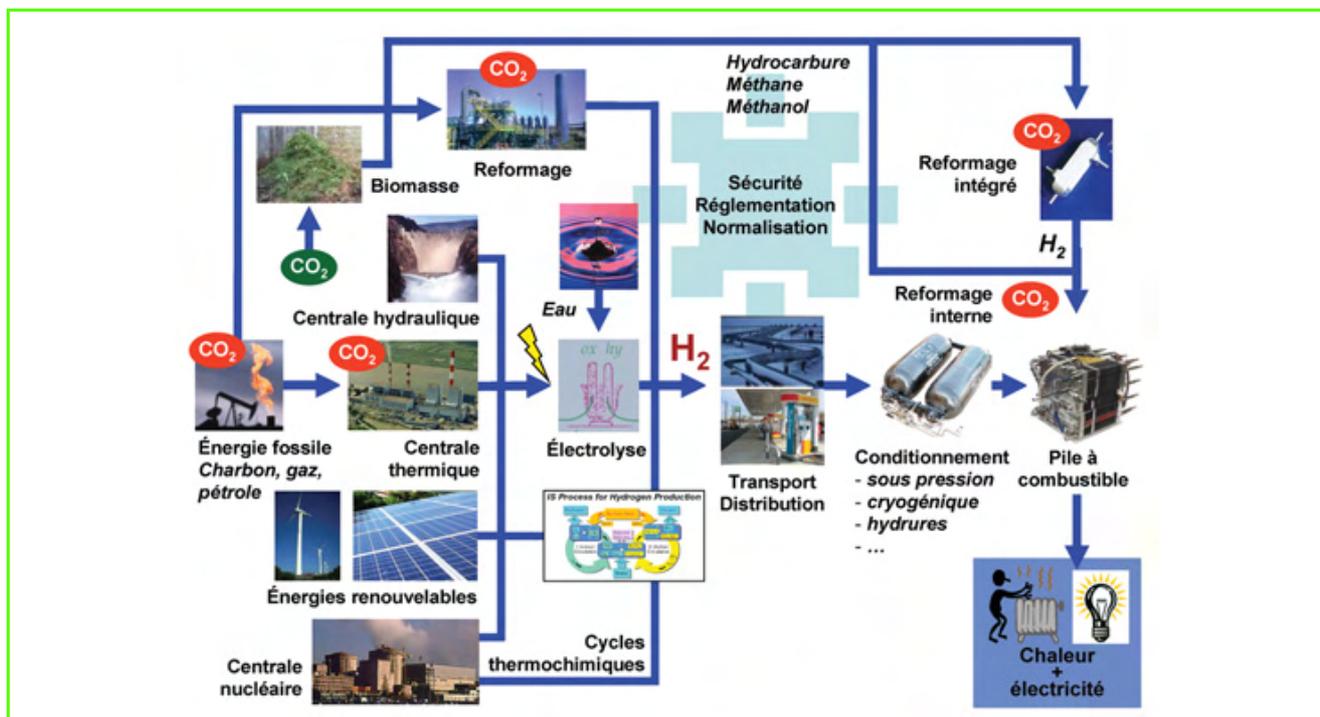


Figure 14 - La filière hydrogène.

que les différents cahiers des charges imposent des durées de fonctionnement de 5 000 h pour l'automobile, voire de plusieurs de dizaines de milliers d'heures pour un usage intensif tel celui des chariots élévateurs. Dans un certain nombre de cas, cela nécessite d'identifier et de valider de réelles ruptures technologiques. C'est particulièrement vrai pour les mini piles à combustible pour les objets nomades et communicants qui s'appuient sur les technologies de la microélectronique.

- Le combustible d'une pile étant dans la plupart des cas de l'hydrogène, il est impératif d'assurer la sûreté d'utilisation de systèmes piles à combustible. Cela passe par la démonstration de solutions technologiques optimisées sur le plan de la sécurité, mais aussi par la définition de normes et de réglementations liées à l'usage de l'hydrogène comme vecteur énergétique.

- Enfin, le but du développement des piles à combustible étant principalement celui de la protection de l'environnement, il est indispensable d'en contrôler l'impact sur l'environnement. Cela passe par le choix judicieux de la filière de production du combustible, mais aussi par la prise en compte de l'ensemble du cycle de vie d'une pile à combustible, en particulier sa recyclabilité (figure 14).

### Qu'en est-il du combustible ? (figure 14) [4]

Actuellement, deux modes de production massive d'hydrogène sont principalement utilisés : le reformage d'hydrocarbures fossiles ou l'électrolyse de l'eau. Le premier est source de CO<sub>2</sub>, gaz à effet de serre ; le second permet d'obtenir un hydrogène très pur, mais son rendement énergétique et son impact environnemental sont liés au choix du mode de production de l'électricité (énergies fossiles, énergies renouvelables, nucléaire...). Les cycles thermo-chimiques permettent aussi de produire massivement de l'hydrogène par décomposition de l'eau en utilisant une source de chaleur

d'origine nucléaire ou solaire. Le choix de la filière de production est donc primordial si l'on souhaite privilégier des cycles complets « du puits à la roue » minimisant la production de gaz à effet de serre.

L'hydrogène étant naturellement sous forme gazeuse, il est nécessaire de le stocker et le distribuer sous une forme plus dense, sous haute pression (200-700 bar) ou liquide (stockage cryogénique à -250 °C). D'autres alternatives innovantes de stockage font actuellement l'objet de travaux de R & D comme les hydrures métalliques, les microbilles de verre ou les nanostructures de carbone.

Enfin, si l'on souhaite généraliser l'usage de l'hydrogène, il est nécessaire de définir les réglementations et normalisations indispensables son utilisation comme vecteur énergétique.

### Note et références

\* Documents en annexe sur [www.lactualitechimique.org](http://www.lactualitechimique.org), page liée à la présentation du présent article (fichier pdf téléchargeable gratuitement).

- [1] Grove W.R., On voltaic series and the combination of gases by platinum, *Phil. Mag.*, **1839**, 14, p. 127.
- [2] Baurens P., Serre-Combe P., Poirot-Crouvezier J.P., *Nouvelles Technologies de l'Énergie 2*, Lavoisier, **2007**, p. 207.
- [3] Prigent M., *Les piles à combustible*, Institut Français du Pétrole, Rueil-Malmaison, **1997**.
- [4] *L'hydrogène, les nouvelles Technologies de l'Énergie*, Clefs CEA, Hiver **2004-2005**, 50/51.



#### Thierry Priem

est responsable du programme « Piles à Combustible » à la Direction de la Recherche technologique, CEA Grenoble\*.

\* Direction du programme transversal « Nouvelles technologies de l'énergie », Commissariat à l'Énergie Atomique – Centre de Grenoble, 17 rue des Martyrs, 38054 Grenoble Cedex 9. Courriel : [thierry.priem@cea.fr](mailto:thierry.priem@cea.fr)

# Électrochimie & Thérapeutique et Santé

Coordinateur : Fethi Bedioui

L'utilisation d'un courant électrique appliqué sous forme d'impulsions de haut voltage (électroporation perméabilisant les bicouches lipidiques) ou en faible intensité (ionophorèse) montre un potentiel certain pour l'administration de médicaments conventionnels ou d'origine biotechnologique. Ainsi, l'électroporation appliquée après une injection locale d'un plasmide (électrotransfert) augmente l'efficacité de transfection et l'ionophorèse augmente la délivrance transdermique de médicaments, y compris des peptides ou oligonucléotides. Aussi, l'électrochimiothérapie (combinaison d'un traitement systémique ou local par un cytostatique non perméant suivi par des impulsions électriques) élimine localement des tumeurs. L'électrotransfert et l'ionophorèse sont donc des alternatives prometteuses pour l'administration de médicaments et de gènes. Ils constituent aussi une application thérapeutique majeure de l'électrochimie.

\* fethi-bedioui@enscp.fr

## Électrotransfert : concept et historique

### Exemples d'application en thérapie génique

Aurore Burgain, Daniel Scherman et Pascal Bigey

#### Résumé

L'électrotransfert est une technique physique de transfert de gènes efficace qui permet d'introduire des acides nucléiques dans les tissus d'organismes vivants (principalement chez de petits mammifères) par application d'impulsions électriques. Cette méthode peut servir tant à des applications dans le domaine thérapeutique (thérapie génique) qu'en tant qu'outil de laboratoire. Après une brève description des concepts, de l'histoire et des paramètres de cette technique, cet article en détaille la réalisation pratique et la possibilité de l'appliquer à certains tissus. Enfin, il décrit certaines applications possibles au niveau du laboratoire dans le domaine de la thérapie génique, particulièrement dans les cas de modèles inflammatoires, de la myopathie de Duchenne, de la vaccination génétique et du cancer.

#### Mots-clés

**Électrotransfert, acide nucléique, applications, thérapie génique.**

#### Abstract

**Electrotransfer: concept, history and examples of applications in gene therapy**

*In vivo* electrotransfer is an efficient physical means of introducing nucleic acids into tissues of living organisms (mostly rodents or other small mammals). It consists in a nucleic acid injection into the target tissue followed by the delivery of a series of electric pulses. This technique can be a powerful laboratory tool, and can also be used in the medical field of gene therapy. This paper gives a short historic overview of electrotransfer, and a description of the main important parameters. The practical approach is detailed: how to perform the experiment, and which are the main target tissues. Then, a few possible therapeutic applications on small animals are illustrated, mainly regarding inflammatory diseases, Duchenne myopathy, genetic vaccination and cancer.

#### Keywords

**Electrotransfer, nucleic acid, applications, gene therapy.**

Dans les domaines de la biologie expérimentale, il est souvent nécessaire d'avoir à transférer un gène (c'est-à-dire une séquence d'acides nucléiques) à l'intérieur de cellules eucaryotes (cellules possédant un noyau, comme celles constituant les organismes vivants multicellulaires). Cette opération est importante tant sur le plan de l'étude fondamentale en laboratoire du rôle de protéines, que sur le plan de la médecine. Dans ce dernier cas, le transfert de gènes est plus connu sous le nom de thérapie génique. Le concept initial associé à la notion de thérapie génique était la compensation de gènes dont l'altération est responsable de maladies. Puis

cette notion a été étendue à toute utilisation d'acides nucléiques comme nouveau type de médicament, que ce soit des séquences de type acide désoxyribonucléique (ADN) ou de type acide ribonucléique (ARN). Dès lors, elle a rapidement débouché sur des indications débordant largement le cas des maladies génétiques puisqu'un gène médicament peut, entre autres, remplacer n'importe quelle protéine dont il commandera la synthèse et la production même. De multiples applications sont alors envisageables : remplacer un gène déficient, inhiber le fonctionnement d'un gène muté, corriger une mutation ponctuelle, provoquer la mort cellulaire... [1].

Cependant, cette étape particulièrement importante de transfert de gène est ardue sur le plan technique : les acides nucléiques sont des polymères anioniques qui ne traversent pas spontanément la membrane cellulaire hydrophobe, elle-même anionique en surface. Le problème a été résolu de façon suffisamment satisfaisante pour les cellules en culture (*in vitro*) par l'utilisation de composés, comme par exemple des lipides cationiques, qui sont capables de complexer les acides nucléiques et de leur faciliter l'entrée dans les cellules. Dans le cas d'un organisme vivant entier (*in vivo*), ces composés se sont avérés inefficaces, voire toxiques, et différentes stratégies alternatives ont été étudiées [2]. Certaines font appel à des virus défectifs utilisés comme vecteurs, d'autres à des techniques physiques ou chimiques (alors appelées non virales), chacune ayant des avantages et des inconvénients. Nous allons décrire l'une des techniques non virales les plus prometteuses à l'heure actuelle : l'électrotransfert.

## Les barrières au transfert de gènes

L'acide nucléique doit franchir de nombreuses barrières biologiques (extra- et intracellulaires) pour atteindre le noyau des cellules cibles d'un organisme vivant. Brièvement, il doit passer la peau, première barrière biologique, puis être véhiculé jusqu'au tissu cible, passer la barrière vasculaire et les tissus conjonctifs, pour enfin arriver aux cellules cibles. Il doit alors traverser la membrane plasmique délimitant la cellule, traverser le cytosol (en évitant les nucléases) et enfin franchir l'enveloppe nucléaire. C'est donc un parcours semé d'embûches, ce qui explique la difficulté de la réalisation pratique. La membrane cellulaire est une barrière semi-perméable qui contrôle les échanges de molécules entre le cytoplasme et le milieu extérieur. Seul un nombre limité de molécules hydrophobes peut pénétrer dans le cytoplasme en traversant la bicouche lipidique, d'autres peuvent pénétrer par l'intermédiaire de systèmes de transport spécifiques. Mais la plupart des macromolécules hydrophiles, dont les acides nucléiques de type polymère (ADN, ARN), en sont incapables. Dans ce contexte, l'un des problèmes posés aux biologistes était de pouvoir faire traverser cette barrière naturelle par diverses macromolécules afin de les faire entrer dans la cellule.

## L'apparition de l'électrotransfert

En 1982, Eberhard Neumann démontra pour la première fois que de l'ADN pouvait être introduit *in vitro* dans des cellules de souris en suspension grâce à des impulsions électriques [3]. Depuis, cette technologie, nommée électroporation ou électropeméabilisation, a été développée pour être utilisée en routine *in vitro* sur des cellules procaryotes (cellules sans noyau, par exemple les bactéries) et eucaryotes, dans des applications de biologie cellulaire ou de pharmacologie. Très schématiquement, cette technique a pour effet de rendre les membranes cellulaires perméables temporairement par l'application d'impulsions électriques brèves. Ces impulsions induisent une différence de potentiel transmembranaire qui, au-delà d'un certain seuil, induit l'apparition de « pores » au niveau de la membrane plasmique des cellules.

L'optimisation des paramètres électriques permet de rendre cette perméabilisation transitoire et d'obtenir ainsi un bon taux de survie cellulaire.

Ce n'est qu'au début des années 90 que les premières études d'électroporation *in vivo* apparaissent. Elles concernent tout d'abord le transfert de molécules chimiques et non d'ADN. La première réelle démonstration de l'électropeméabilisation sur des cellules d'un tissu *in vivo* a été réalisée sur des tumeurs après injection de l'agent anticancéreux bléomycine [4-5] et application d'impulsions électriques. L'efficacité de la bléomycine dépend de sa concentration intracellulaire mais cette drogue pénètre mal dans les cellules. Il a donc été observé une meilleure pénétration de la bléomycine après application d'impulsions électriques aux tumeurs, conduisant à une plus forte cytotoxicité. Depuis, cette technique a été développée sous le nom d'électrochimiothérapie.

À la fin des années 90, l'électrotransfert *in vivo* voit le jour en parallèle de l'électrochimiothérapie. Cette technique consiste à injecter une solution d'ADN dans le tissu cible et à appliquer une série d'impulsions électriques sur ce même tissu afin de permettre la pénétration cellulaire. Les études mécanistiques de l'électrotransfert d'ADN *in vivo*, primordiales sur le plan de la sécurité et de la toxicité, ne seront pas présentées ici.

## Réalisation pratique

D'un point de vue pratique, l'électrotransfert est une technique particulièrement aisée à mettre en œuvre : une solution aqueuse d'ADN plasmidique (c'est-à-dire un acide nucléique sous forme de molécule circulaire) est injectée dans le tissu cible et des impulsions électriques sont ensuite appliquées grâce à deux électrodes (principalement aiguilles ou plaques) placées de part et d'autre du site d'injection et connectées à un générateur. Ceci permet un transfert de gène localisé à l'endroit choisi. Cette technique est particulièrement efficace dans le muscle squelettique (figure 1), mais est applicable à un grand nombre d'autres tissus (tableau 1). Elle peut également être utilisée quel que soit le modèle animal, et l'on trouve dans la littérature des applications chez de nombreux mammifères, y compris les bovins et les ovins, et même chez les poissons [6].

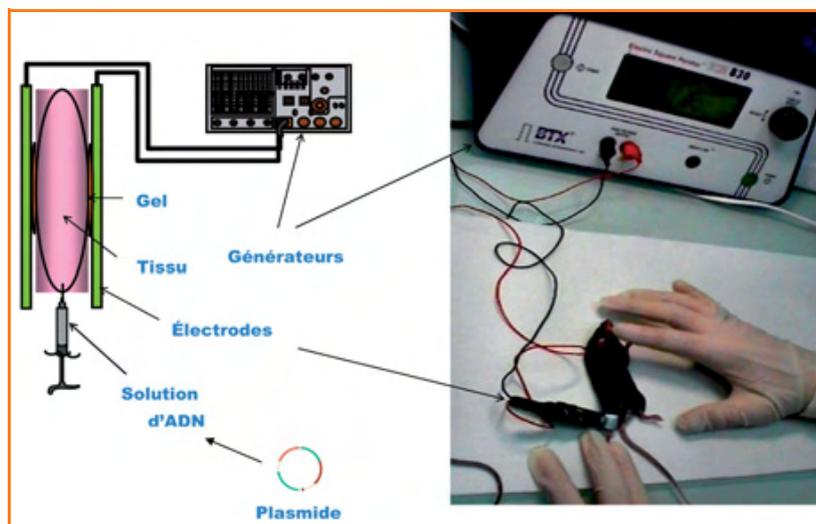


Figure 1 - Illustration de la réalisation pratique de la technique d'électrotransfert dans le muscle squelettique de la souris.

Tableau I - Exemples d'électrotransfert dans différents organes de différentes espèces.

Tissu cible	Espèce
Artère carotide	Lapin
Cartilage	Rat, souris
Cerveau	Souris, poulet, xénope, abeille
Cordon médullaire	Rat
Cornée	Rat, souris
Embryon	Souris, poulet
Foie	Rat, souris
Muscle	Voir <i>tableau II</i>
Ovaire	Souris
Peau	Rat, souris
Poumon	Souris
Rate	Souris
Rein	Rat
Rétine	Rat, souris
Testicule	Souris
Tumeur	Rat, souris
Vessie	Rat

## Détermination des paramètres

L'efficacité du transfert de gènes dépend du tissu visé, du matériel employé et des paramètres utilisés. Il s'agit, au sein de chaque tissu, de pouvoir délivrer des impulsions électriques capables de provoquer la perméabilisation de la membrane des cellules et le transfert d'ADN, tout en restant en deçà du seuil toxique car il s'ensuivrait alors une mort cellulaire locale par nécrose des cellules traitées et une régénération du tissu, ce qui annulerait le bénéfice du traitement (mais ne présenterait pas de toxicité au niveau de l'organisme entier). Les conditions optimales de l'électrotransfert d'ADN dans un tissu donné résultent donc d'un compromis entre l'efficacité du transfert d'ADN et une toxicité minimale au niveau cellulaire.

Le premier choix à faire concerne le type d'électrodes. Ce choix dépend du tissu cible et de la taille de l'animal traité, mais dans tous les cas, il est d'une importance critique et doit être mûrement réfléchi. Lors d'un électrotransfert sur un petit animal, dans un tissu tel que le muscle squelettique, une tumeur ou le foie, la majorité des expérimentateurs utilisent des électrodes composées de deux plaques attachées à une pince (*figure 2*). En effet, ce type d'électrode peut être facilement appliqué en externe de chaque côté du tissu d'intérêt. Pour des animaux de plus grosse taille, les électrodes aiguilles (*figure 2*) sont plus souvent utilisées, car les électrodes plaques nécessiteraient un voltage trop fort du fait de l'écart important entre elles : en effet, c'est le champ



Figure 2 - Exemples d'électrodes plaques à usage externe et d'électrodes aiguilles à usage interne.

électrique qui détermine l'efficacité de l'électrotransfert, et il dépend grossièrement du quotient du voltage appliqué divisé par la distance entre les électrodes. Avec les électrodes choisies, il convient ensuite de déterminer de façon expérimentale le meilleur champ électrique possible, ainsi que les impulsions à appliquer. De nombreux protocoles sont disponibles à ce sujet dans la littérature [1].

## Principaux tissus cibles

### Le muscle squelettique

L'électrotransfert d'ADN dans le muscle squelettique a été découvert de façon indépendante par trois équipes [7-9]. Cet organe est le tissu cible le plus largement utilisé car il offre de nombreux avantages :

- il constitue un large volume du corps facilement accessible ;
- il est constitué de faisceaux musculaires formés eux-mêmes d'un ensemble de fibres musculaires, qui sont des cellules très allongées parallèles entre elles : de nombreuses fibres auront ainsi une orientation optimale par rapport au champ et pourront être transfectées sur toute la longueur ;
- contrairement aux autres cellules de l'organisme, les cellules musculaires possèdent plusieurs noyaux plaqués contre la membrane cellulaire ce qui facilite le transfert de gène et son expression ;
- les fibres musculaires ont une longue durée de vie car elles ne se divisent pas : cela permet une expression du gène à long terme, en l'absence toutefois de régénération due à une blessure ou une réponse immunitaire cytotoxique ;
- enfin, un avantage majeur du muscle squelettique est sa capacité à produire et sécréter des protéines biologiquement actives dans la circulation sanguine, ce qui permet d'obtenir des effets sur des cibles lointaines et/ou multiples. Ceci est rendu possible par le fait qu'outre les fibres musculaires et le tissu conjonctif qui le constituent, le muscle est parcouru par de nombreux vaisseaux sanguins [10].

Pour toutes ces raisons, le muscle squelettique est une cible de choix pour le transfert de gène. Pour illustrer l'efficacité de ce transfert, nous avons par exemple injecté et électrotransféré de l'ADN plasmidique codant des protéines fluorescentes dans le muscle tibial cranial d'une souris et visualisé, plusieurs jours après l'injection, l'expression de ces protéines sur le plan macroscopique et microscopique (*figure 3*). Des exemples d'électrotransfert dans les muscles squelettiques de différents mammifères sont donnés dans le *tableau II*.



Figure 3 - Exemples d'expression de protéines fluorescentes rouge (DsRed) et verte (GFP) après électrotransfert de l'ADN plasmidique correspondant dans le muscle squelettique de souris de souche C57Bl6. Conditions électriques : 8 impulsions carrées de 20 ms, 200 V/cm, 2 Hz.

### La peau

La peau est également un tissu intéressant pour le transfert de gène pour plusieurs raisons :

- ce tissu est facilement accessible et une large surface de tissu peut être traitée ;

- les kératinocytes, cellules de l'épiderme, sont capables de synthétiser et de sécréter des protéines thérapeutiques qui atteignent la circulation sanguine ;
- de par sa fonction naturelle de barrière biologique, elle contient des cellules qui présentent des antigènes et est donc un organe de choix pour des applications de vaccination par ADN ;
- les cellules de l'épiderme ont une courte durée de vie, ce qui peut être utile pour des traitements nécessitant une durée d'expression brève.

Cependant, ayant pour fonction principale de protéger l'organisme contre des agressions externes, elle possède une structure élaborée qui ne facilite pas le transfert de gène. En particulier, la couche supérieure (*stratum corneum* ou couche cornée) constitue une importante barrière. L'électrotransfert permet néanmoins d'obtenir un niveau d'expression élevé dans la peau, comme l'illustre la *figure 4* dans le cas d'une protéine fluorescente.



Figure 4 - Exemple d'expression de protéine fluorescente rouge DsRed et verte GFP après électrotransfert dans la peau d'une souris.

40 µg/injection, observation à huit jours après excitation à 540 nm.  
Conditions électriques : 8 impulsions carrées de 20 ms, 200 V/cm, 2 Hz.

D'autres exemples de tissus dans lesquels l'électrotransfert a été décrit sont reportés dans le *tableau I*.

## Applications thérapeutiques

L'électrotransfert n'est pas utilisé actuellement en clinique humaine. En effet, cette technique très récente n'est pas encore suffisamment maîtrisée pour avoir franchi avec succès toutes les étapes d'un développement clinique, et ceci d'autant plus que la thérapie génique suscite actuellement

une certaine méfiance. En conséquence, seuls des essais cliniques sont en cours, concernant exclusivement le domaine du cancer. Les applications dites « thérapeutiques » rapportées dans la littérature portent toutes sur des modèles animaux de pathologies humaines. Les principales applications thérapeutiques envisageables concernent les domaines du cancer, des maladies cardiovasculaires, auto-immunes, monogénétiques, spécifiques d'un organe, et de la vaccination.

### Production de protéines thérapeutiques par le muscle squelettique

L'une des applications les plus importantes de l'électrotransfert est la sécrétion de protéine par le muscle squelettique : il s'agit de transférer dans un des muscles de l'animal un plasmide codant une protéine à usage thérapeutique. Cette protéine sera alors produite par les cellules musculaires, diffusera dans le système vasculaire, et circulera dans tout l'organisme. Les exemples rapportés dans le *tableau III* ont tous montré une amélioration des symptômes de la pathologie concernée.

Nous pouvons illustrer l'intérêt de l'électrotransfert par un exemple concret : le traitement d'une arthrite expérimentale induite au collagène chez la souris [11]. Cette arthrite est considérée comme un bon modèle de la polyarthrite rhumatoïde humaine, le plus fréquent des rhumatismes inflammatoires chroniques, qui aboutit à une destruction articulaire. Elle affecte 0,3 % de la population adulte, majoritairement les femmes (80 %), et sa cause initiale reste inconnue. Elle peut survenir à n'importe quel âge mais débute le plus souvent entre 35 et 55 ans, et représente un véritable problème de santé publique car elle est très invalidante : 50 % des malades ont arrêté leur activité professionnelle moins de cinq ans après le début de la maladie et leur durée de vie est réduite en moyenne de cinq à dix ans. Dans cette pathologie inflammatoire, une cytokine, le TNF- $\alpha$ , joue un rôle prépondérant. Les traitements les plus efficaces à l'heure actuelle consistent en des injections périodiques d'inhibiteurs du TNF- $\alpha$ , qui sont des protéines recombinantes (protéines produites par les techniques industrielles de génie génétique, par exemple l'éta nercept). La *figure 5* montre une comparaison des effets obtenus sur l'arthrite au collagène par traitement soit avec l'éta nercept, soit par électrotransfert d'un plasmide codant un inhibiteur du TNF- $\alpha$  (soit un équivalent de l'éta nercept). Le score clinique indiqué en ordonnée est une

Tableau II - Exemples d'électrotransfert dans le muscle squelettique de différentes espèces de mammifères.

Espèce	Électrodes	Conditions électriques			
		Voltage	Impulsions	Durée	Fréquence
Souris	Plaques	200 V/cm	8	20 ms	1-2 Hz
	Aiguilles	90 V/cm	1 000, bipolaires	1 s	10 trains
Rat	Aiguilles	200 V/cm	8	50 ms	1 Hz
Lapin	6 aiguilles	200 V/cm	6	50 ms	1 Hz
Cochon d'Inde	6 aiguilles	200 V/cm	6	50 ms	1 Hz
Cochon	Plaques	200 V/cm	6	60 ms	1 Hz
	Aiguilles	200 V/cm	6, bipolaires	20 ms	5 Hz
Mouton	Aiguilles	150-200 V/cm	1 000	200 µs	10 trains, 1 s
Chèvre	Aiguilles	150-200 V/cm	1 000	200 µs	5-10 trains, 1-2 s
Vache	Aiguilles	150-200 V/cm	1 000	200 µs	5-10 trains, 1-2 s
Macaque	6 aiguilles	200 V/cm	6 impulsions	50 ms	1 Hz

Tableau III - Exemples de protéines produites par le muscle squelettique après électrotransfert d'ADN dans les principaux domaines d'application thérapeutique envisageables.

Domaine thérapeutique	Protéine codée
Cancer	Cytokines : IL-12, IFN- $\alpha$ Peptide ligand de FGF-2 Inhibiteur de métalloprotéase Fragment du plasminogène Endostatine
Maladies cardiovasculaires	IL-10, IL-18, PAF acétyl hydrolase (athérosclérose) IL-10, IL-18, VEGFB; FGF1 (ischémie) IL-10, IL1-Ra (infarctus)
Maladies génétiques	Facteur VIII, facteur IX (hémophilie) EPO (bêta-thalassémie) Follistatine, dystrophine, lamini $\alpha$ 2 (myopathies)
Maladies auto-immunes ou désordres métaboliques	Récepteur au TNF- $\alpha$ , IL-1Ra, POMC (arthrite rhumatoïde) EPO (anémies) Insuline, pro-insuline, IGF-1, IL-4 (diabète)
Maladies spécifiques d'un organe	Récepteur au TNF- $\alpha$ , plasminogène (maladies oculaires) BMP-2, BMP-4 (régénération de l'os) HGF (régénération du foie) IGF-1 (régénération du muscle)
Vaccination et production d'anticorps	Antigène HbsAg du virus de l'hépatite B Glycoprotéine de l'enveloppe du virus de l'hépatite C Hémagglutinine du virus de la grippe Fragment de toxines botuliques ou tétaniques Protéines du parasite <i>Plasmodium yoelii</i>

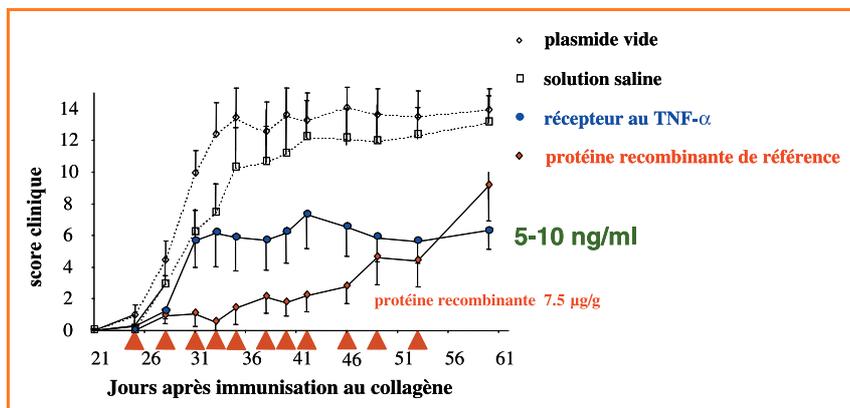


Figure 5 - Exemple de l'effet thérapeutique obtenu dans le cas d'une arthrite au collagène expérimentale chez la souris après traitement par électrotransfert d'un plasmide codant un récepteur au TNF- $\alpha$ .

Un seul traitement a eu lieu au jour 23. Les flèches rouges indiquent des traitements répétés par injection de la protéine recombinante de référence (étanercept) utilisée en clinique. Le score clinique représente l'état de la pathologie : plus il est élevé, plus la pathologie est sévère.

observation visuelle subjective de l'état de la maladie : elle correspond à l'état inflammatoire des articulations (gonflement, rougeurs...). Plus ce score est élevé, plus l'articulation est atteinte. On constate que le traitement par électrotransfert intramusculaire conduit à une stabilisation de la maladie à long terme, comparable au résultat obtenu avec l'étanercept. Cependant, ce résultat est obtenu avec un seul traitement par électrotransfert, alors qu'il faut administrer l'étanercept tous les deux à trois jours pour garder la pathologie sous contrôle. D'autre part, la concentration sanguine de protéine est beaucoup plus faible dans le cas de l'électrotransfert, ce qui limite les risques d'effets secondaires

éventuels, propres à toute utilisation de médicament à forte dose, et donne tout son intérêt à la technique.

Le même principe d'électrotransfert d'ADN codant une protéine destinée à la circulation générale a permis d'obtenir des résultats prometteurs dans des modèles d'anémie ou de  $\beta$ -thalassémie (malformation des globules rouges) avec l'érythropoïétine, d'hémophilie A ou B (facteur de coagulation VIII ou IX), d'inflammation (cytokines IL-4, IL-10, ou inhibiteur du TNF- $\alpha$ ) ou de diabète (insuline ou pro-insuline) (voir [1] pour des références).

Un autre exemple est celui de la myopathie de Duchenne, maladie musculaire génétique dans laquelle les fibres musculaires sont fragiles, dégénèrent et meurent (par absence d'une protéine appelée dystrophine). Il a été montré que l'électrotransfert d'un ADN codant la follistatine, une protéine qui favorise la croissance du muscle, permettait d'obtenir des fibres musculaires de plus gros diamètre, donc plus résistantes. Ceci est illustré sur la figure 6, représentant des coupes transversales de muscle squelettique de souris mdx dystrophiques (qui sont un modèle admis de la myopathie humaine) traitées soit par un ADN non codant (A), soit par un ADN codant la follistatine (B). La figure montre en vert les membranes des cellules musculaires. Comme ce sont des cylindres en coupe transversale, on observe directement le diamètre de ces cellules, qui est en moyenne beaucoup plus important en B. Bien que la pathologie ne soit pas soignée par ce traitement, la follistatine n'en étant pas la cause, ces résultats montrent que l'électrotransfert d'ADN dans le muscle squelettique permet d'obtenir des effets physiologiques importants.

### Vaccination ou production d'anticorps par immunisation génétique

La possibilité d'obtenir une immunisation par injection d'un ADN a été démontrée pour la première fois il y a une dizaine d'années [12]. Cela consiste à injecter directement dans le muscle squelettique ou la peau les gènes codant les protéines immunogènes. L'organisme produit ensuite lui-même ces antigènes qui vont induire la réaction immunitaire. Il est maintenant bien établi que

l'immunisation par ADN induit une réponse durable à la fois cellulaire et humorale [13-14], bien que le mécanisme conduisant à cette réponse ne soit pas entièrement élucidé. Ce type d'immunisation est souvent développé dans un but vaccinal (protection antivirale ou antibactérienne), mais on peut également l'utiliser pour provoquer chez l'animal la production d'anticorps contre l'antigène choisi. Une bien meilleure efficacité de transfert de gène étant obtenue en utilisant la technique physique d'électrotransfert, ceci permet d'améliorer l'expression des protéines de plusieurs ordres de grandeur, et en conséquence le titre en anticorps et la qualité de la réponse.

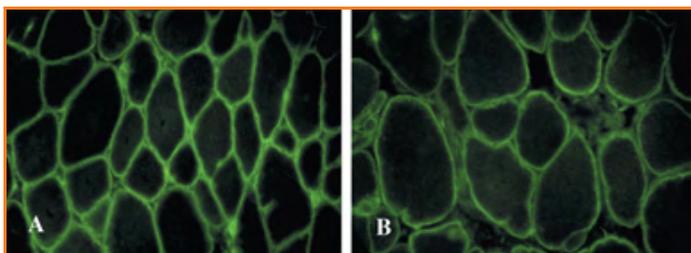


Figure 6 - Coupes transversales de muscles squelettiques de souris dystrophique de souche mdx. A : souris traitée par un ADN non codant (contrôle); B : souris traitée par un ADN codant la follistatine (électrotransfert).

Le marquage vert correspond à la membrane des fibres musculaires.

Plusieurs études récentes montrent l'intérêt de la technique d'électrotransfert lors de l'immunisation par ADN. On trouvera quelques exemples dans le *tableau III*. Le titre en anticorps produits augmente d'un facteur 100 chez la souris après électrotransfert d'un plasmide codant un antigène de surface du virus HBV (hépatite B) [15]. Des titres élevés en anticorps ont également été obtenus chez la souris et le lapin après électrotransfert intramusculaire d'un plasmide codant une glycoprotéine de l'enveloppe du virus de l'hépatite C [16], et chez la souris après électrotransfert d'un plasmide codant une protéine du bacille de la tuberculose [17]. L'électrotransfert d'un plasmide codant l'hémagglutinine de la grippe induisait une meilleure réponse immunitaire chez la souris qu'une simple injection intramusculaire [18]. Ces quelques exemples montrent qu'il est possible d'obtenir des anticorps neutralisants chez l'animal par électrotransfert d'ADN.

L'immunisation génétique est un concept totalement novateur en vaccination. Cette méthode simple et peu coûteuse présente plusieurs avantages : l'antigène est produit généralement sous sa forme native et de façon prolongée par les cellules de l'organisme, ce qui peut permettre d'éviter le recours aux rappels pour certains vaccins, et cette stratégie ne présente aucun risque d'infection post-vaccinale. Comme cette technique est également applicable à des animaux plus gros tels que la chèvre ou les bovins, après anesthésie locale [19], on peut envisager de produire ainsi des antisérum à usage clinique. Il faut cependant noter qu'à l'heure actuelle, ce type de vaccination n'est pas encore aussi efficace que la vaccination classique par protéine recombinante ou micro-organismes entiers atténués.

## Cancer

Le cancer représente le principal domaine d'application de la thérapie génique et l'électrotransfert y est également utilisé [20]. On peut globalement regrouper en quatre grands concepts les différentes stratégies envisageables contre le cancer en thérapie génique :

- stimulation de la réponse immunitaire contre une tumeur selon le principe de la vaccination,
- utilisation de gènes suicides,
- réparation des défauts du cycle cellulaire causés par la perte de gènes suppresseurs de tumeurs ou l'activation inappropriée d'oncogènes,
- inhibition de l'angiogenèse (croissance des vaisseaux sanguins) tumorale.

Actuellement, la voie la plus avancée est la stimulation de la réponse immunitaire, ou vaccination contre le cancer. Le

principe est d'électrotransférer dans le muscle un ADN plasmidique codant un antigène associé au type de tumeur concerné. L'organisme produit alors cet antigène et, comme dans le cas de la vaccination décrite précédemment, réagit par une réponse immunitaire appropriée éliminant le transgène. Comme les cellules tumorales expriment également cet antigène, elles sont aussi reconnues et éliminées. Le premier essai clinique chez l'Homme selon ce principe est en cours aux États-Unis par la société Inovio, dans le cas d'un mélanome (cancer de la peau).

La *figure 7* montre que l'électrotransfert dans le tissu tumoral est également possible. Dans cette expérience, un plasmide empêchant l'expression de la protéine MBD2 (dont il sera ici admis qu'elle est une cible intéressante contre certains cancers) est électrotransféré directement dans la tumeur. Un ARN antisens est un ARN complémentaire d'un ARN messager. Le principe est une hybridation à l'ARN messager de la protéine visée, ce qui va résulter en une inhibition de l'expression de cette protéine. Dans le cas présent, cette stratégie nous a permis de montrer que l'inhibition de la protéine MBD2 provoque un retard de croissance important de tumeurs implantées sur des souris. Ce résultat permet de valider le fait que MBD2 est une cible intéressante dans le cas de la lutte contre le cancer.

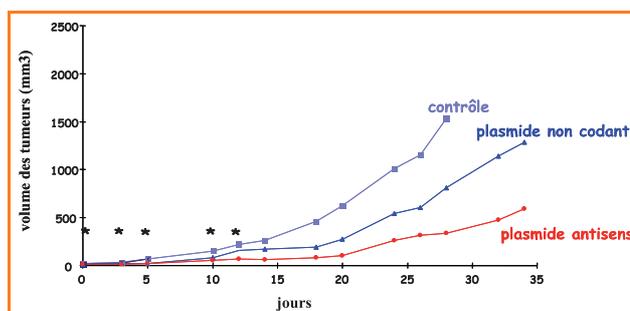


Figure 7 - Effet antitumoral obtenu après électrotransfert intratumoral d'un plasmide codant un ARN antisens de l'ARN messager de la protéine MBD2.

Les astérisques indiquent les traitements par électrotransfert de tumeurs implantées dans les flancs de souris.

## Conclusion

L'électrotransfert est une technique physique de transfert de gènes (ou d'acides nucléiques en général) dans les tissus d'un organisme vivant. Elle est raisonnablement efficace et très simple à mettre en œuvre, sous réserve de disposer d'un générateur électrique. Depuis la découverte de son efficacité dans le muscle squelettique à la fin des années 90, l'électrotransfert est devenu un outil de laboratoire particulièrement utile et très répandu dans les domaines de la thérapie génique ou de l'étude fonctionnelle de gènes. Les études des paramètres expérimentaux, ainsi que les développements apportés au matériel (générateur, électrodes) ont permis d'étendre son application à de nombreux animaux ; et même si le muscle reste le tissu le plus utilisé, il est maintenant possible d'électrotransférer presque tous les organes.

Par ailleurs, de très nombreuses études ont montré que l'on peut envisager d'utiliser cette technique dans des buts thérapeutiques. Cependant, l'état actuel des connaissances, encore trop superficiel en ce qui concerne certains domaines (notamment la toxicité, la durée d'expression des gènes, ou tout simplement l'impossibilité de stopper cette expression

en cas de problème) rend prématuré son utilisation chez l'Homme. Il est fort probable que les premières applications thérapeutiques verront le jour dans le domaine vétérinaire, avant le passage à l'Homme. Néanmoins, celui-ci peut se justifier dans le cas de pathologies particulièrement graves, où le pronostic vital à très court terme est engagé. C'est le but des essais cliniques de vaccination antitumorale actuellement en cours. Leurs résultats donneront d'importantes informations sur les possibles développements cliniques de cette technique.

## Références

- [1] Trollet C., Bloquel C., Scherman D., Bigey P., Electrotransfer into skeletal muscle for protein expression, *Current Gene Ther.*, **2006**, 6(5), p. 561.
- [2] Trollet C., Transfert de gènes *in vivo* : étude, régulation et applications de l'électrotransfert, *Thèse de doctorat*, Université Paris 6, **2005**.
- [3] Neumann E., Schaefer-Ridder M., Wang Y., Hofschneider P.H., Gene transfer into mouse lymphoma cells by electroporation in high electric fields, *Embo J.*, **1982**, 1, p. 841.
- [4] Belehradek J., Orlowski J.S., Ramirez L.H., Pron G., Poddevin B., Mir L.M., Electroporation of cells in tissues assessed by the qualitative and quantitative electroloading of bleomycin, *Biochim Biophys Acta*, **1994**, 1190, p. 155.
- [5] Mir L.M. *et al.*, Effective treatment of cutaneous and subcutaneous malignant tumours by electrochemotherapy, *Br. J. Cancer*, **1998**, 77(12), p. 2336.
- [6] Rambabu K.M., Rao S.H., Rao N.M., Efficient expression of transgenes in adult zebrafish by electroporation, *BMC Biotechnol.*, **2005**, 13(5), p. 29.
- [7] Mir L., Bureau M., Gehl J., Rangara R., Rouy D., Caillaud J., Delaere P., Branellec D., Schwartz B., Scherman D., High-efficiency gene transfer into skeletal muscle mediated by electric pulses, *Proc. Natl. Aca. Sci. USA*, **1999**, 96, p. 4262.
- [8] Aihara H., Miyazaki J., Gene transfer into muscle by electroporation *in vivo*, *Nat. Biotechnol.*, **1998**, 16(9), p. 867.
- [9] Mathiesen I., Electroporation of skeletal muscle enhances gene transfer *in vivo*, *Gene Ther.*, **1999**, 6, p. 508.
- [10] Goldspink G., Skeletal muscle as an artificial endocrine tissue, *Best Pract. Res. Clin. Endocrinol Metab.*, **2003**, 17, p. 211.
- [11] Bloquel C., Bessis N., Boissier M.-C., Scherman D., Bigey P., Gene therapy of collagen-induced arthritis by electrotransfer of hTNF- $\alpha$  soluble receptor I variants, **2004**, *Hum. Gene Ther.*, 15(2), p. 189.
- [12] Ulmer J.B., Donnelly J.J., Parker S.E., Rhodes G.H., Felgner P.L., Dworki V.J., Gromkowski S.H., Deck R.R., DeWitt C.M., Friedman A., Heterologous protection against influenza by injection of DNA encoding a viral protein, *Science*, **1993**, 259, p. 1745.
- [13] Gurunathan S., Klinman D.M., Seder R.A., DNA vaccines: immunology, application, and optimization, *Annu. Rev. Immuno.*, **2000**, 18, p. 927.
- [14] Quinn A., Jiang W., Velaz-Faircloth M., Cobb A.J., Henry S.C., Frothingham R., *In vivo* protein expression and immune responses

generated by DNA vaccines expressing mycobacterial antigens fused with a reporter protein, *Vaccine*, **2002**, 20, p. 3187.

- [15] Widera G., Austin M., Rabussay D., Goldbeck C., Barnett S.W., Chen M., Leung L., Otten G.R., Thudium K., Selby M.J., Ulmer J.B., Increased DNA vaccine delivery and immunogenicity by electroporation *in vivo*, *J. Immunol.*, **2000**, 164, p. 4635.
- [16] Zucchelli S., Capone S., Fattori E., Folgori A., Di Marco A., Casimiro D., Simon A.J., Laufer R., La Monica N., Cortese R., Nicosia A., Enhancing B- and T-cell immune response to a hepatitis C virus E2 DNA vaccine by intramuscular electrical gene transfer, *J. Virol.*, **2000**, 74, p. 11598.
- [17] Tollefsen S., Tjelle T., Schneider J., Harboe M., Wiker H., Hewinson G., Huygen K., Mathiesen I., Improved cellular and humoral immune responses against Mycobacterium tuberculosis antigens after intramuscular DNA immunisation combined with muscle electroporation, *Vaccine*, **2002**, 20, p. 3370.
- [18] Bachy M., Boudet F., Bureau M., Girerd-Chambaz Y., Wils P., Scherman D., Méric C., Electric pulses increase the immunogenicity of an influenza DNA vaccine injected intramuscularly in the mouse, *Vaccine*, **2001**, 19, p. 1688.
- [19] Tollefsen S., Vordermeier M., Olsen I., Storset A.K., Reitan L.J., Clifford D., Lowrie D.B., Wiker H.G., Huygen K., Hewinson G., Mathiesen I., Tjelle T.E., DNA injection in combination with electroporation: a novel method for vaccination of farmed ruminants, *Scand. J. Immunol.*, **2003**, 57, p. 229.
- [20] Tamura T., Sakata T., Application of *in vivo* electroporation to cancer gene therapy, *Curr Gene Ther.*, **2003**, 3, p. 59.



A. Burgain



D. Scherman



P. Bigey

Aurore Burgain est doctorante, Daniel Scherman est directeur de recherche et Pascal Bigey (auteur correspondant) est maître de conférences au Laboratoire de Pharmacologie chimique et génétique, Paris\*.

\* Laboratoire de Pharmacologie chimique et génétique [Inserm (U640)/CNRS (UMR 8151)/ENSCP/Université Paris 5], ENSCP, 11 rue Pierre et Marie Curie, 75005 Paris.  
Courriels : aureore.burgain@parisdescartes.fr, daniel.scherman@parisdescartes.fr, pascal.bigey@parisdescartes.fr

[Le CNRS](#) | [Annuaire](#) | [Mots-Clefs CNRS](#) | [Autres sites](#)

## CNRS Formation Entreprises

du 25 au 29 mai 2009 à PARIS (75) **Modélisation et Chimométrie (Nouveau)**

du 27 au 29 mai 2009 à MELLE (79) **Micropolluants organiques : optimisation de l'analyse HPLC (Nouveau)**

du 8 au 12 juin 2009 à VILLEURBANNE (69) **Catalyse et environnement : mise en œuvre des matériaux catalytiques**

du 22 au 24 juin 2009 à GIF SUR YVETTE (91) **Le risque chimique : connaissance et prévention niveau II**

du 15 au 19 juin 2009 à MONTPELLIER (34) **Synthèse, caractérisation et purification de chimiothèques**

du 16 au 19 juin 2009 à PARIS (75) **Outils de caractérisation de particules colloïdales en suspension**

du 22 au 24 juin 2009 à LE MANS (72) **Introduction à la rhéologie et à la rhéométrie : module viscoélasticité linéaire**

du 22 au 26 juin 2009 à PARIS (75) **Perfectionnement en spectrométrie de masse : méthodes d'ionisation, désorption, spectrométrie de masse en tandem : applications analytiques (Nouveau)**

**Centre de ressources en formation**  
Un problème de formation particulier ?  
N'hésitez pas à nous consulter :  
- par mail à [ressources@cf.cnrs-gif.fr](mailto:ressources@cf.cnrs-gif.fr)  
- par téléphone au 01.69.82.44.96

**Catalogue, programmes et inscriptions : CNRS Formation Entreprises** Avenue de la Terrasse Bât. 31 91198 Gif-sur-Yvette Cedex  
Tél. : 01 69 82 44 55 - Fax : 01 69 82 44 89 <http://cnrsformation.cnrs-gif.fr>

# Déstabilisations électriques des membranes biologiques

## Aspects théoriques, développements expérimentaux et perspectives pratiques

Justin Teissié

**Résumé** L'électropulsation est un outil de routine pour introduire dans des cellules toutes sortes de molécules et de macromolécules. Elle apparaît comme un outil clinique du futur, suite au travail de pionnier de L. Mir dans le domaine du cancer. Néanmoins, si l'outil semble validé, l'aspect sécurité pour le patient exige une maîtrise des processus, car les mécanismes moléculaires conduisant à la création de défauts déstructurant l'assemblage membranaire restent mal connus. Cet aspect représente un défi à la physico-chimie. Cet article fait un bilan des connaissances. Une analyse critique des hypothèses actuelles met en évidence les incohérences des modèles proposés, surtout s'ils sont intégrés dans le cadre du vivant et s'il est tenu compte des échelles de temps mises en jeu. Une meilleure connaissance des mécanismes responsables de la cohésion membranaire apparaît donc nécessaire.

**Mots-clés** **Électroperméabilisation, électroporation, membrane biologique.**

**Abstract** **Electrical destabilization of biological membranes: basic aspects, experimental approaches and potential applications**

Electropulsation is routinely used at the bench level to introduce into cells all kinds of molecules and macromolecules. As first reported by L. Mir almost fifteen years ago, this may be a significant tool in cancer therapy. Therefore, there is an urgent need to get a full control of associated processes for the safety of patients. There is a general agreement in the scientific community to recognize that very few is known on the molecular mechanisms triggering the structural and dynamic defects supporting the membrane permeabilization. This is indeed a challenge for physical chemistry. This short review paper summarizes the present state of the art. The limits and drawbacks of current hypothesis are highlighted by taking into account the time scales of the phenomena and the complexity of the cellular organization. The final conclusion is that more basic investigations of the factors responsible on the cohesion of biological membranes are needed.

**Keywords** **Electropermeabilization, electroporation, biological membrane.**

Il est connu depuis plus de quarante ans que la perméabilité de la membrane plasmique d'une cellule se trouve dramatiquement augmentée si la suspension cellulaire est soumise à une impulsion électrique d'une durée de quelques micro- à millisecondes. Un choix rigoureux des paramètres électriques permet de définir des conditions où la viabilité de la cellule sera conservée. L'électropulsation est donc par excellence une approche physico-chimique permettant le transfert vers le cytoplasme de molécules exogènes [1-3].

Depuis les années 80 (en particulier suite à la publication de transfert de plasmides par E. Neumann), cette méthode est un outil de paillasse pour les biologies cellulaire et moléculaire. Il faut cependant reconnaître que rien n'est clairement établi sur les mécanismes moléculaires mis en jeu [3]. Son utilisation *in vivo* pour un transfert ciblé de médicaments, d'oligonucléotides, d'anticorps ou de plasmides en fait un nouvel outil de biotechnologie clinique [4-8]. C'est également un outil puissant dans le domaine de l'agro-industrie et de l'environnement [9].

Le problème d'une sécurité préventive dans ces développements impose une connaissance des mécanismes physico-chimiques mis en jeu au niveau membranaire et des réponses cellulaires. La modélisation de la membrane

cellulaire par la bicouche lipidique a servi d'outils dans cette approche au cours des trente dernières années [3]. Il convient de garder à l'esprit l'aspect modèle de cet objet d'étude par rapport à la réalité biologique.

Les méthodes physico-chimiques de conductance et de mesures optiques donnent des mesures directes des processus associés à l'électroperméabilisation. Les cinétiques seront donc suivies de l'échelle de la microseconde à celle des jours. Cela permet une description des événements comme la succession de cinq étapes (figure 1) :

1- *Phase d'induction* : le champ électrique externe provoque une modulation rapide du potentiel transmembranaire. Lorsqu'une valeur critique de ce terme électrique est atteinte, des défauts structuraux apparaissent, et l'organisation membranaire est alors modifiée. De plus, une contrainte mécanique peut être présente sous certaines conditions de milieu.

2- *Phase d'expansion* : il y a amplification de ces défauts aussi longtemps que le champ électrique externe reste appliqué avec une intensité subcritique. Une contrainte électromécanique contribue à ce processus.

3- *Étape de stabilisation* : dès que l'intensité du champ devient inférieure à la valeur caractéristique induisant les

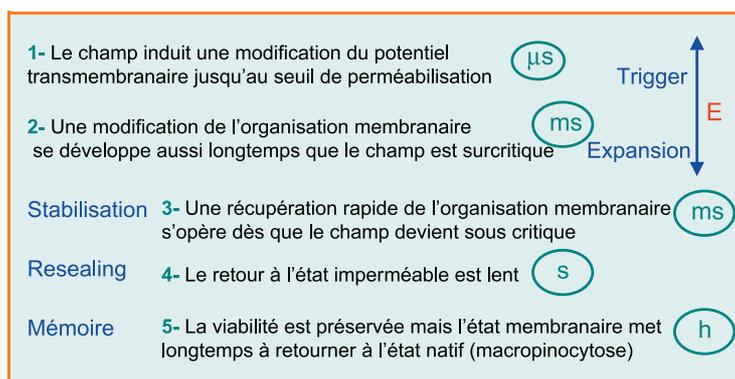


Figure 1 - Les étapes de l'électroperméabilisation.

Ce tableau illustre le déroulement temporel des différentes modifications de l'édifice membranaire lors et suite à l'impulsion électrique externe.

défauts structuraux, une réorganisation membranaire a lieu en quelques millisecondes. La membrane demeure perméable aux petites molécules polaires.

4- *Étape de réparation* (« resealing ») : l'organisation membranaire évolue alors éventuellement vers une étape classique de perméabilité sélective médiée par des transporteurs et des canaux.

5- *État mémoire* : un comportement membranaire non classique demeure présent pendant plusieurs heures bien que les comportements cellulaires soient alors classiques.

Nous allons présenter un état des lieux critique de nos connaissances sur chacune de ces étapes et comparer des données et des conclusions entre les modèles lipidiques passifs et la réalité biologique.

## Chauffage par effet Joule

Ce processus élémentaire ne doit pas être oublié : le passage d'un courant lors de la décharge électrique correspond à une dissipation d'énergie sous forme de chaleur. Il convient de contrôler la contribution de ce phénomène en travaillant dans un milieu peu conducteur, avec des impulsions de courtes durées et des délais inter-impulsions longs pour faciliter la dissipation thermique lors de l'application d'un train d'impulsions. L'effet thermique peut être dramatique (brûlures) ou plus subtil (évolution du milieu, dénaturation de protéines, transition de phases).

## Modulation de la différence de potentiel membranaire

En bioélectrochimie, le point clé de l'électropulsation cellulaire est cette conséquence du caractère diélectrique des membranes biologiques. Une cellule peut être assimilée à une sphère de diélectrique contenant un milieu conducteur (le cytoplasme, conductivité  $\lambda_i$ ) et en suspension dans un milieu conducteur (conductivité  $\lambda_o$ ) (l'approximation est grossière dans le cas de tissus). Une cellule (ou une vésicule lipidique) se comporte comme une capacité sphérique qui va accumuler des charges sous l'effet du champ électrique externe. Ce terme physicochimique se traduit par l'induction d'une différence de potentiel électrique  $\Delta\Psi_E$  qui, à l'état stationnaire, s'écrit sous la forme :

$$\Delta\Psi_E = 1,5g(\lambda)rE\cos\theta \quad (1)$$

où la forme de la cellule est une sphère ;  $g$ , une fonction complexe des diverses conductivités  $\lambda$  ;  $r$ , le rayon de la sphère ;  $E$ , l'intensité du champ électrique externe ; et  $\theta$ ,

l'angle entre la normale à la membrane et la direction du champ. Ce dernier paramètre exprime la propriété que l'effet du champ (un vecteur) dépend du point considéré à la surface cellulaire. Cela veut dire qu'une hémisphère va être hyperpolarisée alors que l'autre sera dépolarisée. Ces prédictions électrochimiques ont été validées par vidéomicroscopie [10-11]. De plus, la différence de potentiel de repos de la cellule vient contribuer à cette distribution électrique complexe.

Cet état stationnaire de la différence de potentiel transmembranaire n'est bien sûr atteint qu'après un temps de charge capacitif de l'ordre des microsecondes :

$$\Delta\Psi_E(t) = 1,5g(\lambda)rE\cos\theta(1 - \exp(-t/\tau)) \quad (2)$$

Ce temps de charge  $\tau$  est sous le contrôle des propriétés diélectriques de la membrane, d'une complexité plus élevée qu'une « simple » bicouche lipidique, et des conductivités du milieu externe et du cytoplasme [1]. Sous l'hypothèse que la conductivité membranaire est nulle, alors :

$$\tau = rC_{\text{memb}}(\lambda_i + 2\lambda_o)/(2\lambda\lambda_o) \quad (3)$$

La prédiction de valeurs de l'ordre de la microseconde est confirmée par la mesure directe par vidéofluorescence [10].

L'électropulsation est donc une approche pour obtenir des modulations contrôlées du potentiel transmembranaire à l'échelle des microsecondes. Cette modulation est sous le contrôle direct de l'intensité du champ externe mais se caractérise par une répartition hétérogène à la surface cellulaire. Les prédictions de l'équation (1) sont valables dans le cadre des hypothèses restrictives suivantes : la cellule est de forme sphérique, et la membrane est un diélectrique parfait.

En fait, la membrane dans une cellule est un diélectrique à fuite. Ceci se traduit dans l'expression détaillée de  $g(\lambda)$  [1] :

$$g(\lambda) = [\lambda_o\lambda_i(2d/r)]/[(2\lambda_o + \lambda_i)\lambda_m + (2d/r)(\lambda_o - \lambda_m)(\lambda_i - \lambda_m)] \quad (4)$$

où  $d$  est l'épaisseur membranaire (de l'ordre de 5 nm).

Sachant que dans l'équation (4),  $\lambda_o$  et  $\lambda_i$  sont toujours élevées en raison de la présence de sels,  $g(\lambda)$  est sous le contrôle de  $\lambda_m$ , donc des fuites membranaires.  $g(\lambda)$  est donc inférieur à 1 et les effets du champ externe plus faibles que prédit par l'équation (1).

Un autre effet de ces fuites est une modulation du temps de charge capacitif. Son expression complète est [1] :

$$\tau = rC_m(\lambda_i + 2\lambda_o)/(2\lambda_i\lambda_o + r\lambda_m(\lambda_i + 2\lambda_o)/d) \quad (5)$$

Il sera donc plus court en raison des fuites électriques comme cela a été observé [10].

Un dernier problème théorique est celui de la forme de la cellule dont le caractère sphérique n'est qu'approximatif. Des simulations sur des modèles de sphéroïdes montrent la complexité de la distribution du potentiel induit et du rôle joué par l'orientation relative entre l'axe principal et la direction du champ [12-13]. Un accord avec l'expérience a été apporté.

## Électrodéformation

Une sphère flexible va se déformer sous l'effet de la contrainte imposée par le champ électrique (figure 2) [14]. Toutes les descriptions théoriques supposaient que la membrane était un vrai diélectrique. Des raffinements théoriques ont été apportés. La présence d'une électroperméabilisation a été prise en compte mais sous

l'hypothèse qu'elle était répartie de manière homogène à la surface cellulaire, ce qui est peu en accord avec le fait expérimental [15]. Cela permet cependant de fixer les temps de déformation et d'analyser leur contribution aux stress. Les contraintes dérivent du facteur de contrainte de Maxwell. La conclusion immédiate est que la direction de déformation est sous le contrôle du rapport entre les conductivités  $\lambda_i$  et  $\lambda_o$ . Si  $\lambda_o/\lambda_i < 1$ , la forme prolata a son axe principal le long de la direction du champ externe. La dimension de l'objet devient plus longue dans la direction du champ et le rend plus sensible selon l'équation (1). Cependant, si ces hypothèses sont validées sur des modèles lipidiques, il n'est pas possible de les observer sur les cellules.

Les expériences utilisant des impulsions très intenses mais d'une durée de quelques nanosecondes proposent qu'une contrainte électromécanique soit déclenchée lors de la phase de montée du champ électrique. La contrainte est également sous le contrôle du rapport  $\lambda_o/\lambda_i$ . Elle sera la plus élevée dans un milieu externe de faible conductivité [16-17]. Elle est très furtive (échelle des ns) et présente avant la modulation du potentiel électrique. Elle n'apparaît pas directement impliquée dans l'électroperméabilisation classique mais peut induire des effets mémoires dans l'édifice membranaire. Sa contribution aux effets des impulsions nanosecondes fait partie des questions à poser.

Une autre déformation affecte les cellules, mais comme résultat de leur perméabilisation : le gonflement osmotique. La conséquence est une diminution de la rugosité de surface et une augmentation de la tension surfacique, une contrainte mécanique [18-19].

## Électroperméabilisation

### Déclenchement

Les expériences sur les films plans lipidiques (films « noirs », BLM : « black lipid membrane ») ont établi qu'ils subissaient une transition de conductance aux environs de 200 mV. Cela conduisait à leur rupture « diélectrique » lors de l'application d'un échelon de tension [20].

Les travaux sur des vésicules lipidiques montrent que l'électropulsation induit des fuites de leur contenu [21]. Cela correspond à des ions mais aussi à de plus grosses molécules tels du saccharose ou des marqueurs fluorescents [21-22]. Si l'impulsion électrique a lieu sur une vésicule soumise à une contrainte (aspiration dans une micropipette), celle-ci est plus sensible au terme électrique. La perméabilisation se déclenche alors pour des intensités de champ plus faibles [23]. Il y a synergie entre tension hydraulique et stress électrique. La conclusion générale



Figure 2 - Le processus d'électrodéformation.

Une cellule est un objet viscoélastique, dont la forme est sensible à la contrainte physique externe représentée par l'impulsion de champ électrique. La cellule sphérique prend une forme allongée sous la contrainte imposée par le champ E.

demeure que l'impulsion électrique conduit à la création d'un état perméable si elle induit un potentiel transmembranaire de « rupture » (environ 200 mV en l'absence d'autres contraintes).

La création de cet état perméable est à l'échelle de la fraction de microseconde comme le montrent les mesures de conductance ou de diffusion de la lumière [24]. Cela semble en accord avec les observations associées aux impulsions nanosecondes (où d'autres contraintes semblent cependant présentes). Nous sommes donc dans le cas de transition d'organisation rapide comme dans le cas des transitions de phase.

Une caractéristique physique de la vésicule joue un rôle critique : son rayon. Une forte courbure facilite l'électroperméabilisation. Cela semble dériver de la différence des contraintes d'entassement entre les deux faces de la bicouche.

L'électropulsation de cellules conduit à cet état membranaire à « fuite » si le champ appliqué permet l'induction d'un potentiel transmembranaire critique [25]. Nous noterons les similitudes de cet aspect déclenchement entre vésicules et cellules : caractère ultrarapide, sensibilité aux contraintes mécaniques.

Le travail sur les cellules permet un suivi du processus par observation directe sous microscope. La perméabilisation n'a lieu que sur la fraction de la surface cellulaire où le champ induit une différence de potentiel supérieure à un seuil de « rupture » ( $\Delta\Psi_{perm}$ , environ 200 mV). En conséquence, il n'y aura perméabilisation que si le champ est supérieur à une valeur critique ( $E_p$ ) caractéristique de la cellule :

$$\Delta\Psi_{perm} = 1,5g(\lambda)rE_p \quad (6)$$

L'électroperméabilisation n'affecte qu'une fraction de la surface  $A_{tot}$ ,  $A_{perm}$ , définie par :

$$A_{perm} = A_{tot}(1 - E/E_p) \quad (7)$$

pour une valeur du champ E. Cette prédiction est validée par des observations en vidéomicroscopie rapide [26-28]. Elles confirment de plus la contribution de la différence de potentiel de repos qui induit une asymétrie dans les zones de la surface cellulaire électroperméabilisée [29-31].

### Expansion

La transition vers l'état membranaire perméabilisé est brutale mais n'est pas un processus en tout ou rien. Une évolution progressive a lieu au cours de l'application de l'impulsion électrique comme observée par conductimétrie, diffusion de la lumière et imagerie numérique [24-28]. La zone membranaire au sein de la cellule qui est perméabilisée est définie par l'intensité du champ et n'évolue pas au cours de l'impulsion. La durée de l'impulsion contrôle donc la densité de défauts structuraux qui permettent le transfert des espèces chargées.

### Stabilisation

Dès que l'intensité du champ externe est inférieure à la valeur critique de perméabilisation ( $E_p$ ), une chute dramatique de la conductance de la partie perméabilisée de la membrane cellulaire est détectée [28]. Elle est associée à une chute du flux transmembranaire des molécules chargées, mais pas à sa disparition [27]. Nous aboutissons à un état « faiblement » électroperméabilisé par une transition rapide (échelle de la milliseconde). Cela signifie que lors de la

présence de l'impulsion électroperméabilisante, la membrane est localement dans une organisation structurellement contrainte par le terme électrique externe.

### Réparation (« resealing »)

Ce nouvel état perméabilisé va disparaître lentement. La membrane va retrouver ses propriétés natives de perméabilité sélective. Le processus apparaît comme obéissant à une cinétique du premier ordre avec un contrôle très fort par la température. [32-34]. Dans une population, lorsque les contraintes électriques ont été drastiques, la perméabilisation peut être irréversible pour une sous-fraction dont les cellules sont lysées<sup>(1)</sup>. Cette réparation n'est pas un mécanisme simple. Elle apparaît dépendre de la structure du cytosquelette [35] et des réserves énergétiques de la cellule [36].

Pendant cette phase de réparation, le flux d'échange de molécules à travers la membrane s'exprime en utilisant la loi de diffusion de Fick (l'hypothèse est qu'il n'y a pas de composante électrophorétique, ce qui est restrictif et sans doute une grossière approximation). Nous aboutissons donc pour le flux de la molécule S, à l'instant t après l'impulsion ( $t \gg T$ ) pour une cellule assimilée à une sphère de rayon r, à :

$$\Phi(S,t) = 4\pi r^2 P_S \Delta S(T) (1 - E_p/E) \exp(-k(T)t) \quad (8)$$

où  $\Phi(S,t)$  est le flux,  $P_S$ , le coefficient de perméabilité de S à travers la membrane perméabilisée, et  $\Delta S$ , la différence de concentration de S entre l'intérieur et l'extérieur de la cellule [32, 37]. D'autres équipes proposent une autre écriture pour la fraction de la membrane perméabilisée (dite « électroporée ») [38]. Il convient de retenir que si l'action directe du champ est très brève (micro- à milliseconde), les termes d'échange durent sur l'échelle des secondes et à ce titre, le processus de chargement a lieu majoritairement dans une condition où le champ externe n'est plus présent. Les défauts responsables du transfert sont donc le résultat des altérations membranaires induites, mais existent et évoluent sans contribution directe du champ.

La complexité du processus de réparation s'oppose à une description simpliste du processus comme lié à un réarrangement des phospholipides pour donner un minimum énergétique en accord avec la contribution enthalpique fournie par le champ (théorie du pore toroïdal) [39]. Des données récentes expérimentales et théoriques font apparaître que ce processus de réparation fait jouer un rôle à toute la machinerie et au trafic cellulaires et ne résulte pas d'un simple processus viscoélastique [40-42]. Cette dimension cellulaire est de plus illustrée par la réponse à l'agression électrique sous forme de la génération surfacique de formes activées de l'oxygène dans les zones membranaires électroperméabilisées [43].

### Mémoire

Si la réparation membranaire permet de protéger contre la lyse cellulaire, des effets vont apparaître sur le plus long terme au-delà de la récupération de la perméabilité sélective [44]. La distribution asymétrique des phospholipides entre les deux feuillettes de la membrane est fortement affectée lors de l'électroperméabilisation de globules rouges [45]. Des processus d'endocytose<sup>(2)</sup> et de macropinocytose<sup>(3)</sup> sont présents sur des cellules « réparées » plusieurs heures après le choc électrique, alors qu'ils ne sont pas associés à l'état natif des cellules [46-47]. Si dans ces observations, le métabolisme cellulaire peut être mis en cause, il convient

d'insister sur la détection de fluctuations d'organisation de la bicouche détectées par la technique de courant imposé sur des films BLM [48].

### Transfert de plasmides

Depuis maintenant vingt-cinq ans, l'électropulsation est l'une des techniques de référence pour l'électrotransfection, aussi bien *in vitro* qu'*in vivo*, avec des perspectives en clinique (thérapie génique par méthodes non virales).

Les mécanismes mis en jeu sont différents de ce qui peut être envisagé pour l'électroperméabilisation aux petites molécules. Il faut bien envisager que le défaut membranaire associé au transfert des deux classes de molécules n'est pas de la même nature vu la taille de la molécule à transférer. Cela est en accord avec les contraintes différentes pour les deux types de transfert. Un point clé est que le plasmide doit être présent pendant l'impulsion électrique pour que le transfert (l'expression) ait lieu alors que la diffusion transmembranaire de petites molécules se poursuit longtemps après la décharge. L'électrotransfert de plasmides nécessaire à leur expression est un mécanisme à multi-étapes et pas une simple diffusion libre au travers d'une membrane « déstabilisée » (figure 3). Ce modèle de mécanisme a été élaboré à partir des comportements sur des populations et validé directement par observation de cellules isolées [6, 49].

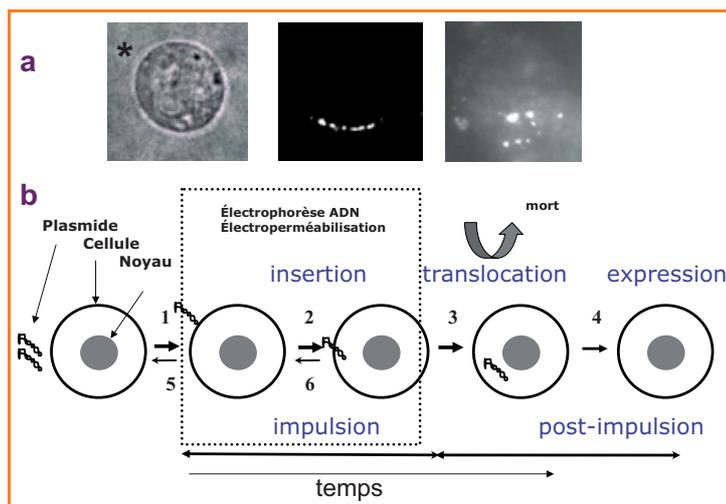


Figure 3 - Les étapes dans l'électrotransfert de plasmides.

a : photographies en microscopie de fluorescence de l'interaction d'un plasmide modifié par un marquage fluorescent (le cliché \* illustre la cellule observée en contraste de phase) ; b : dessins interprétatifs des observations directes, qui illustrent la complexité du mécanisme.

Pendant l'impulsion, il faut que la perméabilisation soit déclenchée (donc que le champ soit supérieur à un seuil  $E_p$ ). Le plasmide, un poly-électrolyte, migre électrophorétiquement pendant l'impulsion, ce qui le pousse au contact de la surface cellulaire. Un complexe membrane/ADN va alors se former pendant l'impulsion ou dans la fraction de seconde qui la suit. Cela se traduit par l'apparition d'agrégats d'ADN au niveau de la fraction de la membrane électroperméabilisée faisant face au flux électrophorétique d'ADN (donc une seule face de la cellule en condition unipolaire). Cet ADN complexé demeure accessible librement au milieu externe pendant environ une minute. La membrane subit alors sa phase de réparation. Une dissociation lente a lieu plusieurs minutes après l'impulsion et l'ADN diffuse (librement ?) dans

le cytoplasme pour atteindre le noyau. Il n'y a pas transfert direct sous l'effet du champ mais nécessité de formation locale de ces complexes ADN/membrane.

## Description en termes de mécanismes moléculaires

C'est le défi actuel car ce point demeure le plus souvent spéculatif. Les analyses initiales utilisaient le modèle de la rupture diélectrique assimilant la membrane à un solide homogène. Rapidement, il a été tenu compte de l'organisation plurimoléculaire de la bicouche lipidique pour aboutir au concept du pore toroïdal. Il y avait création d'un trou cylindrique rempli d'eau dans la bicouche. Son existence était validée énergétiquement par un équilibre entre tension de ligne du pore, tension membranaire et potentiel transmembranaire. Nous noterons qu'il supposait résulter de l'expansion de fluctuations thermiques de l'assemblage lipidique vers un pore dont les parois étaient les têtes polaires de phospholipides ayant basculé de 90°. Les contraintes résultantes dans le cœur hydrophobe des chaînes d'acides gras n'étaient pas prises en compte. Sous ces hypothèses, le travail de formation d'un tel pore de rayon  $r$  s'exprime comme [20] :

$$\Delta F = 2\pi r\gamma - \pi r^2\Gamma - \pi r^2 C_m(\epsilon_w/\epsilon_m - 1)\Delta\psi_m^2/2 \quad (9)$$

où  $\Delta F$  est l'énergie libre,  $\gamma$  la tension de ligne,  $\Gamma$  la tension membranaire,  $C_m$  la capacité spécifique de la bicouche,  $\epsilon_w$  et  $\epsilon_m$  les constantes diélectriques de l'eau et de la bicouche. Ce modèle considère la bicouche comme un assemblage rigide dont les propriétés n'évoluent pas lors de la contrainte électrique. Il apparaît donc loin du phénomène observé. De plus, il suppose un assemblage purement lipidique alors que les contributions protéiques ne peuvent être ignorées dans le cas cellulaire. Il suppose une dépendance quadratique vis-à-vis du potentiel transmembranaire induit, ce qui est en contradiction avec l'observation de défauts statistiquement homogènes dans une partie définie de la surface membranaire. Cette description purement énergétique ne traduit pas l'asymétrie des pores résultant sans doute du caractère vectoriel du champ électrique. Enfin, la taille de ces « pores » est de l'ordre d'un phospholipide, ce qui sème le doute sur les sens physiques des termes tension de ligne et tension membranaire.

La théorie du pore présentait l'avantage d'expliquer de manière directe le transfert transmembranaire (un trou assure la communication). La limite est que les molécules observées diffusant à travers la membrane étaient plus grosses que la limite stérique de « l'électropore ». La question ouverte est donc d'envisager d'autres mécanismes pour le transfert. Il convient de noter que des assemblages lipidiques permettent de tels transferts à leur température de transition. Cela résulterait de défauts d'assemblage et conduit à envisager que de tels processus pourraient être présents lors de l'électropéabilisation. Les simulations de dynamique moléculaire font en effet jouer un rôle critique à l'eau, qui serait « injectée » dans l'édifice membranaire par le champ externe agissant sur les dipôles de l'interface ou des molécules d'eau elles-mêmes. Cela conduit à une réorganisation de l'assemblage lipidique et des interactions protéines/lipide.

Il demeure crucial de comprendre les mécanismes mis en jeu. C'est un défi à la physico-chimie. Cependant, les progrès de la modélisation moléculaire, et en particulier de la simulation par blocs (« coarse grain »), devraient nous

proposer de nouvelles visions des perturbations induites au sein de l'assemblage dynamique multimoléculaire que représente une membrane biologique [50].

## Conclusion

Le processus d'électropéabilisation présente à la fois un potentiel d'applications très large en sciences du vivant et un niveau de compréhension théorique encore insuffisant. Le premier point est largement illustré par les contributions de mes collègues dans ce numéro. L'analyse des mécanismes mis en jeu demeure par contre un domaine à développer. Il repose sur une meilleure approche des paramètres structurants des édifices membranaires. Un point essentiel est qu'une membrane au sein d'une cellule n'est pas une simple bicouche lipidique, mais un assemblage protéolipidique dans un système thermodynamique ouvert. L'électropéabilisation devrait donc rester un domaine d'intérêt pour l'élaboration de nouveaux concepts dans la physico-chimie d'assemblages plurimoléculaires « complexes ».

## Remerciements

Ce travail a bénéficié du soutien de l'Association de recherche sur le cancer, de la Ligue contre le cancer de Midi-Pyrénées, de la Région Midi-Pyrénées, de l'Association française contre les myopathies, du PICS Slovénie CNRS et du projet européen Cliniporator. Il est le fruit de discussions avec mes collègues à l'IPBS CNRS.

## Notes et références

- [1] La lyse désigne la destruction de l'intégrité physique de la membrane plasmique de cellules eucaryotes ou bactéries par l'action d'un agent physique, chimique ou biologique, et menant à la mort de la cellule (source : Wikipédia).
- [2] L'endocytose (ou internalisation) a lieu quand une partie de la membrane plasmique entoure complètement une particule mineure, sans gros volume, et la fait pénétrer vers l'intérieur d'une cellule (source : Wikipédia).
- [3] La *macropinocytose* est un type d'endocytose non spécifique pour le transport de gouttelettes d'environ 1  $\mu\text{m}$  de diamètre (source : Wikipédia).
- [1] Neumann E., Sowers A.E., Jordan C.A., *Electroporation and Electrofusion in Cell Biology*, Plenum, 1989.
- [2] Chang D.C., Chassy B.M., Saunders J.A., Sowers A.E., *Guide to Electroporation and Electrofusion*, Academic Press, San Diego, 1992.
- [3] Zimmermann U., Electric field mediated fusion and related electrical phenomena, *Biochim. Biophys. Acta*, 1982, 694, p. 227.
- [4] Belehradek M., Domenge C., Luboinski B., Orłowski S., Belehradek J., Mir L.M., Electrochemotherapy, a new antitumor treatment; First clinical phase I-II trial, *Cancer*, 1993, 72, p. 3694.
- [5] Sixou S., Teissié J., Specific electroporation of leucocytes in a blood sample and application to large volumes of cells, *Biochim. Biophys. Acta*, 1990, 1028, p. 154.
- [6] Wolf H., Rols M.P., Neumann E., Teissié J., Control by pulse parameters of electric field mediated gene transfer in mammalian cells, *Biophys. J.*, 1994, 66, p. 524.
- [7] Zeira M., Tozi P.F., Moumeine Y., Lazarte J., Sneed L., Volsky D.J., Nicolau C., Full length CD4 electroinserted in the red blood cell membrane as a long-lived inhibitor of HIV infection, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 1991, 88, p. 4409.
- [8] Gothelf A., Mir L.M., Gehl J., Electrochemotherapy: results of cancer treatment using enhanced delivery of bleomycin by electroporation, *Cancer Treat Rev.*, 2003, 29, p. 371.
- [9] Teissié J., Eynard N., Vernhes M.C., Benichou A., Ganeva V., Galutzov B., Cabanes P.A., Recent biotechnological developments of electroporation. A prospective review, *Bioelectrochemistry*, 2002, 55, p. 107.
- [10] Lojewska Z., Farkas D., Ehrenberg B., Loew L.M., Analysis of the effect and membrane conductance on the amplitude and kinetics of membrane potentials induced by externally applied electric fields, *Biophys. J.*, 1989, 56, p. 121.
- [11] Gross D., Loew L.M., Webb W.W., Optical imaging of cell membrane potential changes induced by applied electric fields, *Biophys. J.*, 1986, 51, p. 339.
- [12] Bernhard J., Pauly H., On the generation of potential difference across the membranes of ellipsoidal cells in an electric field, *Biophysik*, 1973, 10, p. 89.

- [13] Kotnik T., Miklavcic D., Analytical description of transmembrane voltage induced by electric fields on spheroidal cells, *Biophys. J.*, **2000**, *79*, p. 670.
- [14] Harbich W., Helfrich W., Alignment and opening of giant lecithin vesicles by electric fields, *Z. Naturforsch.*, **1979**, *34a*, p. 1063.
- [15] Hyuga H., Kinoshita K., Wakabayashi N., Deformation of vesicles under the influence of strong electric fields II, *Jap. J. Appl. Phys.*, **1991**, *30*, p. 1333.
- [16] Sukhorukov V.L., Mussauer H., Zimmermann U., The effect of electrical deformation forces on the electroporation of erythrocyte membranes in low- and high-conductivity media, *J. Membr. Biol.*, **1998**, *163*, p. 235.
- [17] Muller K.J., Sukhorukov V.L., Zimmermann U., Reversible electroporation of mammalian cells by high-intensity, ultra-short pulses of submicrosecond duration, *J. Membr. Biol.*, **2001**, *184*, p. 161.
- [18] Kinoshita Jr K., Tsong T.Y., Hemolysis of human erythrocytes by transient electric field, *Proc. Natl Acad. Sci. USA*, **1977**, *74*, p. 1923.
- [19] Golzio M., Mora M.P., Raynaud C., Delteil C., Teissié J., Rols M.P., Control by osmotic pressure of voltage-induced permeabilization and gene transfer in mammalian cells, *Biophys. J.*, **1998**, *74*, p. 3015.
- [20] Abidor I.G., Arakelyan V.B., Chernomordik L.V., Chizmadzhev Y.U., Pastushenko V.F., Tarasevich M.R., Electric breakdown of bilayer lipid membranes. I: The main experimental facts and their qualitative discussion, *Bioelectrochem. Bioenerg.*, **1979**, *6*, p. 37.
- [21] Teissié J., Tsong T.Y., Electric field induced transient pores in phospholipid bilayer vesicles, *Biochemistry*, **1981**, *20*, p. 1548.
- [22] Raffy S., Teissié J., Insertion of glycophorin A, a transmembrane protein, in lipid bilayers can be mediated by electroporation, *Eur. J. Biochem.*, **1995**, *230*, p. 722.
- [23] Needham D., Hochmuth R.M., Electromechanical permeabilization of lipid vesicles, *Biophys. J.*, **1989**, *55*, p. 1001.
- [24] Asgharian N., Schelly Z.A., Electric field-induced transient birefringence and light scattering of synthetic liposomes, *Biochim. Biophys. Acta*, **1999**, *1418*, p. 295.
- [25] Kinoshita Jr K., Tsong T.Y., Voltage-induced conductance in human erythrocyte membranes, *Biochim. Biophys. Acta*, **1979**, *55*, p. 479.
- [26] Hibino M., Shigemori M., Itoh H., Nagayama K., Kinoshita Jr K., Membrane conductance of an electroporated cell analyzed by submicrosecond imaging of transmembrane potential, *Biophys. J.*, **1991**, *59*, p. 209.
- [27] Gabriel B., Teissié J., Time courses of mammalian cell electroporation observed by millisecond imaging of membrane property changes during the pulse, *Biophys. J.*, **1999**, *76*, p. 2158.
- [28] Hibino M., Itoh H., Kinoshita Jr K., Time courses of cell electroporation as revealed by submicrosecond imaging of transmembrane potential, *Biophys. J.*, **1993**, *64*, p. 1789.
- [29] Gabriel B., Teissié J., Direct observation in the millisecond time range of fluorescent molecule asymmetrical interaction with the electroporated cell membrane, *Biophys. J.*, **1997**, *73*, p. 2630.
- [30] Djuzenova C.S., Zimmermann U., Frank H., Sukhorukov V.L., Richter E., Fuhr G., Effect of medium conductivity and composition on the uptake of propidium iodide into electroporated myeloma cells, *Biochim. Biophys. Acta*, **1996**, *1284*, p. 143.
- [31] Tekle E., Astumian R.D., Chock P.B., Electro-permeabilization of cell membranes: effect of the resting membrane potential, *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, **1990**, *172*, p. 282.
- [32] Rols M.P., Teissié J., Electroporation of mammalian cells. Quantitative analysis of the phenomenon, *Biophys. J.*, **1990**, *58*, p. 1089.
- [33] Neumann E., Toensing K., Kakorin S., Budde P., Frey J., Mechanism of electroporative dye uptake by mouse B cells, *Biophys. J.*, **1998**, *74*, p. 98.
- [34] Puc M., Kotnik T., Mir L.M., Miklavcic D., Quantitative model of small molecules uptake after *in vitro* cell electroporation, *Bioelectrochemistry*, **2003**, *60*, p. 1.
- [35] Freeman S.A., Wang M.A., Weaver J.C., Theory of electroporation of planar bilayer membranes: predictions of the aqueous area, change in capacitance, and pore-pore separation, *Biophys. J.*, **1994**, *67*, p. 42.
- [36] Rols M.P., Teissié J., Experimental evidence for the involvement of the cytoskeleton in mammalian cell electroporation, *Biochim. Biophys. Acta*, **1992**, *1111*, p. 45.
- [37] Lopez A., Rols M.P., Teissié J., 31P NMR analysis of membrane phospholipid organization in viable, reversibly electroporated Chinese hamster ovary cells, *Biochemistry*, **1988**, *27*, p. 1222.
- [38] Rols M.P., Delteil C., Golzio M., Teissié J., Control by ATP and ADP of voltage-induced mammalian-cell-membrane permeabilization, gene transfer and resulting expression, *Eur. J. Biochem.*, **1998**, *254*, p. 382.
- [39] Teissié J., Rols M.P., Manipulation of cell cytoskeleton affects the lifetime of cell membrane electroporation, *Ann. NY Acad. Sci.*, **1994**, *720*, p. 98.
- [40] Huynh C., Roth D., Ward D.M., Kaplan J., Andrews N.W., Defective lysosomal exocytosis and plasma membrane repair in Chediak-Higashi/beige cells, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **2004**, *101*, p. 16795.
- [41] Rosenheck K., Evaluation of the electrostatic field strength at the site of exocytosis in adrenal chromaffin cells, *Biophys. J.*, **1998**, *75*, p. 1237.
- [42] Ramos C., Bonato D., Winterhalter M., Stegmann T., Teissié J., Spontaneous lipid vesicle fusion with electroporated cells, *FEBS Lett.*, **2002**, *518*, p. 135.
- [43] Gabriel B., Teissié J., Spatial compartmentation and time resolution of photooxidation of a cell membrane probe in electroporated Chinese hamster ovary cells, *Eur. J. Biochem.*, **1995**, *228*, p. 710.
- [44] Gabriel B., Teissié J., Control by electrical parameters of short and long-term cell death associated to chinese hamster ovary cell electroporation, *Biochim. Biophys. Acta*, **1995**, *1266*, p. 171.
- [45] Dressler V., Schwister K., Haest C.W., Deuticke B., Dielectric breakdown of the erythrocyte membrane enhances transbilayer mobility of phospholipids, *Biochim. Biophys. Acta*, **1983**, *732*, p. 304.
- [46] Rols M.P., Femenia P., Teissié J., Long-lived macropinocytosis takes place in electroporated mammalian cells, *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, **1995**, *208*, p. 26.
- [47] Glogauer M., Lee W., McCulloch C.A., Induced endocytosis in human fibroblasts by electrical fields, *Exp. Cell Res.*, **1993**, *208*, p. 232.
- [48] Koronkiewicz S., Kalinowski S., Bryl K., Programmable chronopotentiometry as a tool for the study of electroporation and resealing of pores in bilayer lipid membranes, *Biochim. Biophys. Acta*, **2002**, *1561*, p. 222.
- [49] Golzio M., Teissié J., Rols M.P., Direct visualization at the single-cell level of electrically mediated gene delivery, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **2002**, *99*(3), p. 1292.
- [50] Tieleman D.P., Leontiadou H., Mark A.E., Marrink S.J., Simulation of pore formation in lipid bilayers by mechanical stress and electric fields, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, p. 6382.

# IJ Cambria Scientific Ltd



Leaders in electrochemical instrumentation:

Potentiostats/bipotentiostats

Galvanostats

EQCM

Multichannel Potentiostats

SECM

ECDs

and a very large range of accessories

More info at:

[www.ijcambria.com](http://www.ijcambria.com)

Contact:

IJ Cambria Scientific Ltd, 11  
Gwscwm Road, Burry Port,  
Carms, SA16 OBS, UK

Phone: 01554 835050

Fax: 01554 835060



**Justin Teissié**

est directeur de recherche CNRS à l'Institut de pharmacologie et de biologie structurale (IPBS), Narbonne\*, où il dirige le département « Biologie structurale-Biophysique ».

\* IPBS, UMR 5089 CNRS UPS, 205 route de Narbonne, 31077 Toulouse.  
Courriel : justin.teissie@ipbs.fr

# Ionophorèse et électroporation

## Administration cutanée de médicaments et d'ADN

Véronique Préat, Gaëlle Vandermeulen, Liévin Daugimont et Valentine Wascotte

**Résumé** La peau est une cible intéressante pour l'administration de médicaments et d'ADN qui cependant reste limitée par la faible perméabilité du *stratum corneum*. L'ionophorèse et l'électroporation ont été largement étudiées afin d'obtenir une administration transdermique. Dans les deux cas, le passage de courant perturbe la perméabilité de la peau et même la perméabilité cellulaire dans le cas précis de l'électroporation. Ces deux techniques permettent d'élargir le spectre des substances administrables de manière transcutanée. Quelques exemples d'applications sont détaillés dans cet article.

**Mots-clés** **Électroporation, ionophorèse, administration cutanée, ADN, médicaments.**

**Abstract** **Cutaneous drug and DNA delivery by iontophoresis and electroporation**  
The skin is an interesting target for the administration of drugs and DNA but the delivery remains limited by the low permeability of the *stratum corneum*. Iontophoresis and electroporation have been extensively studied in order to overcome the skin barrier. In both cases, the current passage disturbs the permeability of the skin and the cellular permeability in the particular case of electroporation. These two techniques allow widening the spectrum of transcutaneously administrable compounds. Several examples of applications are detailed in this paper.

**Keywords** **Electroporation, iontophoresis, cutaneous delivery, DNA, drug.**

### L'administration cutanée de médicaments et d'ADN

La peau est un site privilégié pour l'administration de médicaments et d'acides nucléiques dans le traitement topique ou systémique de diverses pathologies. En effet, la voie transdermique offre de nombreux avantages : elle est non invasive et facile d'accès, n'est pas influencée par les repas ou l'environnement gastro-intestinal et n'est pas soumise à l'effet de premier passage hépatique.

Cependant, la pénétration à travers la peau est limitée par la faible perméabilité du *stratum corneum*. L'administration transdermique de médicaments est donc restreinte aux molécules présentant une balance hydro/lipophile adéquate, de faible taille, non chargées et actives à faibles doses [1-2].

De nombreuses stratégies ont été développées afin d'étendre le spectre des molécules traversant la barrière de la peau. Parmi celles-ci, des méthodes dites mécaniques (micro-aiguilles...), chimiques (promoteurs d'absorption...) ou physiques (ionophorèse, électroporation, sonoporation...) ont été étudiées, seules ou en combinaisons. En ce qui concerne l'administration d'ADN, l'utilisation de vecteurs viraux a également été testée. Si l'administration d'acides nucléiques dans la peau suscite un intérêt grandissant, elle représente néanmoins un réel challenge. En effet, l'ADN, de par ses propriétés physico-chimiques éloignées des critères définis plus haut, est peu enclin à traverser la barrière cutanée par diffusion passive.

### L'ionophorèse

#### Définition

L'ionophorèse est une technique non invasive qui permet d'augmenter le passage de molécules à travers la peau

grâce à l'application d'un faible courant électrique. Un système ionophorétique se compose de plusieurs éléments : la source de courant électrique, un premier réservoir qui contient le principe actif et une électrode de polarité identique à la molécule à administrer, et un second réservoir dans lequel la contre-électrode est placée, fermant le circuit électrique (*figure 1*). La densité de courant appliquée doit être inférieure à  $0,5 \text{ mA/cm}^2$  afin d'éviter une sensation douloureuse.

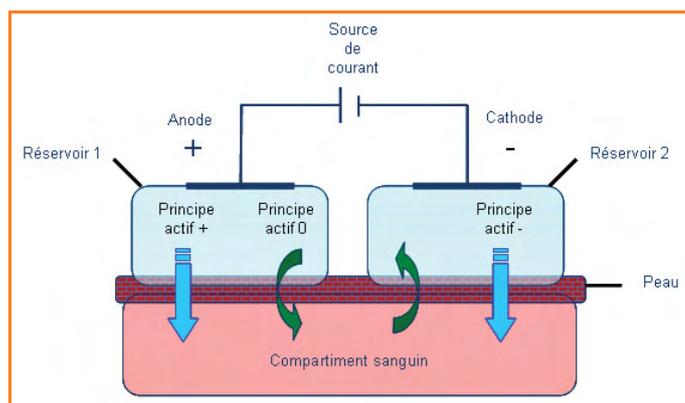


Figure 1 - Schéma de transport des molécules par ionophorèse.

### Mécanismes et intérêts de la technique

Deux mécanismes sont impliqués dans ce transport. L'électromigration (en bleu dans la *figure 1*) est le résultat de la répulsion ou l'attraction de charges qui existe entre les molécules et les électrodes de polarités identiques ou opposées. L'électro-osmose (en vert dans la *figure 1*) est la conséquence du flux de solvant qui est créé par la charge négative de la peau à pH physiologique. Les molécules sont

entraînées par ce flux de l'anode vers la cathode. L'électromigration agit sur les molécules chargées ou les ions alors que l'électro-osmose transporte principalement les molécules neutres et les macromolécules (figure 1). Ces mécanismes permettent d'étendre le transport transdermique à des composés hydrophiles de faible et de moyen poids moléculaire (< 5 000 Da).

Le transport par ionophorèse se fait principalement via les appendices de la peau (glandes sudoripares et follicules pilosébacés). Un passage intercellulaire a été également démontré et un passage intracellulaire n'est pas à exclure.

L'utilisation du courant pour promouvoir le passage des molécules est envisagée depuis plusieurs dizaines d'années. De nombreux principes actifs ont d'ailleurs déjà été associés à cette méthode d'administration originale pour l'obtention d'un effet local ou systémique. L'administration par ionophorèse représente néanmoins un challenge car il est souvent difficile d'atteindre des concentrations thérapeutiques.

L'ionophorèse est souvent proposée comme méthode alternative à une technique plus invasive ou pour augmenter la quantité délivrée par rapport à une technique d'administration transdermique existante. Elle produit au plus une faible sensation de picotement.

Le contrôle de la dose peut également être un facteur intéressant à exploiter dans certains cas, étant donné que la quantité délivrée dépend directement du courant appliqué. Dans ce cas, le remplacement de méthodes de diffusion passive est intéressant afin d'obtenir une délivrance à la demande.

### Exemples d'applications transdermiques

#### Analgésie rapide et locale par administration ionophorétique de lidocaïne

L'administration par ionophorèse de la lidocaïne en application topique constitue une alternative intéressante à l'application sous forme de crème (Emla<sup>®</sup>, Astra-Zeneca Pharmaceuticals). En effet, une application d'une durée de 30 minutes à 1 heure est nécessaire afin d'obtenir le degré d'anesthésie souhaité contre 7 à 15 minutes pour un effet équivalent par ionophorèse [3-5]. Le LidoSite<sup>TM</sup> Topical System, développé par Vysteris, a été approuvé par la FDA en 2004 (figure 2a). Il s'agit d'un système de délivrance de lidocaïne et d'épinéphrine par ionophorèse. L'appareil est de petite taille et facile à utiliser. Il est composé d'un système de délivrance de courant connecté à un patch à usage unique constitué d'un réservoir rond de 5 cm<sup>2</sup> contenant les principes actifs (anode) et d'un autre, de forme ovale, contenant des électrolytes (cathode) et destiné à fermer le circuit. Le courant administré est de 1,77 mA pendant une période de 10 minutes [4].

#### Administration à la demande de fentanyl par ionophorèse

Les patchs libérant des antidouleurs de type morphinique reposent sur la diffusion passive de la substance thérapeutique. Cette méthode comporte cependant les inconvénients d'un délai d'action, d'un effet de rémanence et d'une impossibilité d'ajuster la dose à la demande. Dès lors, le traitement de la douleur aiguë est difficilement compatible avec ce genre de techniques d'administration [6]. Ces dernières années ont été marquées par le développement de techniques analgésiques contrôlées par le patient lui-même.

La FDA a récemment approuvé un nouveau produit utilisant le système de délivrance transdermique par

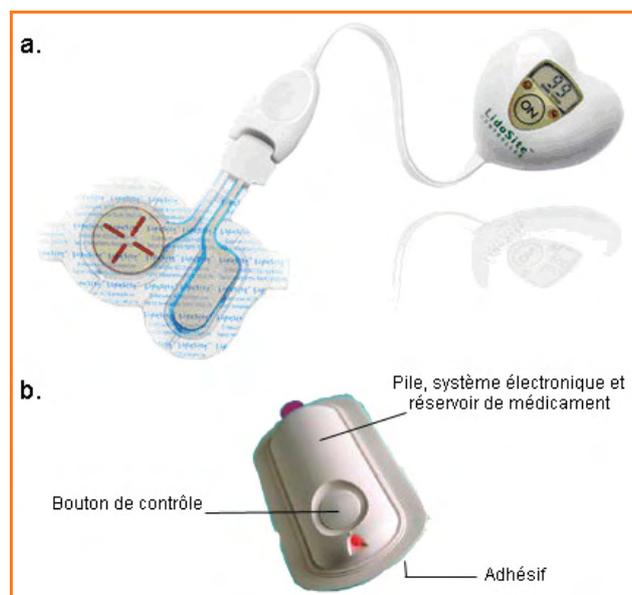


Figure 2 - Dispositifs d'administration topique et transdermique par ionophorèse.

a : Vysteris ([www.vysteris.com](http://www.vysteris.com)) ; b : lonsys<sup>®</sup> ([www.alza.com/alza/etrans](http://www.alza.com/alza/etrans)).

ionophorèse développé par E-TRANS<sup>®</sup> pour l'administration de fentanyl (lonsys<sup>®</sup>) (figure 2b). Ce système permet de délivrer à la demande du patient et de manière complètement non invasive, une dose définie de l'analgésique opioïde. Il permet de délivrer plus de 80 doses de 40 µg de fentanyl à travers la peau. Chaque dose est délivrée pendant une période de 10 minutes par un courant de 0,17 mA. Le courant électrique, le plus souvent imperceptible pour le patient, transporte le fentanyl dans le système circulatoire, produisant un effet systémique.

Ce système combine donc les avantages d'une technique complètement non invasive et d'un traitement à la demande : réduction du risque d'infection, diminution de la charge du personnel hospitalier combinée à un traitement efficace et adapté au patient avec suppression de l'effet de rémanence [6].

### L'électroporation

#### Définition

L'électroporation est une méthode physique permettant l'administration de médicaments et de gènes grâce à l'utilisation de champs électriques d'intensités élevées (de l'ordre de 100 à 1 000 V/cm) et de faibles durées (< 1 seconde) créant une perméabilisation des membranes lipidiques. Le système est composé d'un générateur de courant qui alimente les électrodes. Il s'agit le plus souvent de deux électrodes plates entre lesquelles est placé le tissu cible.

Les champs électriques appliqués vont d'une part perturber transitoirement les membranes et augmenter ainsi la perméabilité cellulaire, et d'autre part, promouvoir l'électrophorèse de molécules chargées. Ces deux composantes permettent d'augmenter le passage membranaire de médicaments ou d'ADN dans la peau [7].

De nombreuses études *in vitro* démontrent que l'application des impulsions électriques augmente de plusieurs ordres de grandeur la pénétration percutanée de molécules, même pour des macromolécules hydrophiles. La modification des paramètres électriques et dans une moindre

mesure la formulation du réservoir permettent de contrôler la quantité de médicament délivrée. Les rares études *in vivo* indiquent que le temps de latence est très court.

La possibilité d'administrer de l'ADN par électroporation a été découverte dans les années 80. Neumann et ses collaborateurs ont démontré qu'il était possible de transférer de l'ADN linéaire ou circulaire *in vitro* à des cellules en suspension en utilisant des champs électriques de haut voltage [8]. Quelques années plus tard, cette technique se révélait également efficace *in vivo* [9]. Depuis, l'électroporation d'ADN a été utilisée pour la transfection de nombreux tissus : le muscle squelettique, les tumeurs, la peau, le foie... [10].

Les effets indésirables de l'électroporation sur la peau semblent négligeables. De légères perturbations de la structure des lipides et un érythème transitoire sont observés. Par contre, avec les électrodes actuelles, une contraction musculaire et une brève sensation sont ressenties par le patient [11].

### Exemples d'applications cutanées

#### Administration transdermique de médicaments

Si l'électroporation a initialement été développée pour l'administration transdermique de médicaments, les applications thérapeutiques potentielles sont actuellement limitées. Deux raisons peuvent l'expliquer : les systèmes actuels induisent une sensation et contraction qui freinent leur emploi pour des pathologies bénignes. De plus, le développement de méthodes plus « douces » comme l'iontophorèse ou plus récemment les micro-aiguilles ou microperforations ont fortement réduit l'intérêt de cette méthode pourtant particulièrement efficace *in vitro*.

#### L'électrochimiothérapie

Différentes approches de traitement du cancer basées sur l'électroporation d'agents cytotoxiques font actuellement l'objet de recherches intensives. Depuis les premières applications, la technique s'est développée pour devenir une approche validée cliniquement pour le traitement de tumeurs cutanées et sous-cutanées [12]. Le principe consiste à injecter localement divers agents chimiothérapeutiques hydrophiles et peu perméants avant d'appliquer l'électroporation pour favoriser leur pénétration cellulaire.

Au-delà de la seule électroperméabilisation des cellules, la capacité de l'électroporation à potentialiser ces agents cytotoxiques provient également de la réduction temporaire du flux sanguin tumoral. Immédiatement après application des impulsions, le médicament se retrouve piégé dans le tissu tumoral pour plusieurs heures, lui laissant plus de temps pour agir.

Deux substances ont été retenues pour l'électrochimiothérapie en clinique : la bléomycine et le cisplatine. L'électroporation des cellules augmente de plusieurs milliers de fois la cytotoxicité de la bléomycine et de près de cent fois celle du cisplatine [13-14].

Des études *in vivo* ont été menées sur différents types de tumeurs animales. L'électrochimiothérapie s'est révélée efficace sur des fibrosarcomes, mélanomes et carcinomes chez la souris et le rat. L'agent chimiothérapeutique peut être injecté soit par voie intraveineuse soit intratumorale, et les impulsions électriques doivent être appliquées dans les minutes suivant l'injection [15].

Dans la plupart des études cliniques menées [16], les tumeurs traitées étaient des mélanomes. Il ressort que la

voie intratumorale donne un pourcentage de réponses complètes plus élevé que la voie intraveineuse. Des résultats similaires ont été obtenus avec d'autres types de tumeurs. Récemment le projet ESOPE, une étude prospective, non randomisée et multicentrique, a évalué la réponse au traitement en fonction du type de tumeur, de l'agent cytotoxique, de la voie d'administration et du type d'électrodes utilisées [17].

Actuellement, l'électrochimiothérapie constitue un traitement de seconde intention des tumeurs cutanées ou sous-cutanées après l'échec complet ou partiel des stratégies de traitement conventionnelles. Il s'agit principalement de métastases cutanées multiples de mélanomes qui, de par leur nombre ou leur localisation, ne peuvent être opérées.

Afin d'accroître le champ d'application de l'électrochimiothérapie, les recherches se poursuivent en vue, par exemple, de la combiner à la radiothérapie, ou de développer des électrodes endoluminales pour le traitement de tumeurs internes.

#### La vaccination intradermique par électroporation d'ADN

La peau est une cible séduisante pour l'administration d'antigène et l'immunisation [18]. Barrière physique mais également immunologique, elle contient de nombreuses cellules immunitaires et présente par conséquent un grand intérêt dans le cadre de la vaccination. Les cellules transfectées de la peau expriment à court terme l'antigène d'intérêt, ce qui peut mener à une réponse immune cellulaire (TH1) et/ou humorale (Th2) (figure 3).

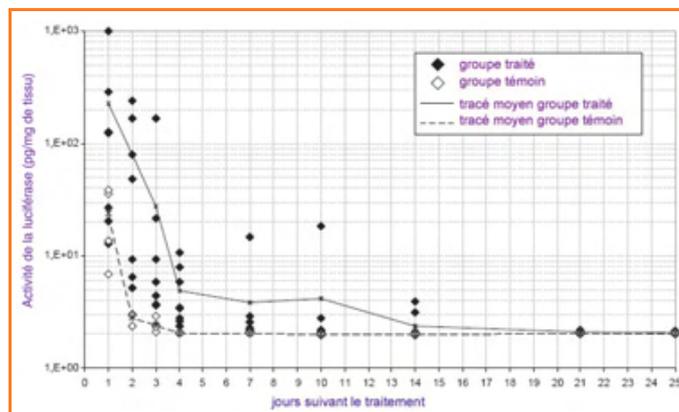


Figure 3 - Cinétique de l'expression de luciférase dans la peau après injection intradermique de 50 µg de pCMVluc avec et sans électrotransfert (700 V/cm, 100 µs ; 200 V/cm, 400 ms) [23].

En 1992, il a été démontré qu'une réponse immune contre l'hormone de croissance humaine pouvait être induite en introduisant dans la peau de souris le gène codant cette protéine [19]. La faisabilité de l'immunisation cutanée par ADN pour la production d'anticorps monoclonaux et pour la vaccination contre différents antigènes (influenza, hépatite B, VIH...) a ensuite été confirmée.

Après injection intradermique de l'ADN plasmidique, l'électroporation accroît de deux ordres de grandeur environ l'expression d'une protéine. De ce fait, elle permet d'obtenir des réponses immunes plus marquées contre la protéine codée.

Alors que l'immunisation par injection de protéine recombinante permet l'obtention d'une réponse orientée Th2, la

Tableau I - Synthèse et comparaison des deux modes d'administration.

	Ionophorèse	Électroporation
<b>Courant électrique</b>	Faible intensité minutes-heures	Impulsions de haut voltage µs-ms
<b>Mécanismes</b>	Électromigration Électro-osmose	Perméabilisation des bicouches lipidiques
<b>Organes cibles potentiels</b>	Principalement la peau	Potentiellement tous les organes
<b>Applications thérapeutiques principales</b>	Administration transdermique et topique de médicaments Monitoring non invasif	Électrochimiothérapie Administration de plasmides

prédominance d'IgG2a après immunisation par électroporation intradermique d'ADN suggère une réponse de type Th1 [20]. La localisation de l'antigène, intracellulaire après électroporation et extracellulaire après injection de la protéine dans le tissu, pourrait expliquer cette différence [21]. De plus, des résultats récents montrent que l'électroporation permet d'obtenir une réponse contre une protéine même faiblement immunogène. Des anticorps anti-luciférase sont mesurés après électrotransfert intradermique d'un plasmide codant cette protéine modèle, mais sont indétectables après injection intradermique seule [22]. Des études cliniques sont actuellement en cours pour le traitement, entre autres, des cancers de la prostate et des mélanomes.

## Conclusion

L'application de courants électriques est, et ce depuis plusieurs dizaines d'années, considérée comme un moyen intéressant pour l'administration cutanée de principes actifs. Deux techniques ont été détaillées ici : l'ionophorèse et l'électroporation.

Ces techniques se distinguent tout d'abord par l'intensité des courants appliqués. Dans le cas de l'ionophorèse, on utilise des courants de faibles intensités et très bien tolérés, qui permettent d'augmenter le passage de nombreuses molécules à travers la peau. Plusieurs dispositifs, comme le Lidosite® ou l'onsys®, sont d'ailleurs déjà commercialisés.

L'électroporation repose sur l'application de champs électriques d'intensités élevées mais de courtes durées. Elle permet au médicament d'atteindre le milieu intracellulaire par une perméabilisation transitoire des membranes.

De par ces caractéristiques, ces deux méthodes mènent à des applications totalement distinctes (tableau I).

## Références

- [1] Hadgraft J., Guy R.H., *Transdermal drug delivery*, Marcel Dekker, New York, 2003.
- [2] Naik A., Kalia Y.N., Guy R.H., Transdermal drug delivery; overcoming the skin's barrier function, *PSST*, 2000, 3, p. 318.
- [3] Ashburn M., Love G., Gaylord B., Gauthier M., Kessler K., Iontophoretic administration of 2% lidocaine HCl and 1:100,000 epinephrine in man, *The Clinical Journal of Pain*, 1997, 13, p. 1322.
- [4] Subramony J.A., Sharma A., Phipps J.B., Microprocessor controlled transdermal drug delivery, *Int. Journ. of Pharmaceutics*, 2006, 317, p. 1.
- [5] Wallace M.S., Ridgeway B., Jun E., Schulteis G., Rabussay D., Zhang L., Topical delivery of lidocaine in healthy volunteers by electroporation, electroincorporation, or iontophoresis: an evaluation of skin anesthesia, *Regional Anesthesia and Pain Medicine*, 2001, 26, p. 229.
- [6] Power I., Fentanyl HCl iontophoretic transdermal system (ITS): clinical application of iontophoretic technology in the management of acute postoperative pain, *Brit. Journ. of Anaesthesia*, 2007, 98, p. 4.
- [7] Denet A.R., Vanbever R., Prémat V., Skin electroporation for transdermal and topical delivery, *Advanced Drug Delivery Reviews*, 2004, 56, p. 659.
- [8] Neumann E., Schaefer-Ridder M., Wang Y., Hofschneider P.H., Gene transfer into mouse lymphoma cells by electroporation in high electric fields, *Eur. Molecular Biology Organization Journ.*, 1982, 1, p. 841.

- [9] Titomirov A.V., Sukharev S., Kistanova E., *In vivo* electroporation and stable transformation of skin cells of newborn mice by plasmid DNA, *Biochimica et Biophysica Acta*, 1991, 1088, p. 131.
- [10] Mir L.M., Moller P.H., Andre F., Gehl J., Electric pulse-mediated gene delivery to various animal tissues, *Advances in Genetics*, 2005, 54, p. 83.
- [11] Jadoul A., Bouwstra J., Prémat V., Effects of iontophoresis and electroporation on the stratum corneum. Review of the biophysical studies, *Advanced Drug Delivery Reviews*, 1999, 35, p. 89.
- [12] Mir L.M., Belehradek M., Domenge C., Orłowski S., Poddevin B., Belehradek J. Jr., Schwaab G., Luboinski B., Paoletti C., Electrochemotherapy, a new antitumor treatment: first clinical trial, *C.R. Acad. Sci., Série III*, 1991, 313, p. 613.
- [13] Sersa G., Cemazar M., Miklavcic D., Antitumor effectiveness of electrochemotherapy with cis-diamminedichloroplatinum(II) in mice, *Cancer Research*, 1995, 55, p. 3450.
- [14] Orłowski S., Belehradek J. Jr., Paoletti C., Mir L.M., Transient electropermeabilization of cells in culture. Increase of the cytotoxicity of anticancer drugs, *Biochem. Pharmacology*, 1988, 37, p. 4727.
- [15] Mir L.M., Bases and rationale of the electrochemotherapy, *Eur. Journ. of Cancer Supplements*, 2006, 4, p. 38.
- [16] Sersa G., Miklavcic D., Cemazar M., Rudolf Z., Pucihar G., Snoj M., Electrochemotherapy in treatment of tumours, *Eur. Journ. of Surgical Oncology*, 2008, 34(2), p. 232.
- [17] Marty M., Sersa G., Garbay J.R., Electrochemotherapy – An easy, highly effective and safe treatment of cutaneous and subcutaneous metastases: Results of ESOPe (European Standard Operating Procedures of Electrochemotherapy) study, *Eur. Journ. of Cancer Supplements*, 2007, 4, p. 3.
- [18] Babiuk S., Baca-Estrada M., Babiuk L.A., Ewen C., Foldvari M., Cutaneous vaccination: the skin as an immunologically active tissue and the challenge of antigen delivery, *Journ. of Controlled Release*, 2000, 66, p. 199.
- [19] Tang D.C., DeVit M., Johnston S.A., Genetic immunization is a simple method for eliciting an immune response, *Nature*, 1992, 356, p. 152.
- [20] Pedron-Mazoyer S., Plouet J., Hellaudais L., Teissie J., Golzio M., New anti angiogenesis developments through electro-immunization: optimization by in vivo optical imaging of intradermal electro gene transfer, *Biochimica et Biophysica Acta*, 2007, 1770, p. 137.
- [21] Morel P.A., Falkner D., Plowey J., Laregina A.T., Falo L.D., DNA immunisation: altering the cellular localisation of expressed protein and the immunisation route allows manipulation of the immune response, *Vaccine*, 2004, 22, p. 447.
- [22] Vandermeulen G., Staes E., Vanderhaeghen M.L., Bureau M.F., Scherman D., Prémat V., Optimisation of intradermal DNA electrotransfer for immunisation, *Journ. of Controlled Release*, 2007, 124, p. 81.
- [23] Pavsely N., Prémat V., DNA electrotransfer into the skin using a combination of one high- and one low-voltage pulse, *Journ. of Controlled Release*, 2005, 106, p. 407.



V. Prémat



G. Vandermeulen



V. Wascotte



L. Daugimont

Véronique Prémat (auteur correspondant) est professeur, Gaëlle Vandermeulen et Valentine Wascotte sont docteurs en sciences pharmaceutiques, et Liévin Daugimont est pharmacien doctorant, à l'Université catholique de Louvain, Unité de Pharmacie galénique\*.

\* Université Catholique de Louvain, Unité de Pharmacie galénique, Avenue Emmanuel Mounier, 73 UCL, 7320, B-1200 Bruxelles (Belgique).  
Courriels : veronique.preat@uclouvain.be, lievin.daugimont@uclouvain.be

# Électrochimie & Nanosciences et Matériaux

Coordinateur : Gérard Bidan

**A**u-delà d'un titre accrocheur, incluant le préfixe « nano » très en vogue, ces quelques lignes ont pour but d'expliquer le choix de cette thématique comme chapitre par le groupe Électrochimie de la SCF.

D'ailleurs, il faudrait plutôt inverser le titre : « le nano dans l'électrochimie », puisque les nanosciences n'existent pas en tant que discipline possédant un corpus de théories ; il s'agit plutôt d'un champ de recherche transversal où interviennent plusieurs disciplines déjà constituées : physique, chimie, science des matériaux, sciences des surfaces, électrochimie, biologie, informatique, etc. Les nanosciences se caractérisent donc par un ordre de grandeur spatiale et par l'existence de propriétés originales de la matière à cette échelle. De nombreuses disciplines font, comme M. Jourdain de la prose, du « nano » depuis longtemps, et comme le rappelle Christian Amatore dans son introduction, l'interface électrochimique est intrinsèquement « nano ». L'accent mis sur le nano signifie alors que le chercheur force son objet de recherche vers cette taille « by design ». Quel est donc le dessein de l'électrochimiste pour travailler à cette échelle, et depuis quand le fait-il si volontairement ?

Le dépôt d'adatoms<sup>(1)</sup>, la compréhension des facteurs qui gouvernent la formation de monocouches, les mécanismes de croissance/dissolution et conduction aux interfaces électrochimiques ont vu leur importance renouvelée avec la fabrication de matériaux d'électrodes nanostructurés, les techniques sol-gel, l'utilisation de nanoparticules de tailles reproductibles, la mise en place d'outils expérimentaux nouveaux comme le SECM<sup>(2)</sup> et l'exploitation des théories fractales. Pour le chimiste moléculaire, l'échelle nano est un challenge de synthèse impliquant sur au moins une dimension une dizaine de liaisons atomiques comme les rotors des machines moléculaires. Le polymériste des systèmes conjugués doit limiter la polymérisation vers des oligomères de longueurs monodisperses présentant une électrochimie spécifique. En bioélectrochimie, la structuration nano de l'interface, échelle de la protéine, permet de mieux mimer les processus biologiques et d'améliorer, entre autres, la sensibilité des biocapteurs électrochimiques. En électronique, photonique et magnétisme, les méthodologies électrochimiques sont innovantes dans la fabrication de nano-espaces entre électrodes, dans la croissance de nanofils métalliques ou conjugués comme connexion (via) ou canal actif, et dans la fonctionnalisation et la caractérisation de nano-objets (molécules uniques ou auto-assemblées, nanotubes de carbone...) ou de dispositifs (mémoires moléculaires, transistors hybrides...).

De fait, le rôle pivot de l'électrochimie dans le développement actuel et futur de différentes branches des nanosciences apparaît au travers du nombre croissant de congrès et d'ateliers qui lui sont consacrés. En plus de la présentation de travaux de recherche en électrochimie dans des colloques internationaux à connotation nanosciences ou nanotechnologies, le couplage spécifique de l'électrochimie aux nanosciences et/ou aux nanotechnologies s'affirme. Citons le « 1<sup>st</sup> ECHEMS : Electrochemistry in Nanosciences » (Venise, 30 juin-3 juillet 2005), dont Philippe Hapiot était membre du comité scientifique ; le colloque « Électrochimie dans les Nanosciences » au CNAM (Paris, 31 mai-1<sup>er</sup> juin 2006), organisé par le groupe Électrochimie de la SCF ; l'atelier « Electrochemistry and Nanotechnology » (Grenoble, CEA/LETI, 24 décembre 2007), organisé par Valentina Ivanova. Suite au succès du premier colloque, le groupe Électrochimie de la SCF et la communauté des électrochimistes grenoblois ont organisé à Grenoble la deuxième édition de « Électrochimie dans les Nanosciences » (5-6 février 2008). Pour ce chapitre ont été principalement retenues les contributions associant les trois facettes électrochimie, matériaux et nanosciences ; elles ne reflètent qu'en partie les thématiques du premier colloque, en sont absentes les aspects « nanobio » et électronique moléculaire du second colloque. Cette difficulté à tout présenter ici est aussi le signe d'un domaine très riche et en expansion. Un troisième colloque « Électrochimie dans les Nanosciences » est prévu à Paris les 21-22 avril 2009<sup>(3)</sup>.

\* Gérard Bidan est directeur de recherche CEA et chargé de mission Chimie pour les nano et biosciences à l'Institut des Nanosciences et Cryogénie (INAC).  
Courriel : gerard.bidan@cea.fr

(1) *Adatome* : atome adsorbé sur un substrat. Les adatoms isolés sont susceptibles de se déplacer sur le substrat (diffusion), puis éventuellement de se regrouper pour former des agrégats.

(2) Microscopie électrochimique à balayage (de l'anglais « scanning electrochemical microscopy », SECM).

(3) [www.univ-paris-diderot.fr/elecnano](http://www.univ-paris-diderot.fr/elecnano)

# L'électrochimie et les nanosciences

Christian Amatore

La vision de tout un chacun sur l'électrochimie se cantonne généralement à la loi de Nernst sur laquelle nous avons sué pendant nos examens (sans d'ailleurs en comprendre toute la portée), et aux titrages redox ou acido-basiques que nos assistants de travaux pratiques concoctaient avec un malin plaisir. Pour enfoncer le clou, il me suffirait de rappeler les « excitants » problèmes où, mis en face d'une série de métaux et de solutions tout aussi équivoque qu'une liste à la Prévert, il fallait décider en son âme et conscience qui était l'anode et qui était la cathode lorsque cette « pile » improbable débitait... En somme, l'électrochimie dans le cursus des chimistes de ma génération présentait une telle vision à côté de sa réalité véridique que l'on en oublie même aujourd'hui que si nous pouvons utiliser la plupart de nos appareils portables, dont le fameux iPod® cher à notre Président de la République\*, c'est autant grâce aux électrochimistes qu'à nos collègues physiciens.

Le domaine du stockage de l'énergie dans nos sociétés hautement mobiles est un enjeu considérable tant à l'échelle de l'individu qu'à celui de nos sociétés elles-mêmes. Le réchauffement de la planète, la diminution des réserves de combustibles fossiles, la croissance de l'électronique embarquée, etc., sont autant de facteurs cruciaux qui réclament l'invention de technologies innovantes et fiables pour le stockage et la restitution de l'énergie sous des contraintes extrêmement variables.

Malgré cette diversité des fonctions et des applications dont la société espère beaucoup, le problème électrochimique réside dans l'interface électrochimique, ce domaine de quelques angströms d'épaisseur, au sein duquel va se réaliser l'interconversion entre le courant ionique qui traverse la solution et le courant électronique qui va circuler dans les électrodes. Tout le mystère de l'électrochimie réside là. C'est la dynamique de cet interface, en fait l'un des premiers objets des nanosciences, même si on ne le reconnaît pas généralement comme tel, qui commande le succès de cette conversion, qu'elle soit à visée chimique (par exemple en électrochimie moléculaire), analytique (afin de convertir la présence d'un composé cible en une information électrique), ou qu'elle concerne la conversion renversible d'un matériau en énergie électrique.

L'interface, c'est bien entendu une affaire de solution, mais c'est surtout une affaire de matériau, et plus particulièrement de surface de matériau. La plupart des exposés de ce chapitre se focalisent sur l'importance de la structure de ces surfaces en regard de la maîtrise et de la spécialisation de leurs activités électrochimiques.

L'article de Patrice Simon et de Jean-Marie Tarascon explique ainsi comment les nanomatériaux, c'est-à-dire les matériaux d'électrodes conçus comme une collection de nano-objets, chacun nanostructuré et nanotexturé, permettent de construire des électrodes macroscopiques dotées de propriétés exacerbées, tant pour la fabrication d'accumulateurs que de supercondensateurs, en induisant des mécanismes réactionnels entièrement nouveaux et qui commencent à être bien compris.

Bertrand Gauthier-Bernard examine les propriétés remarquables du silicium poreux dont la nanotexturation de surface le rend très réactif vis-à-vis des gaz. La

fonctionnalisation de cette interface infiniment poreuse par création de liaisons silicium-hydrure dont l'hydrolyse régénère du dihydrogène permet d'envisager à terme un véritable stockage fractal de l'hydrogène destiné aux piles à combustible.

Philippe Allongue et Jean Pinson examinent quant à eux la fonctionnalisation de surfaces de métaux, d'oxydes et de semi-conducteurs par l'ancrage covalent de molécules organiques, afin d'y constituer des couches minces fonctionnelles ayant aussi bien des applications en termes de réactivité qu'en termes de protection de surfaces ou même comme traitements destinés à la furtivité.

L'article de Philippe Hapiot sur la microscopie électrochimique à balayage (SECM, « scanning electrochemical microscopy ») décrit comment cette technique issue des concepts développés pour les ultramicroélectrodes et élaborée par Alan J. Bard – qui vient d'ailleurs de recevoir le prix Wolf pour cette invention – permet d'explorer la réactivité de la plupart des interfaces électrochimiques dans toute leur dimension méso-nano. Le succès extraordinaire de la SECM tient au fait qu'elle permet d'établir un véritable « dialogue moléculaire » entre la pointe électrochimique et le matériau exploré, dont l'intensité renseigne sur l'activité et les propriétés électrochimiques locales de l'objet étudié, qu'il soit métallique, non conducteur, solide ou liquide.

Enfin, Jean-Paul Collin et Jean-Pierre Sauvage décrivent plusieurs exemples de contrôle électrochimique de « machines moléculaires » fondées sur des caténanes et des rotaxanes, dont la commutation des sites redox induit une modification topologique dynamique à l'image de l'ATP-synthase. On se prend ainsi à rêver aux possibilités que pourraient offrir un adressage et une commande individuelle de telles nanomachines greffées sur des nanoélectrodes.

Bien d'autres applications, tant des nanosciences à l'électrochimie que de l'électrochimie aux nanosciences, sont explorées aujourd'hui aussi bien pour élaborer de nouveaux matériaux que pour tenter de percer les secrets dynamiques du vivant ou le trafic des petites molécules en milieu confiné. Certaines ont été débattues lors du colloque organisé par le groupe Électrochimie de la SCF mais n'ont pas pu trouver place dans ce chapitre. Néanmoins, nous espérons que les cinq contributions réunies ici donneront au lecteur une vision optimiste de ce qui est en train d'être élaboré aujourd'hui et contribueront à la perception de l'actualité électrochimique.

\* Je ne fais que me conformer ici au fait que notre Président de la République, Nicolas Sarkozy, a explicitement mentionné l'iPod® comme l'une des grandes applications de la science dans son discours prononcé à Orsay pour fêter notre collègue Albert Fert à l'occasion de son prix Nobel.



**Christian Amatore**

est directeur de recherche classe exceptionnelle à l'ENS\* et membre de l'Académie des sciences.

\* École Normale Supérieure, Département de Chimie, UMR CNRS 8640 « Pasteur », 24 rue Lhomond, 75231 Paris Cedex 05.  
Courriel : christian.amatore@ens.fr

# Stockage électrochimique de l'énergie

## L'apport des nanomatériaux

Patrice Simon et Jean-Marie Tarascon

- Résumé** De nombreuses années après celle de la microélectronique, le domaine du stockage électrochimique de l'énergie vit sa « nanomania », avec entre autres les matériaux nanoporeux, les électrodes nanotexturées/nano-structurées et les collecteurs de courant nano-architecturés. Au-delà de la composition et de la structure cristalline des matériaux d'électrodes, quels sont pour les accumulateurs et les supercondensateurs les bénéfices apportés par cette troisième composante qu'est la taille ? S'agit-il d'une révolution ? Quelles en seront les retombées pour le stockage électrochimique de l'énergie ? Ce sont ces différentes questions que cet article tente d'éclaircir.
- Mot-clés** **Énergie, nanomatériaux, interfaces, Li-ion, supercondensateurs.**
- Abstract** **The positive attributes of nanomaterials to the field of electrochemical energy storage**  
The field of energy electrochemical storage is presently living, many years after that of microelectronics, its "nanomania" with, among others, non porous materials, nanotextured/nanostructured electrodes and nano-architected current collectors. Beyond the composition and crystalline structure of electrode materials, what are the benefits that this third component, namely the size, could bring to batteries and supercondensators? Are we talking of a revolution? What are the effects on the energy electrochemical storage? This paper tries to give an answer to these different questions.
- Keywords** **Energy, nanomaterials, interfaces, Li-ion, electrochemical capacitors.**

Le réchauffement de la planète, les réserves limitées en combustibles fossiles et la pollution des villes (les transports sont responsables de 30 % des émissions de CO<sub>2</sub>) montrent, entre autres, combien il est important de se tourner vers une utilisation intensive et efficace des énergies renouvelables (ENR) et de trouver des solutions innovantes pour faciliter le passage progressif du véhicule thermique au véhicule électrique. L'intermittence des énergies renouvelables ainsi que la nécessité d'énergie embarquée sur les véhicules électriques afin d'assurer une autonomie satisfaisante font que le défi majeur des vingt prochaines années réside dans l'invention de nouvelles technologies pour le stockage de l'énergie, étape indispensable pour mieux gérer les ressources en énergie de notre planète.

Les matériaux d'électrodes constituent le cœur de tout dispositif électrochimique et ce sont d'eux que dépendent la quantité d'énergie stockée par le système et la puissance disponible. Quels que soient les systèmes actuels de stockage d'énergie (piles à combustible, batteries, supercondensateurs), ils sont tous **tributaires des caprices de la chimie** à ne pas fournir des matériaux d'électrodes performants sur demande. C'est ce manque de matériaux, associé aux difficultés engendrées par la maîtrise des interfaces, qui a freiné les avancées technologiques dans les secteurs de l'électronique portable, du transport électrique et autres. Ainsi, l'utilisation de piles à combustible dans les véhicules électriques est constamment repoussée de 10 à 15 ans, alors que plus de 150 ans de recherche ont déjà été investis dans une telle technologie. Plus de 100 ans se sont écoulés entre le record de vitesse à 109 km/h et d'autonomie de 80 km de la « Jamais Contentée » en 1899, et la

commercialisation des premiers véhicules électriques hybrides par la compagnie japonaise Toyota. Enfin, le premier appel téléphonique par l'intermédiaire d'un téléphone portable date de 1920 aux États-Unis. Force est donc de constater que les concepts de véhicule électrique et de téléphone portable ne sont pas des inventions du XX<sup>e</sup> siècle, comme les médias sembleraient le faire croire à nos générations d'adolescents, mais ont plus d'un siècle d'existence ; leur concrétisation n'ayant pu se réaliser en raison de l'absence de matériaux adéquats.

Dans ce contexte, on rappellera aussi que les batteries au plomb qui sont dans tous nos véhicules thermiques, ou nickel-cadmium (Ni-Cd) dont les applications, en raison de la toxicité du cadmium, se limitent aujourd'hui aux outils de puissance bas de gamme ou au domaine de l'aéronautique, reposent sur des couples électrochimiques brevetés respectivement en 1859 et 1899. La lenteur des avancées dans ce domaine a souvent été critiquée par la presse, avec des expressions dures, telles « *La recherche dans le domaine des batteries avance à la vitesse d'un glacier* » ou « *L'échelle de temps de la micro-électronique est beaucoup plus courte que celle des batteries où les performances restent toujours limitées par... LA CHIMIE.* » Nous soulignerons à notre décharge que, comme le montre la *figure 1*, la mise au point de nouveaux dispositifs de stockage électrochimiques d'énergie, quels qu'ils soient, est un problème à plusieurs entrées dont la complexité réside principalement dans 1) la formulation des électrodes qui comprennent la matière active, un liant et un conducteur électronique ; 2) le choix de la forme de l'électrolyte liquide, gel ou polymère ; mais surtout dans 3) la maîtrise des

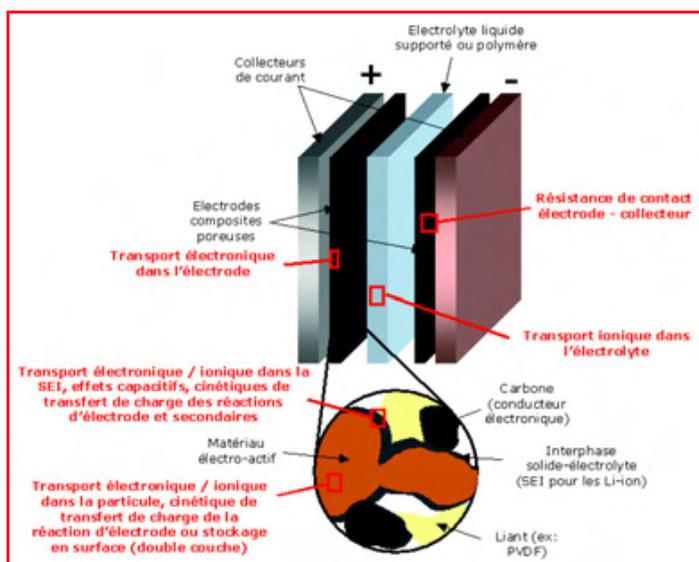


Figure 1 - Représentation schématique d'une cellule unitaire d'un générateur électrochimique.

interfaces macroscopiques/microscopiques qui sont les éléments clés de tout système électrochimique. De plus, de telles critiques font abstraction de l'émergence des technologies nickel-métal hydrure (Ni-MH), lithium-métal polymère (LMP), dans les années 1970-1980, et de la technologie lithium-ion (Li-ion) en 1990 [1]. Cette dernière technologie alimente aujourd'hui plus de 80 % de l'électronique portable et constitue la plus grande avancée électrochimique du siècle dernier.

Si l'on se réfère au domaine des batteries, aucune des technologies existantes ne satisfait entièrement toutes les applications possibles en termes de densité d'énergie, de puissance et de durée de vie, du portable au transport électrique. Même la technologie Li-ion, vieille de 25 ans et qui est considérée comme la technologie plomb-acide du XXI<sup>e</sup> siècle, n'arrive pas à répondre à ces demandes. Faudrait-il attendre encore des décennies pour y parvenir ? L'état des recherches actuelles décrites ici, avec notamment l'apport des nanomatériaux, nous permet d'entrevoir des avancées notables à plus court terme.

Les accumulateurs Li-ion actuels utilisent des matériaux d'électrodes fonctionnant suivant des processus classiques d'insertion/désinsertion d'ions. Parmi les lignes directrices qui prévalent pour la recherche du matériau d'insertion idéal, nous trouvons : 1) des conceptions électronique et ionique élevées, 2) la présence de sites vacants dans la structure cristalline, 3) un potentiel redox élevé, 4) une grande stabilité chimique, 5) une faible surface spécifique (i.e. une taille de grain notable) et enfin 6) un coût et une toxicité faibles. Ces lignes directrices limitent fortement le nombre de candidats qui sont trois actuellement :  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{LiCoO}_2$  et  $\text{LiNiO}_2$ . Le nombre de matériaux peut être enrichi en jouant sur le ternaire  $\text{Li}-(\text{Mn}_x\text{Ni}_y\text{Co}_z)\text{O}_2$ . On a ainsi abouti à la formulation gagnante  $\text{LiMn}_{0,33}\text{Ni}_{0,33}\text{Co}_{0,33}\text{O}_2$  du matériau d'aujourd'hui qui présente certains avantages aux niveaux sécurité et performance par rapport à ses parents non substitués. On notera cependant que pour tous ces oxydes, malgré les vrais efforts de recherche de ces dernières décennies, le nombre d'électrons disponibles, utiles, par métal 3d (i.e. par Co, Mn ou Ni) reste toujours inférieur à 1 [2]. C'est ainsi que les experts du domaine s'accordent à affirmer que cette technologie de batterie a atteint ses limites en termes de

densité d'énergie du fait des caractéristiques des réactions d'insertion mises en jeu aux électrodes et notamment de leur incapacité à accueillir réversiblement plus d'un  $e^-$  (i.e. 1  $\text{Li}^+$ ) par métal 3d. Bien conscients de cette limite intrinsèque à la technologie Li-ion, certains chimistes/électrochimistes décidèrent au début des années 2000 de s'éloigner des approches traditionnelles de la chimie d'intercalation et d'explorer de nouvelles pistes, dont l'utilisation de nanomatériaux. Ainsi des électrodes nanocomposites, nanostructurées, nano-architecturées, nanoporeuses ont vu le jour avec les résultats spectaculaires que l'on connaît aujourd'hui. Le domaine des supercondensateurs n'a pas été épargné par cette mouvance avec, notamment, l'obtention en 2006 de capacités exacerbées dans des carbones nanoporeux, contrairement aux croyances bien établies de ces vingt dernières années.

Face à une telle évolution, on peut cependant s'interroger. Depuis plusieurs années, les nanomatériaux suscitent un intérêt tout particulier en raison de leurs propriétés mécaniques, électriques, magnétiques et optiques non habituelles ; de plus, ils sont à l'origine des progrès spectaculaires que nous connaissons en microélectronique aujourd'hui. Pourquoi donc ont-ils pris tant de temps pour pénétrer le monde du stockage de l'énergie et plus spécifiquement celui des accumulateurs au lithium ? La raison en est simple et met en cause les réactions catalytiques se produisant aux interfaces matériaux d'électrode/électrolytes comme expliqué ci-après.

Gardons à l'esprit que les accumulateurs à ions Li capables de délivrer des tensions atteignant les 4 V, grâce à des couples d'électrodes positives et négatives harmonieusement choisies, fonctionnent avec des électrolytes non aqueux à base de sels de lithium dissous dans des solvants organiques, électrolytes dont le domaine de stabilité thermodynamique se situe entre 1 et 3,5 V par rapport au lithium métal,  $\text{Li}^0$ . En dehors de cette fenêtre de potentiels, ces électrolytes sont soumis à des réactions de dégradation catalysées par les matériaux d'électrodes oxydants, voire réducteurs. Ainsi, sur la base de cet aspect thermodynamique, les accumulateurs à ions Li ne devraient pas fonctionner, tout comme d'ailleurs l'accumulateur au plomb qui délivre une tension de 2 V dans un électrolyte dont le solvant, l'eau, a une tension de décomposition de 1,29 V. Pour notre bonheur, les cinétiques de ces réactions catalytiques sont lentes. Il est cependant bien connu que celles-ci deviennent exacerbées dès que l'on passe à l'échelle nanométrique en raison de l'augmentation de surface (e.g. des interfaces), raison pour laquelle les accumulateurs à ions Li actuels utilisent des matériaux d'insertion massifs de très faible surface spécifique ( $2 \text{ m}^2/\text{g}$ ). À première vue, il y a donc pour un matériau d'électrode compétition entre l'électrochimie redox, qui engendre des réactions redox de cœur, et la catalyse, qui engendre des réactions parasites de surface. Ces deux mondes, *a priori* opposés, peuvent cependant converger si on considère des nanomatériaux dont le potentiel redox correspond au domaine de stabilité des électrolytes ou, dans le cas contraire, si on maîtrise l'interface nanomatériau/électrolyte par l'utilisation de couches protectrices obtenues *via* des techniques d'enrobage physiques et chimiques. C'est par ces biais que les nanomatériaux apparaissent aujourd'hui dans les technologies à ions Li.

Les exemples montrant l'apport positif des matériaux nanométriques, nanostructurés et autres deviennent tellement nombreux que, plutôt que d'en faire une liste exhaustive, nous avons préféré n'en sélectionner que

quelques uns bien spécifiques dans le domaine des batteries ou des supercondensateurs pour illustrer nos propos. Plus spécifiquement, nous avons choisi de montrer comment le passage à l'échelle nanométrique, combiné ou non à des étapes d'enrobage et de nanostructuration, a permis 1) de transformer un composé d'insertion isolant  $\text{LiFePO}_4$  jadis délaissé en un matériau d'électrode fortement attractif, 2) de rendre possible la réalisation d'électrodes négatives à base d'éléments métalliques (Si) et reposant sur des réactions d'alliage et 3) de promouvoir de nouveaux mécanismes réactionnels. Par souci d'universalité des bienfaits du « nano » à tout dispositif électrochimique, nous étendrons nos exemples au domaine des supercondensateurs en considérant les récentes avancées dans les matériaux poreux avec les carbones dérivés de carbures (CDC). Finalement, pour raison de clarté et de cohérence, ces exemples relevant tous de l'électrochimie à l'échelle nanométrique seront traités individuellement avec un rappel de la problématique et du contexte.

## Les nanomatériaux pour le stockage de l'énergie

### De matériaux d'insertion délaissés... à des matériaux phares !

En 1997, J.B. Goodenough, C. Masquelier *et al.* montraient que des structures de type poly-anionique, construites à partir d'octaèdres  $\text{MO}_6$  et de tétraèdres  $(\text{XO}_4)_n^{n-}$  (X = Mo, W, S, P, As) reliés entre eux, pouvaient servir de structure d'accueil pour les ions lithium en raison de leur caractère de conducteurs mixtes [3]. C'est ainsi qu'un composé naturel,  $\text{LiFePO}_4$ , capable théoriquement d'insérer à 3,5 V vs  $\text{Li}^0$  un lithium par atome de fer (soit une capacité de 170 mAh/g), a été identifié. Cependant, les faibles conductivités électroniques ( $\sigma_e$ ) et ioniques ( $\sigma_i$ ) de ce minéral en rendaient l'utilisation difficile puisque, à température ambiante, on avait seulement accès à 40 % de sa capacité théorique.

On se devait donc d'améliorer la cinétique de cette électrode, c'est-à-dire améliorer les transferts d'électrons et d'ions. Ne pouvant jouer sur les conductivités qui sont des valeurs intrinsèques du matériau, on devait développer des stratégies visant à réduire les distances de parcours pour les ions et les électrons au sein de l'électrode. La première stratégie consistant en l'encapsulation des particules de  $\text{LiFePO}_4$  par une fine couche de carbone conducteur, selon un procédé polymère/pyrolyse combiné, fut l'œuvre de l'équipe de M. Armand [4] qui montrait que l'on pouvait ainsi récupérer à 70 °C toute la capacité théorique de ce matériau. Bien que l'enrobage par le carbone se soit révélé très bénéfique, il ne permet qu'une amélioration conséquente au niveau électronique alors que l'on sait bien que toute réaction redox repose sur le principe de la dualité ions/électrons.

Modifier la conductivité ionique d'un tel matériau n'étant pas possible par une approche chimique, tant la chimie de  $\text{LiFePO}_4$  est limitée, nous avons choisi de jouer sur la taille des particules afin de **réduire** le chemin de diffusion. C'est dans cet esprit que notre groupe a mis au point, sur la base de calculs thermodynamiques et d'équilibres en solution, une méthode de synthèse par *chimie douce* permettant de préparer des poudres de  $\text{LiFePO}_4$  homodisperses et de taille avoisinant les 140, voire même les 40 nm, comme on peut le

voir sur la *figure 2* [5]. Les performances de telles poudres, bien que ne contenant pas d'enrobage de carbone, se sont révélées excellentes tant au niveau capacité que puissance (*figure 2*). L'approche combinée enrobage de particules de  $\text{LiFePO}_4$  nanométriques par du carbone devient maintenant monnaie courante pour réduire à la fois le chemin de diffusion des électrons et des ions et permet de réaliser des électrodes composites  $\text{C-LiFePO}_4$  délivrant des puissances supérieures à celles des électrodes classiques de  $\text{LiCoO}_2$  et  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ .

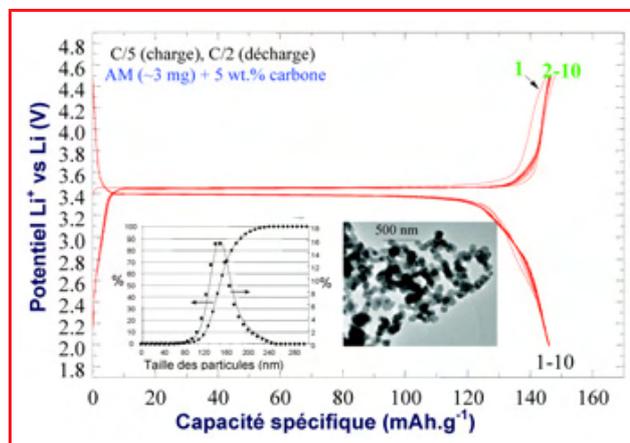


Figure 2 - Courbe de potentiel-composition pour des nanoparticules de 140 nm de  $\text{LiFePO}_4$  préparées par chimie douce (Courtoisie de C. Delacourt et C. Masquelier).

Le passage par l'échelle nanométrique a donc permis de transformer un matériau isolant en un matériau d'électrode très attractif suscitant aujourd'hui l'engouement du monde des fabricants de batteries en raison de son abondance et de son faible coût, critères très importants dans le contexte actuel de développement durable. Tout aussi importante fut la compréhension que, dans la quête de nouveaux matériaux d'électrodes, la taille des particules en plus de la composition et de la structure ajoutait une troisième dimension pour contourner les limitations intrinsèques de conduction ionique et électronique, ouvrant ainsi de nouvelles opportunités au niveau de la recherche de matériaux d'électrodes. Dès lors, toute une palette de matériaux d'électrodes isolants jadis délaissés ont été revisités, certains d'entre eux ( $\text{L}_2\text{VOSiO}_4$  [6],  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  [7]) montrant des activités électrochimiques attractives à l'échelle nanométrique en présence d'enrobage de carbone, bien que quasi absentes à l'échelle massive.

Tout aussi spectaculaires pour témoigner de l'apport du nanométrique sont la synthèse récente de nanoparticules de type  $\text{TiO}_2$  rutile par une méthode sol-gel et la démonstration de leur activité électrochimique avec des capacités réversibles de 200 mAh/g sur un grand nombre de cycles [8], défiant ainsi vingt ans de croyances erronées – à savoir l'existence d'une activité électrochimique pour la *seule* forme anatase de  $\text{TiO}_2$ . Dans le même registre, on soulignera la préparation, par le biais d'une synthèse hydrothermale, de nanotubes de  $\text{TiO}_2$  (B) capables de réagir réversiblement et rapidement vis-à-vis du lithium pour conduire également à des capacités avoisinant 200 mAh/g [9].

Grâce à la prise en compte de la taille comme variable additionnelle à la composition et à la structure du composé pour agir sur les propriétés électrochimiques d'un composé, une autre voie de recherche s'est ouverte et, actuellement, le nombre de composés présentant une activité intéressante vis-à-vis du lithium croît exponentiellement.

## Permettre l'utilisation d'électrodes à base de silicium, jadis délaissées

Pour montrer que les bienfaits de l'approche nanométrique ne sont pas seulement spécifiques aux matériaux d'électrodes positives comme celles précédemment traitées, notre second exemple portera sur des électrodes négatives à base d'éléments métalliques. Les matériaux de type graphite pouvant intercaler réversiblement jusqu'à un atome de lithium pour six atomes de carbone ( $\text{LiC}_6$ , e.g. 370 mAh/g) à un potentiel proche de 90 mV vs  $\text{Li}^0$  sont largement utilisés dans tous les accumulateurs Li-ion commercialisés aujourd'hui. Néanmoins, outre leur capacité modeste, le faible potentiel d'insertion du lithium dans le carbone par rapport au lithium métal entraîne un risque de dépôt de lithium métal sur le carbone lors de charges rapides de l'accumulateur, dépôt préjudiciable à la sécurité et à la durée de vie de celui-ci. La tendance actuelle est donc de trouver d'autres matériaux capables d'insérer autant, voire plus, d'ions lithium que le carbone, et ce à des potentiels sensiblement plus élevés. C'est dans cette ruée vers l'or que de nombreux groupes travaillent depuis plusieurs années sur les alliages intermétalliques, très attractifs d'un point de vue capacité, (jusqu'à 3 800 mAh/g pour le silicium), mais dont la très mauvaise réversibilité associée à une perte de percolation électrique (désintégration de l'alliage due à une augmentation de volume de 300 % lors de l'insertion de Li pour former la phase  $\text{Li}_{1,4}\text{Si}$ ) lors du cyclage empêche leur utilisation [10].

Pour pallier cette difficulté, l'approche nanomatériaux a été privilégiée en raison de l'aptitude de ces derniers à absorber les contraintes et, par là même, à jouer le rôle de « tampon » élastique pour maintenir l'intégrité électrique de l'électrode. Celle-ci fut associée à une approche enrobage afin de limiter la dégradation de l'électrolyte compte tenu de l'activité électrochimique du silicium vis-à-vis du lithium qui se situe à 0,2 V en dehors du domaine de stabilité des électrolytes utilisés. Pour ce faire, une approche pyrolyse des mélanges Si/polymères avec la mise au point d'un procédé consistant à disperser de la poudre de Si nanométrique (obtenue séparément par un procédé plasma) dans une solution de PVC solubilisé par de l'oxyde de propylène afin d'obtenir un gel a été retenue [11-13]. L'étalement de ce gel conduit à un feuillet qui est par la suite pyrolysé à 800 °C sous une atmosphère réductrice pour conduire à un composite Si/C présentant des propriétés électrochimiques très prometteuses (figure 3).

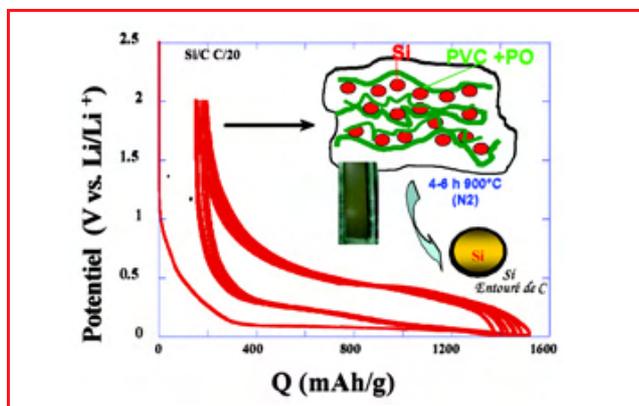


Figure 3 - Courbes potentiel vs composition pour des nanoparticules de silicium enrobées de carbone obtenues par pyrolyse de polymères sous atmosphère réductrice.

Bien que l'aspect nanométrique du silicium soit important, des études par spectroscopies Raman et perte d'énergie d'électrons (EELS) ont souligné que le rôle joué par l'interface Si/C n'est pas anodin. En effet, il a pu être montré par Raman (position et forme des pics) qu'outre son aspect encapsulant, l'enrobage de carbone (e.g. carapace autour des particules) générerait des contraintes de compression à la surface du silicium limitant ainsi sa décrépitation lors de l'insertion de lithium, tout en limitant le contact direct Si-électrolyte. Fort de ces observations, des stratégies nouvelles d'enrobage sont actuellement développées. Elles visent la formation *in situ* de nanoparticules de Si simultanément à des réactions de polymérisation, dans le but d'avoir des particules nanométriques homodispersées encapsulées dans une matrice carbone. Il va sans dire que certains de ces procédés ne sont pas spécifiques au silicium et ont été appliqués avec succès à d'autres composés,  $\text{Cu}_2\text{Sb}$  par exemple [14].

## Réactions de conversion

Le passage à l'échelle nano, combiné à une chimie d'enrobage/greffage d'interface, a permis d'utiliser des composés isolants  $\text{LiFePO}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{VOSiO}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  ou encore  $\text{LiFeBO}_3$  comme matériau d'électrode positive et d'entrevoir l'utilisation du silicium comme matériau d'électrode négative. Une autre prouesse des nanomatériaux, relevant plus d'un aspect énergétique lié aux énergies de surface, est leur aptitude à permettre de nouveaux chemins réactionnels, voire de promouvoir de nouveaux mécanismes réactionnels comme décrits ci-après.

Cœuvrant dans cette direction, c'est à la surprise générale que notre groupe montrait en 2000 que des oxydes simples  $\text{M}_x\text{O}_y$ , ne possédant pas les critères bien établis de l'électrochimie d'insertion/désinsertion (n'ayant pas une structure ouverte et comportant un métal ne pouvant s'allier avec le lithium), réagissaient de manière réversible vis-à-vis du lithium, permettant ainsi d'atteindre des capacités supérieures à 700 mAh/g sur près de cent cycles [15]. Ces résultats ont pu être expliqués d'après la réaction de conversion suivante :



Le produit final de cette réduction consiste en une distribution homogène de **nanoparticules de métal** – comme par exemple Co à partir de  $\text{CoO}_2$  – dans une matrice « plastique » de  $\text{Li}_2\text{O}$  (figure 4) [15]. C'est grâce à la formation de ces nanoparticules que la réaction est réversible, si bien qu'au cours de l'oxydation suivante, ces nanoparticules métalliques sont ré-oxydées pour former des nanoparticules d'oxydes, le processus complet se faisant avec conservation de la taille et de la morphologie des particules initiales.

Rapidement, en conjonction avec plusieurs groupes mondiaux, il a été montré que cette surprenante réactivité, contrairement à une croyance bien ancrée, n'est pas spécifique aux oxydes, mais peut également s'étendre aux sulfures, nitrures, phosphures et fluorures. Ainsi, toute une palette de matériaux électrochimiquement actifs vis-à-vis du lithium sur une gamme de potentiels s'étalant de 0,2 à 3,3 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}^0$  a pu être mise en évidence, avec des potentiels élevés pour les fluorures et faibles pour les phosphures, en raison des caractères ioniques et covalents prononcés des liaisons M-X respectives. Au contraire des réactions d'insertion classiques qui se limitent à  $1\text{e}^-$ , voire  $0,5\text{e}^-$  par atome de métal 3d si on veut rester dans des domaines

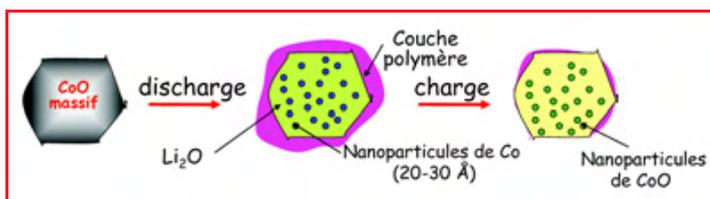


Figure 4 - Schématisation du mécanisme de conversion soulignant le passage du matériau massif au matériau nanométrique [15].

réversibles ( $\text{LiCoO}_2$ ), ces nouvelles réactions de conversion peuvent impliquer  $2e^-$  ( $\text{CoO}$ ),  $3e^-$  ( $\text{FeF}_3$ ) [16] et jusqu'à  $6e^-$  ( $\text{NiP}_2$ ) [17] par atome de métal 3d, ouvrant ainsi des opportunités considérables et permettant d'envisager la conception d'accumulateurs plus performants en termes de capacité, voire de densité d'énergie.

Cependant, tout nouveau concept a généralement ses limitations et en l'occurrence, les électrodes à conversion souffrent de problèmes de réversibilité mais surtout de problèmes de polarisation (e.g. différence de potentiel importante entre charge et décharge) faisant que leur rendement énergétique est inférieur à celui des électrodes à insertion. Pour lever ce verrou technologique lié à une mauvaise cinétique de l'électrode à conversion, et plus spécifiquement à la limitation de la réaction de transfert de charge combinée à une mauvaise conductivité électronique/ionique des oxydes binaires, plusieurs approches ont été envisagées. Elles ont pour stratégie commune de chercher à améliorer la percolation électronique/ionique au sein de l'électrode, en jouant soit sur la morphologie du matériau d'électrode (nanostructuration), soit sur l'interface matériau d'électrode/courant collecteur de courant.

## Électrodes et interfaces nanostructurées pour le stockage électrochimique de l'énergie

La maîtrise des interfaces dans les électrodes pour le stockage de l'énergie, au travers de la mise au point de propriétés spécifiques en termes de surface développée, de conductivité, de porosité contrôlée..., est aujourd'hui un axe de recherche important qui contribue à la mise au point des générateurs électrochimiques de dernière génération. Dans ce qui suit, nous allons présenter quelques exemples de nanostructuration des interfaces dans les électrodes réalisées sur deux types de systèmes : les accumulateurs Li-ion et les supercondensateurs. Ces exemples permettront d'une part de quantifier l'apport de ces nanostructures, mais surtout de valider une approche scientifique qui, par les résultats obtenus, mérite que l'on y porte une attention toute particulière.

### Nanostructuration des interfaces collecteur de courant/matière active

#### Électrodes autosupportées

Différentes approches ont été testées par nos compétiteurs, comme l'élaboration d'électrodes composites à partir de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , ou par nous-mêmes, comme la croissance de couches sur divers substrats et le traitement thermique de différents types de collecteurs de courant métalliques. Ainsi, lors du traitement thermique d'un acier inoxydable, la migration des cations permet d'obtenir une surface

nanostructurée couvrante d'oxyde mixte de chrome et de fer présentant des propriétés électrochimiques avec une bonne cyclabilité (plus de cent cycles) [18]. On notera par ailleurs que l'utilisation de ce type d'électrode d'acier, qui est une rupture technologique, ne demande pas de modification drastique des procédés de fabrication des batteries Li-ion. En plus d'améliorer la densité d'énergie, ce **type d'électrode négative, qui a évolué vers l'utilisation de tissus d'acier**, permet de supprimer un collecteur de courant en cuivre, le recours à des graphites spéciaux (MCMB : « meso carbon micro beads »), ainsi que l'utilisation de liants organiques et d'additifs conducteurs [17-18]. Forts de ces résultats, nous avons appliqué le même concept pour préparer des électrodes supportées à conversion en  $\text{NiP}_2$  : à partir de phosphore élémentaire, nous avons fait croître en tube scellé la phase  $\text{NiP}_2$  sur une mousse de nickel commerciale, mousse généralement utilisée comme support de l'électrode de nickel dans les accumulateurs Ni-Cd ou Ni-MH. En ajustant les conditions de la réaction (température et durée de chauffage), nous avons obtenu une électrode à conversion, exempte de liant et de carbone, présentant des performances électrochimiques en cyclage et en puissance nettement supérieures à celles d'électrodes obtenues par les procédés classiques.

#### Collecteurs de courant nano-architecturés

La nanostructuration des collecteurs de courant est une approche que notre groupe développe dans le cadre du Réseau d'excellence européen ALISTORE [19]. Ce réseau rassemble depuis 2004 seize laboratoires européens qui travaillent, entre autres, sur l'élaboration et l'utilisation de nanomatériaux dans les accumulateurs Li-ion. La figure 5a présente une vue en coupe d'une électrode plane avec le collecteur de courant recouvert d'un film de matière active, le tout définissant une interface continue entre les deux. Si nous supposons une électrode parfaitement plane, alors la surface de contact entre le film de matière active et le collecteur de courant est égale à la surface géométrique  $S_g$  de l'électrode. La figure 5b présente une géométrie d'électrode différente : le film de matière active, de même épaisseur que précédemment, est déposé sur un collecteur de courant nanostructuré, c'est-à-dire un collecteur de courant dont la surface développée  $S_{dev}$  est très supérieure à la surface géométrique  $S_g$ . La réalisation d'une telle électrode doit permettre, pour une même quantité de matière active déposée par unité de surface géométrique, d'améliorer la puissance puisque le film de matière active verra son épaisseur diminuée.

Cette approche, séduisante sur le papier, nécessite dans un premier temps d'élaborer des collecteurs de courant nanostructurés dont la surface est recouverte de motifs de type plots régulièrement espacés et ordonnés. Pour cela, des calculs ont permis de définir les ordres de grandeur des plots à synthétiser : une centaine de nm entre les plots et une



Figure 5 - Vue schématique en coupe d'une électrode plane (a) et d'une électrode nanostructurée (b) avec le collecteur de courant et la matière active.

hauteur de plot d'au minimum 1  $\mu\text{m}$  [18]. L'élaboration du collecteur de courant a été réalisée par une méthode dérivée de la synthèse dite « template », initialement publiée par le groupe de C.R. Martin [20]. Le cuivre a été choisi du fait de son utilisation comme collecteur de courant dans les électrodes négatives d'accumulateurs Li-ion. La méthode consiste à faire croître un dépôt électrochimique de cuivre dans les pores d'une membrane d'alumine placée entre une anode sacrificielle en cuivre et la cathode de cuivre qui constituera le collecteur de courant [21]. Une fois le dépôt réalisé par courants pulsés, la membrane d'alumine est dissoute et il ne reste au final que les plots de cuivre déposés directement sur une feuille de cuivre. La *figure 6a* présente une vue de la cellule électrochimique utilisée pour le dépôt de cuivre ; la *figure 6b* montre une vue en coupe des plots de cuivre déposés sur le collecteur de courant. Le diamètre des plots, qui sont le reflet de la taille des pores de la membrane d'alumine utilisée comme template, est ici d'une centaine de nanomètres.

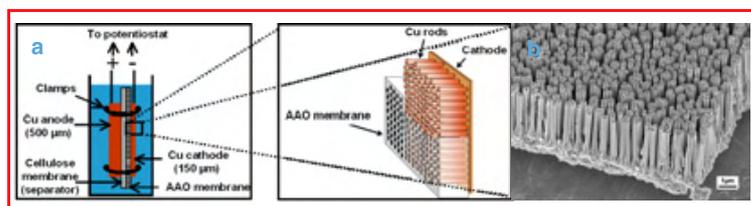


Figure 6 - a) Cellule d'électrolyse pour la réalisation du collecteur de courant en cuivre nanostructuré ; b) Collecteur de courant en cuivre nanostructuré après dissolution de la membrane d'alumine (d'après [21]).

La deuxième étape consiste à déposer un matériau actif vis-à-vis du lithium. Ce dépôt doit satisfaire deux critères essentiels pour permettre un fonctionnement optimum de l'interface :

- il doit être conforme, au sens premier du terme, c'est-à-dire qu'il doit recouvrir de façon continue et homogène le collecteur de courant nano-architecturé ;
- le contact entre le collecteur en cuivre et la matière active doit être le plus intime possible pour garantir une faible impédance.

Ces deux conditions, si elles restreignent *a priori* le choix des méthodes d'élaboration, sont en faveur des techniques de synthèses chimiques *in situ*. Parmi celles-ci, les synthèses par déplacement ou encore par réduction électrochimique sont des solutions qui peuvent, dans des conditions particulières d'utilisation, satisfaire aux deux critères énoncés ci-dessus.

L'oxyde de fer  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (magnétite) est un matériau peu onéreux, non toxique, qui peut réagir à l'état nanométrique avec le lithium suivant la réaction de conversion :



à un potentiel de 1,6 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}^0$ . La synthèse de magnétite peut être réalisée par réduction cathodique d'un chélate de Fe(III) en milieu alcalin suivant un protocole mis au point par le groupe de Switzer [22]. Cette méthode a été utilisée pour réaliser un dépôt de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  sur des collecteurs de courant nano-structurés [21, 23]. La *figure 7* présente le collecteur de courant après dépôt de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Le dépôt réalisé est homogène, continu et très adhérent à la surface du cuivre, ce qui laisse à penser que la modification de l'interface collecteur de courant/matière active a été réalisée avec succès.

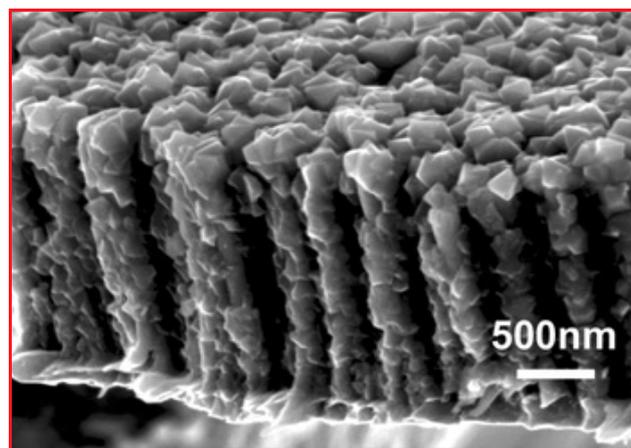


Figure 7 - Électrode obtenue par dépôt de matériau actif  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  sur un collecteur de courant nanostructuré en cuivre [21].

Ces électrodes nano-architecturées ont été testées par les méthodes classiques pour vérifier l'apport de la nanostructuration sur les performances électrochimiques, en assemblant des piles boutons Li // électrolyte // électrode nano- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , dans un mélange de carbonate d'éthylène et de diméthyl carbonate en proportion 1:1. La *figure 8* présente la variation de la capacité normalisée de la cellule en fonction du régime de décharge ( $1\text{C} = 1 \text{Li}^+$  échangé en 1 h) pour différents temps de dépôt de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , c'est-à-dire différentes épaisseurs de la couche de matériau actif. La caractéristique d'une électrode composite classique utilisant de la poudre de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  déposée sur collecteur plan de cuivre est donnée pour référence.

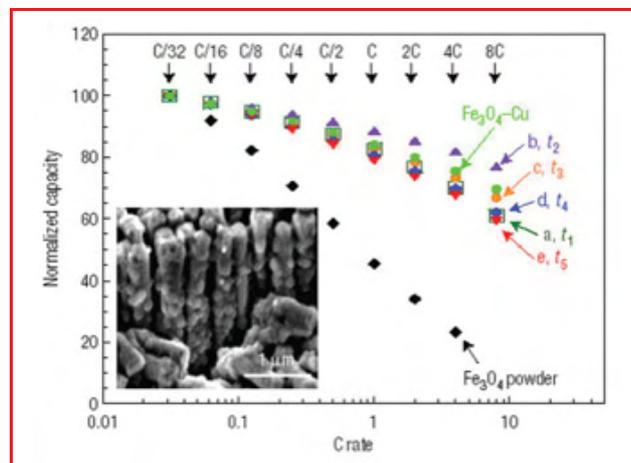


Figure 8 - Variation de la capacité disponible en fonction du régime de décharge (courbe de Peukert) pour les électrodes nanostructurées  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Cu de la *figure 7* (électrodes a à e obtenues pour différents temps de dépôt  $t_d$ ).

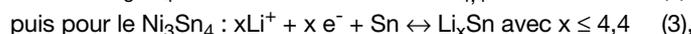
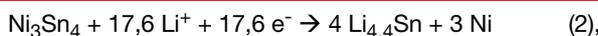
Les performances d'une électrode composite classique utilisant de la poudre de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  sur un collecteur de cuivre plan sont données pour comparaison (selon [21]).

Les résultats sont sans appel : alors que l'électrode plane à base de poudre voit sa capacité chuter de 80 % entre C/32 et 4C, la capacité des électrodes nano-architecturées chute de seulement 20 % dans le même temps. Ces dernières supportent par ailleurs des régimes de décharge de 8C et plus, alors que l'électrode plane ne fournit plus aucune énergie à ces régimes. Cet exemple est la parfaite

démonstration de l'intérêt de la nanostructuration de l'interface entre le collecteur de courant et la matière active. Comme il avait été pressenti, la fonctionnalisation de cette interface a réellement permis d'accroître de façon très significative les performances en puissance de ces électrodes par rapport à des électrodes planes, ce qui représente un gain conséquent.

Cette approche ne se limite évidemment pas à la seule utilisation de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Elle a été validée avec d'autres types de matériaux actifs, ce qui démontre que loin d'être un axe de recherche spécifique, ces travaux sur la nano-structuration des interfaces peuvent être développés de façon systématique en étendant leur application à d'autres composés.

Pour exemple, la figure 9 présente les résultats obtenus avec des électrodes à collecteurs nanostructurés recouverts de  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$  ou de Bi déposés par voie électrochimique [24-25]. Ces composés réagissent avec le lithium en formant respectivement des alliages de type  $\text{Li}_x\text{Sn}$  ou  $\text{Li}_x\text{Bi}$  pour le  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$  et le Bi selon les réactions :



Comme précédemment avec la magnétite, les courbes de capacité utile en fonction du régime obtenues avec ces électrodes architecturées montrent, en comparaison des électrodes planes, qu'il est possible d'atteindre des niveaux de puissance remarquablement élevés.

Avec la découverte de matériaux de plus en plus performants, l'interface reste aujourd'hui plus que jamais un des points clés qui gouvernent les performances des électrodes pour le stockage électrochimique de l'énergie. Les résultats présentés ci-dessus démontrent clairement l'intérêt que présente la nanostructuration des interfaces collecteur de courant/matière active dans ces électrodes, en termes d'amélioration de la densité de puissance. De plus, au-delà de toute considération prenant en compte l'amélioration des performances des systèmes de stockage, la réalisation d'électrodes nano-architecturées ouvre la voie à la conception de générateurs de petites dimensions (batteries 3D ou encore microbatteries) pour des applications en électronique et microélectronique, dans les systèmes stationnaires ou embarqués. Les potentialités offertes par les batteries 3D dans ces applications sont telles que ce concept est aujourd'hui à l'étude dans un grand nombre de

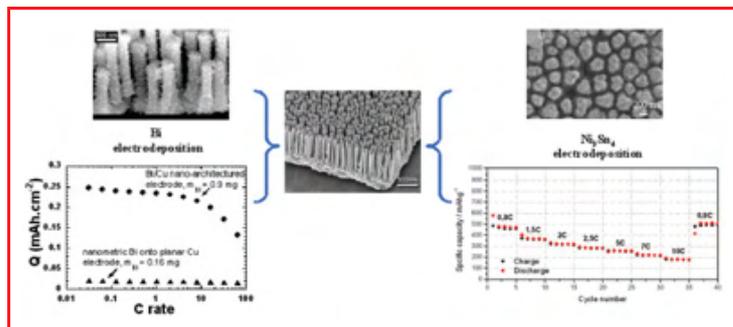


Figure 9 - Exemples de cyclages galvanostatiques d'électrodes nano-architecturées recouvertes de  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$  (droite) et Bi (gauche) déposés par voie électrochimique (selon [24-25]).

laboratoires de par le monde et il y a fort à parier que l'incorporation de nanomatériaux dans ces systèmes entraîne prochainement une rupture technologique dans ce domaine fortement concurrentiel.

### Nanostructuration des interfaces matière active/électrolyte

Dans une électrode de générateur électrochimique, une première étape, préalable au déroulement de toute réaction redox, est la charge de la double couche à l'interface matière active/électrolyte. Il convient donc d'essayer d'adapter la structure de cette interface en fonction par exemple de la nature du mécanisme de stockage de charge mis en jeu (capacitif ou faradique) et de la localisation de ce stockage (dans le volume de la matière active pour les accumulateurs ou en surface pour les capacités et pseudo-capacités). Fonctionnaliser cette interface dans le but d'optimiser le stockage des charges devient donc monnaie courante et nous en donnerons par la suite deux exemples relevant du domaine des accumulateurs et supercondensateurs.

### Application aux accumulateurs Li-ion : l'oxyde de chrome mésoporeux

La réactivité électrochimique exacerbée des aérogels d'oxydes de vanadium (6 Li par  $\text{V}_2\text{O}_5$  entre 3,5 et 1,5 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}^0$ ) rapportée par Smyrl *et al.* en 1995 [26], bien que très contradictoire, a eu le mérite de relancer des travaux sur l'élaboration d'électrodes mésoporeuses. Le bénéfice de telles électrodes est qu'elles peuvent être inondées totalement par l'électrolyte *via* ses pores internes, garantissant ainsi une grande surface en contact avec l'électrolyte, et donc un flux important de lithium à travers l'interface. La difficulté réside cependant dans leur élaboration qui peut d'ailleurs engendrer deux types de porosité, l'une intrinsèque aux particules du matériau étudié et l'autre dépendant de la façon dont les particules sont assemblées entre elles. Les voies de synthèse par chimie douce, outre quelques méthodes d'autocombustion, sont parmi les plus utilisées pour préparer des matériaux à large porosité mais très fragiles (e.g. aérogels). Il en résulte ainsi que cette porosité est fortement modifiée, voire perdue, lors de l'étape de mise en forme de l'électrode, d'où la nécessité de créer et contrôler la microporosité au niveau du grain. Ainsi, l'élaboration par approche « template » de matériaux d'électrodes, notamment oxydes binaires tels  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  à mésoporosité ordonnée, a été réussie récemment [27-28]. Cette élaboration implique l'utilisation d'une silice mésoporeuse, avec une structure de pore 3D comme KIT-6 ou SBA-15, comme moule de départ. Le protocole expérimental assez universel consiste tout d'abord à dissoudre un précurseur du métal 3d, dont on veut faire l'oxyde, dans de l'eau et à imprégner la solution obtenue dans les pores de la silice mésoporeuse. L'ensemble est alors chauffé pour favoriser la formation de l'oxyde dans les pores et finalement le moule de silice est dissous en milieu NaOH pour récupérer l'oxyde qui possède une matrice copiant la structure mésoporeuse de la silice de départ, comme le montrent par exemple les clichés en transmission électronique du composé  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  mésoporeux résultant d'une telle élaboration présentés en figure 10 [28].

Les pores sont ordonnés 3D avec un diamètre de 10 nm et une épaisseur de paroi de 10 nm. Ces électrodes mésoporeuses s'avèrent présenter des performances électrochimiques, en termes de puissance et de tenue en

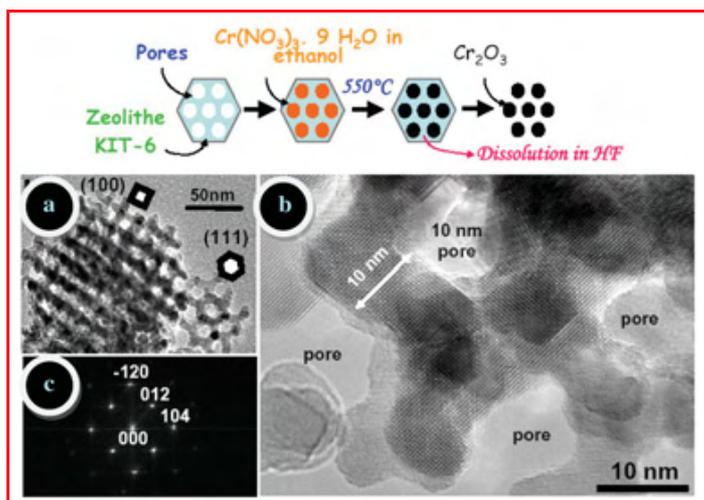


Figure 10 - Principe d'élaboration de poudres mésoporeuses de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à partir d'un moule de silice KIT-6 (haut) avec en dessous des images de microscopie électronique montrant clairement la mésoporosité de la phase Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> obtenue (a) ainsi que les dimensions des pores et des parois [28]. Le diagramme de diffraction électronique (b) conforte l'existence de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

cyclage, supérieures à celles d'électrodes faites à partir de poudres nanométriques de même surface spécifique. Cette amélioration au niveau puissance résulte d'un meilleur contact des particules nanométriques au sein des parois, mais surtout des courtes distances de diffusion pour Li<sup>+</sup> et e<sup>-</sup> à l'intérieur des parois. La robustesse mécanique de ces particules mésoporeuses semble être responsable de leur excellente tenue en cyclage. Un autre avantage de ces poudres constituées de grains mésoporeux est qu'elles peuvent servir à la formation d'électrodes en suivant les procédés classiques d'enduction, compactage et laminage sans perdre leur porosité, à l'opposé de matériaux à haute porosité, tels les aérogels par exemple. Il n'en demeure pas moins que les électrodes confectionnées à partir de particules mésoporeuses possèdent une densité finale relativement faible, et de ce fait, une densité d'énergie plus faible que les électrodes conventionnelles. Ces approches de nanostructuration/nanotexturation d'électrodes sont actuellement étendues avec succès à l'élaboration d'électrodes positives à base de LiCoO<sub>2</sub> et LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

**Application aux condensateurs à double couche électrochimique, les CDC**

Les condensateurs à double couche électrochimique, également appelés supercondensateurs ou encore ultracapacités, sont des systèmes de stockage de l'énergie qui, en termes de densité d'énergie et de puissance, se situent entre les batteries et les condensateurs diélectriques (tableau I). Les accumulateurs offrent des durées de décharge élevées (jusqu'à plusieurs heures) pour de faibles courants : ce sont donc des systèmes de stockage de l'énergie dont la densité de puissance reste modeste (< 2 kW/kg). Les condensateurs diélectriques classiques, films, céramiques ou électrochimiques sont eux des sources de puissance. Ils peuvent être chargés/déchargés à très fort courant en des temps courts (de l'ordre de la milliseconde). Les supercondensateurs peuvent fournir des

densités de puissance plus élevées que les batteries et sont capables de stocker plus d'énergie que les condensateurs. Leurs performances actuelles se situent en moyenne autour de 5 Wh/kg et 5 kW/kg.

Ces différences de comportement trouvent leur origine dans le mécanisme de stockage de l'énergie. À la différence des accumulateurs, les supercondensateurs stockent les charges dans la double couche électrochimique [29] par adsorption des ions de l'électrolyte à la surface d'une matière active poreuse, cette dernière étant inerte électrochimiquement parlant (électrode bloquante, conductrice électronique mais non conductrice ionique). Il s'agit donc ici d'un stockage uniquement basé sur les interactions électrostatiques entre les ions de l'électrolyte et les charges de surface des électrodes, sans réaction de transfert de charge. L'interface matière active/électrolyte fonctionnant comme un condensateur diélectrique. Lorsqu'on applique une différence de potentiel, des charges vont s'accumuler de part et d'autre de cette interface : des charges électroniques du côté de l'électrode et des charges ioniques du côté de l'électrolyte.

Les matériaux utilisés classiquement dans les supercondensateurs comme matière active sont des carbones de très grande surface spécifique, de 1000 à 2 500 m<sup>2</sup>/g, de façon à présenter une grande surface de contact avec l'électrolyte. Pour atteindre de telles valeurs, le carbone est dans un premier temps broyé sous forme de particules plus ou moins sphériques de quelques micromètres de diamètre, puis activé (oxydé) par des traitements dits physiques (par voie sèche, à haute température) ou chimiques (en solution) permettant de développer la porosité à l'intérieur de ces particules. Ces carbones possèdent ainsi des capacités spécifiques de 100 à 200 F/g en milieu aqueux et de 80 à 100 F/g en milieu organique. La très grande majorité des supercondensateurs commercialisés aujourd'hui utilise des électrolytes organiques à base de sels fluorés dissous dans des solvants de type carbonate ou acétonitrile ; notons que ce dernier est réservé à des applications très spécifiques du fait, entre autres, d'un point éclair peu élevé (2 °C). Dans ces électrolytes, la tension de fonctionnement des systèmes carbone/carbone atteint 2,5 V.

Pendant de nombreuses années, le critère de choix des matériaux carbonés n'a reposé que sur la recherche de surfaces spécifiques les plus élevées possibles, conduisant à une stagnation au niveau des capacités spécifiques. La prise de conscience de l'importance de la manière dont cette surface spécifique est créée a rapidement changé la donne et dirigé les recherches vers la maîtrise de cette interface en

Tableau I - Comparaison des performances moyennes des différents systèmes de stockage.

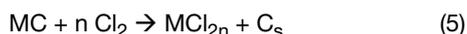
	Condensateurs diélectriques	Supercondensateurs	Accumulateurs
<b>Énergie massique (Wh/kg)</b>	< 0,1	2 à 5	20 - 150
<b>Puissance massique (kW/kg)</b>	> 20	5 à 15	< 2
<b>Temps de décharge</b>	10 <sup>-3</sup> -10 <sup>-6</sup> s	1-30 s	0,2-10 h
<b>Cyclabilité(cycles)</b>	∞	10 <sup>6</sup> et plus	300-10 000
<b>Durée de vie (années)</b>	30 et plus	20 et plus	5
<b>Rendement énergétique (%)</b>	≈ 100	92-98	75-90

termes de fonctionnalisation de surfaces ou, plus encore, de contrôle de taille des pores. En effet, l'une des problématiques majeures dans la course à la mise au point de nouveaux matériaux carbonés performants s'est rapidement avérée être la suivante : quelle est la taille optimale de pores que l'on doit développer dans le volume des grains de carbones activés pour optimiser le stockage des charges à l'interface carbone/électrolyte ? En d'autres termes, comment optimiser la capacité de stockage des charges en contrôlant l'interface carbone/électrolyte ?

Les pores qui sont à l'origine de l'augmentation de la surface développée sont créés à l'intérieur des particules de carbone lors du traitement d'activation. Ils sont classés en trois groupes [30] : les micro, méso et macropores, ayant respectivement des diamètres  $d$  inférieurs à 2 nm, compris entre 2 et 50 nm, et supérieurs à 50 nm. Ils ne doivent être ni trop larges pour conduire à une augmentation significative de la surface spécifique (en  $m^2/g$ ), ni trop étroits pour pouvoir accueillir, lors du fonctionnement du supercondensateur, les ions solvatés des électrolytes organiques les plus utilisés dont la taille est comprise en moyenne entre 1 et 2 nm.

Une première avancée dans ce domaine a donc été d'élaborer des matériaux carbonés dont la structure poreuse était adaptée à la taille des ions pour optimiser le stockage des charges. C'est ainsi que des carbones majoritairement mésoporeux ont été développés, avec une taille de pore centrée sur la petite mésoporosité (de 2 à 10 nm) en rapport avec la taille des ions solvatés. L'activation physique ou chimique des carbones ne permettant pas de contrôler finement la distribution de taille des pores (« pore size distribution », PSD), de nouvelles voies ont été mises au point pour préparer ces matériaux [31]. Parmi celles-ci, la voie « template » s'est avérée particulièrement efficace [32-33]. Elle consiste en une étape d'imprégnation d'un substrat mésoporeux de type silice par un précurseur de carbone sous forme gazeuse, liquide ou solide [32-34], suivie d'une étape de pyrolyse visant à transformer le précurseur de carbone, et se termine par une dissolution en milieu HF du moule de silicium pour obtenir un carbone dont la taille des pores est la réplique du squelette de silice utilisé. Grâce à cette technique, des gains en capacité de plus de 20 % ont été obtenus (jusqu'à 115 F/g en milieu organique).

Si les carbones mésoporeux cités plus haut offrent une alternative en termes d'amélioration de la capacité de stockage des charges, il restait encore à trouver une rupture technologique au niveau des matériaux pour augmenter cette capacité de façon drastique. C'est dans ce contexte que sont arrivés les carbones de porosité subnanométrique (< 1 nm), plus communément appelés les carbones dérivés de carbures (CDC) [35]. Ils sont obtenus à partir de la chloration de carbures métalliques à des températures comprises entre 400 et 1 000 °C selon la réaction :



L'intérêt de cette méthode est de pouvoir préparer des carbones avec des tailles de pores très contrôlées, car la porosité est liée à la perte des atomes du métal M. C'est ainsi qu'en jouant sur la température et la durée du traitement thermique, nous avons pu, à partir de TiC, préparer des carbones de porosité comprise entre 0,6 et 1,2 nm. Ces carbones ont été testés dans un électrolyte de composition acétonitrile + 1M  $NEt_4BF_4$  pour lequel la taille des ions solvatés est respectivement de 1,7 nm et 1,5 nm pour  $NEt_4^+$  et  $BF_4^-$ .

Les variations de la capacité massique (F/g) et de la capacité volumique (F/cm<sup>3</sup>) en fonction de la taille des pores des CDC testés (voir l'annexe I sur le site de *L'Actualité Chimique*\*) mettent en évidence deux choses remarquables [35]. Tout d'abord, lorsque la taille des pores diminue jusqu'à être très inférieure à la taille des ions solvatés, la capacité augmente ; ce résultat est en évidente contradiction avec les dogmes établis depuis plus de vingt ans, qui prévoyaient que seuls les mésopores, de par leur taille proche de celle des ions solvatés, permettaient d'atteindre des capacités spécifiques maximales. D'autre part, les valeurs des capacités massique et volumique des CDC sont notablement plus élevées (140 F.g<sup>-1</sup> et 84 F.cm<sup>-3</sup>) que celles obtenues pour des carbones activés, mesurées dans les mêmes conditions (100 F.g<sup>-1</sup> et 45 F.cm<sup>-3</sup>). Si des capacités élevées avaient déjà été reportées dans la littérature [36], cette étude systématique, réalisée avec des carbones uniquement microporeux, mettait pour la première fois en évidence ce comportement inattendu.

Pour essayer de comprendre ce comportement pour le moins inattendu, nous avons reporté la variation de la capacité normalisée des CDC ( $\mu F/cm^2$ ) en fonction de la taille des pores (voir l'annexe II sur le site de *L'Actualité Chimique*\*). La capacité normalisée a été obtenue en divisant la capacité massique (en F/g) par la surface spécifique ( $m^2/g$ ) pour chacun des CDC testés. Jusqu'à une taille de pore de 1 nm, la capacité normalisée décroît en même temps que la taille des pores en suivant le comportement traditionnellement reporté dans la littérature. Cependant, pour des tailles de pores inférieures à 1 nm, la capacité normalisée augmente de façon fantastique, à l'encontre de ce qui était attendu. Cela montre clairement la contribution très importante des pores de dimensions subnanométriques à la capacité de stockage des charges dans les CDC. L'hypothèse que nous avons formulée pour expliquer ce résultat inattendu est la déformation de la sphère de solvatation des ions, qui permet ainsi aux ions d'accéder à ces pores malgré leur taille. La distance  $d$  d'approche des ions à la surface du carbone diminuant dans les pores inférieurs à 1 nm, la capacité qui varie en  $1/d$  en est d'autant plus augmentée. Les derniers résultats obtenus en milieu liquide ionique (en présence d'ions non solvatés) montrent d'ailleurs que la capacité maximale est obtenue pour des tailles de pores proches des tailles des ions [37].

Au-delà du résultat obtenu, cette mise en évidence de la forte contribution des pores de moins de 1 nm au stockage capacitif interpelle l'homme de l'art à plusieurs niveaux. Elle montre tout d'abord le manque de connaissance au niveau fondamental dans le domaine du transport ionique dans les matériaux nanoporeux. Il est clair aujourd'hui qu'il est nécessaire de développer des modèles mathématiques pour comprendre la physique du mouvement ionique et de la charge de la double couche électrochimique dans des pores où le confinement proscribit toute existence d'une couche diffuse.

Ces résultats ont ensuite une conséquence directe au niveau de l'application puisqu'ils montrent l'intérêt de passer des carbones majoritairement mésoporeux utilisés aujourd'hui à des carbones poreux nanostructurés. En d'autres termes, il y a tout un travail de recherche à mener avec ce type de composés modèles sur l'influence du rapport taille de pore/taille des ions solvatés sur la capacité de double couche des carbones. Il devient également possible d'adapter la structure des carbones à différents types d'électrolytes utilisés dans les supercondensateurs.

Une nouvelle génération de supercondensateurs à haute densité d'énergie pourrait en découler, ouvrant ainsi la voie à des applications dans le domaine des transports en général et des véhicules hybrides en particulier, en association avec des accumulateurs Li-ion.

En deçà de ces carbones nanoporeux, l'utilisation d'oxydes nanométriques pour le développement de pseudo-capacités ou encore de supercondensateurs hybrides semble également offrir des perspectives prometteuses pour le futur des supercondensateurs. Ces systèmes qui utilisent des particules d'oxydes nanométriques, notamment de ruthénium et de manganèse [38-40] et fonctionnent sur la base de réactions faradiques rapides pourraient également entraîner des bouleversements à court ou moyen terme pour le stockage/utilisation rapide de l'énergie, à condition toutefois de conserver une cyclabilité élevée.

## Conclusion

Durant ces dernières années, les nano-objets ont conquis le domaine du stockage électrochimique de l'énergie entraînant de nouvelles opportunités. Nous avons montré l'importance d'agir au niveau de la taille des particules, de la nanotexturation/nanostructuration de matériaux d'électrodes, de l'élaboration d'électrodes nanocomposites, voire mésoporeuses, ou de collecteurs de courant nano-architecturés, afin de préparer des électrodes d'accumulateurs, de supercondensateurs à propriétés exacerbées. Le domaine du stockage électrochimique de l'énergie trouve ainsi une nouvelle vie. Ces possibilités étant maintenant clairement démontrées, nos recherches doivent quitter la mode du « nano pour du nano », comme peut en témoigner l'inflation de papiers scientifiques, afin d'intégrer ces objets dans des accumulateurs de sorte qu'ils ne restent pas une simple curiosité de laboratoire. Les premières tentatives se sont avérées fructueuses, avec notamment la commercialisation, par les compagnies A123 Systems et Sony, de nouveaux systèmes d'accumulateurs reposant respectivement sur l'utilisation de LiFePO<sub>4</sub> nanométrique et d'étain divisé. Les produits obtenus présentent des performances attrayantes, mais toujours aux dépens d'une autre performance. C'est ainsi que dans les batteries de A123, le gain en densité de puissance est obtenu au détriment de la densité d'énergie, et que pour les batteries Nexelion de Sony, le gain en densité d'énergie est obtenu au détriment de la durée de vie en cyclage. Il est donc important de réaliser qu'un aspect intrinsèque associé au passage vers l'état nano est la difficulté de compacter des poudres nano de façon à obtenir des électrodes tassées ayant des densités plus importantes que celles obtenues à partir du matériau massif.

L'espoir suscité par les nanomatériaux repose principalement sur leur capacité à induire de nouveaux mécanismes réactionnels telles 1) les réactions de conversion, qui ont par exemple fait passer de 1 à 6 la limite théorique du nombre d'électrons échangés par métal 3d par rapport au mécanisme d'insertion/désinsertion du lithium qui gouverne tous nos accumulateurs aujourd'hui et 2) la capacité de stockage exacerbée de carbones nanoporeux sous-estimée depuis plusieurs décennies, qui peut laisser espérer atteindre des capacitances majorées de 150 % par rapport aux électrodes classiques de carbone à haute surface spécifique. D'autres avantages entrevus à la lumière de nos travaux sur la nano-architecture des collecteurs de courant et sur les électrodes autosupportées se situent au niveau de la configuration/ assemblage des électrodes qui peuvent facilement laisser

envisager la conception de microbatteries 3D à réseau interpénétré ; tout cela pour le bénéfice des microsystèmes (MEMS et autres) actuellement alimentés par des batteries 2D limitées en énergie. Les possibilités sont donc nombreuses, mais comme d'habitude, tout nouveau concept a ses limitations, notamment le problème de polarisation pour les électrodes de conversion ou encore le contrôle fin de la porosité des carbones ainsi que l'élaboration d'électrolytes adéquats pour ces carbones nanoporeux. Tout cela laisse à penser que le passage à leur commercialisation sera une aventure excitante et de longue haleine qui demandera, outre un travail colossal, une approche pluridisciplinaire impliquant des électrochimistes, des métallurgistes, des scientifiques du domaine des matériaux et des chimistes organiciens. Vu les efforts communs grandissants se développant à la croisée de plusieurs disciplines, il y a fort à parier que de nouveaux accumulateurs et supercondensateurs verront le jour dans la prochaine décennie.

## Remerciements

Les auteurs remercient fortement les collègues du réseau européen ALISTORE ayant participé avec enthousiasme aux recherches sur les matériaux nanoporeux décrites ici ainsi que la Commission européenne pour la confiance qu'elle nous a témoignée dans la mise en place d'un tel réseau dont elle vient d'entériner l'évolution en Institut de recherche européenne « ALISTORE-ERI ».

## Note et références

- \* Documents en annexe sur [www.lactualitechimique.org](http://www.lactualitechimique.org), page liée à la présentation du présent article (fichier pdf téléchargeable gratuitement).
- [1] Nagaura T., Tozawa K., *Progress in Batteries and Solar Cells*, **1990**, 9, p. 209.
  - [2] Tarascon J.-M., Armand M., *Nature*, **2001**, 414, p. 359.
  - [3] Padhi A.K., Nanjundaswamy K.S., Masquelier C., Okada S., Goodenough J.B., *J. Electrochem. Soc.*, **1997**, 144(5), p. 1609.
  - [4] Ravet N. *et al.*, Abstract # 127, 196<sup>th</sup> Meeting of the Electrochemical Society, Hawaii, **1999** ; Armand M., Gauthier M., Magnan J.-F., Ravet N., Method for synthesis of carbon-coated redox materials with controlled size, World Patent WO 02/27823 A1, **2002**.
  - [5] Delacourt C., Poizot P., Levasseur S., Masquelier C., *Electrochem. Solid State Lett.*, **2006**, 9(7), p. A352.
  - [6] Prakash A., Rozier P., Dupont L., Vezin H., Sauvage F., Tarascon J.-M., *Chem. of Materials*, **2006**, 18(2), p. 407.
  - [7] Nyten A., Abouimane A., Armand M., Gustafsson T., Thomas J.O., *Electrochem. Comm.*, **2005**, 7(2), p. 156.
  - [8] Baudrin E., Cassaignon S., Koelsch M., Jolivet J.-P., Dupont L., Tarascon J.-M., *Electrochem. Comm.*, **2007**, 9, p. 337.
  - [9] Armstrong A.R., Armstrong G., Canales J., Bruce P., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, 43, p. 2286.
  - [10] Beaulieu L.Y., Hatchard T.D., Bonakdarpour A., Fleishauer M.D., Dahn J.R., *J. Electrochem. Soc.*, **2003**, 150(11), p. A1457.
  - [11] Yang J., Wang B.F., Wang K., Liu Y., Xie J.Y., Wen Z.S., *Electrochem. Solid State Lett.*, **2003**, 6(8), p. A154.
  - [12] Larcher D., Beattie S., Morcrette M., Edström K., Jumas J.-C., Tarascon J.-M., *J. Mater. Chem.*, **2007**, 17, p. 3759.
  - [13] Saint J., Morcrette M., Larcher D., Laffont L., Beattie S., Pérès J.-P., Talaga D., Couzi M., Tarascon J.-M., *Adv. Func. Mat.*, **2007**, 17(11), p. 1765.
  - [14] Morcrette M., Larcher D., Tarascon J.-M., Edstrom K., Vaughey J.T., Thackeray M.M., *Electrochimica Acta*, **2007**, 52(17), p. 5339.
  - [15] Poizot P., Laruelle S., Grugeon S., Dupont L., Tarascon J.-M., *Nature*, **2000**, 407, p. 496.
  - [16] Amatucci G.G., Pereira N., *J. of Fluorine Chem.*, **2007**, 128(4), p. 243.
  - [17] Gillot F., Boyanov S., Dupont L., Doublet M.L., Morcrette M., Monconduit L., Tarascon J.-M., *Chemistry of Materials*, **2005**, 17(25), p. 6327.
  - [18] Grugeon S., Laruelle S., Dupont L., Chevallier F., Gireaud L., Taberna P.L., Simon P., Tarascon J.-M., *Chem. of Materials*, **2005**, 17, p. 5041.
  - [19] The Alistore Network of Excellence, [www.u-picardie.fr/alistore](http://www.u-picardie.fr/alistore).
  - [20] Martin C.R., *Chem. Mat.*, **1996**, 8, p. 1739.
  - [21] Taberna P.L., Mitra S., Poizot P., Simon P., Tarascon J.-M., *Materials*, **2006**, 5, p. 567.
  - [22] Kothari H.M. *et al*, *J. Mater. Res.*, **2006**, 21, p. 293.
  - [23] Mitra S., Poizot P., Finke A., Tarascon J.-M., *Adv. Func. Mater.*, **2006**, 16, p. 2281.

- [24] Hassoun J., Panero S., Taberna P.L., Simon P., Scrosati B., *Adv. Mater.*, **2007**, 19, p. 1632.
- [25] Finke A., Poizot P., Guéry C., Dupont L., Taberna P.-L., Simon P., Tarascon J.-M., *Electrochem. and Solid State Let.*, **2008**, 11(3), p. E5.
- [26] Le D.B., Passerini S., Guo J., Ressler J., Owens B.B., Smyrl W.H., *J. Electrochem. Soc.*, **1996**, 143(7), p. 2099.
- [27] Armstrong A.R., Armstrong G., Canales J., Garcia R., Bruce P.G., *Advanced Mater.*, **2005**, 17, p. 862.
- [28] Dupont L., Laruelle S., Grugeon S., Dickinson C., Zhou W., Tarascon J.-M., *J. Power Sources*, **2008**, 175(1), p. 502.
- [29] Helmholtz H.V., *Ann. Phys.*, **1879**, 29, p. 337.
- [30] Sing K.S.W., Everett D.H., Haul R.A.W., Moscou L., Pierotti P.A., Rouquerol J., *Pure Appl. Chem.*, **1985**, 57, p. 603.
- [31] Pandolfo A.G., Hollenkamp A.F., *J. Power Sources*, **2006**, 157, p. 11.
- [32] Fuertes A.B., Lota G., Centeno T.A., Frackowiak E., *Electrochimica Acta*, **2005**, 50, p. 2799.
- [33] Vix-Guterl C., Saadallah S., Jurewicz K., Frackowiak E., Reda M., Parmetier J., Patarinand J., Beguin F., *Mater. Science and Eng.*, **2004**, B108, p. 148.
- [34] Fuertes A.B., *J. Mater. Chem.*, **2003**, 13, p. 3085.
- [35] Chmiola J., Yushin G., Gogotsi Y., Portet C., Simon P., Taberna P.L., *Science*, **2006**, 313, p. 1760.
- [36] Vix-Guterl C., Frackowiak E., Jurewicz K., Friebe M., Parmentier J., Béguin F., *Carbon*, **2005**, 43, p. 1293.
- [37] Largeot C., Chmiola J., Taberna P.L., Gogotsi Y., Simon P., *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130(9), p. 2730.
- [38] NAOI K., RuO<sub>2</sub> nano-dot encapsulated KB, Japanese patent 2004-173452.
- [39] Cottineau T., Toupin M., Brousse T., Bélanger D., *Appl. Phys.*, **2006**, A82, p. 599.
- [40] Lei Y., Fournier C., Pascal J.-L., Favier F., *Microporous and Mesoporous Materials*, **2008**, 110(1), p. 167 ; doi : 10.1016/j.micromeso.2007.10.048.



P. Simon

**Patrice Simon**

est professeur en sciences des matériaux à l'Université Paul Sabatier de Toulouse\*.

**Jean-Marie Tarascon**

est professeur en chimie du solide à l'Université de Picardie Jules Verne d'Amiens\*\*.



J.-M. Tarascon

\* Université Paul Sabatier, CIRIMAT Institut Carnot, UMR CNRS 5085, 118 route de Narbonne, 31062 Toulouse Cedex.

Courriel : simon@chimie.ups-tlse.fr

\*\* Université de Picardie Jules Verne, LRCS - UMR CNRS 6007, 33 rue Saint Leu, 80039 Amiens.

Courriel : jean-marie.tarascon@sc.u-picardie.fr

## Un voyage animalier et écologique

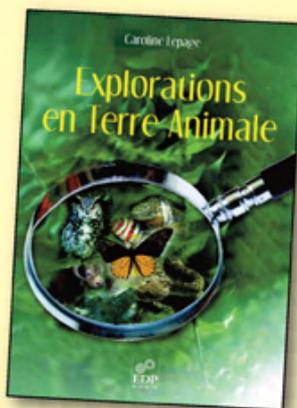
"Instructif... et drôle",

L'Est Républicain, 27 décembre 2008.

Pensez-vous qu'un animal puisse vivre plus de vingt siècles ?

Savez-vous qu'aux États-Unis, un tiers des chiens sont obèses ?

Voyage à la fois captivant, bizarre et réjouissant, ce livre nous surprend en dévoilant les richesses de la nature, si extravagante, remplie d'animaux incroyables (dinosaures, insectes, mammifères ou oiseaux).



Caroline Lepage a toujours souhaité être vétérinaire. Mais après avoir été à la fac de sciences, elle devient finalement journaliste scientifique. Voici son premier livre, consacré à l'écologie, qui vous plongera dans quelques 250 découvertes sur le règne animal.

Travail original, rédigé avec verve et humour, ce livre permet de découvrir l'originalité de la faune de plusieurs régions du monde. Il insiste cependant sur l'urgence écologique car la situation se révèle dramatique pour les animaux et la nature, et donc pour le devenir de l'homme. L'écosystème dans son entier est aujourd'hui menacé. Facilement accessible à tous, ce livre est aussi très pédagogique. Et malgré l'alerte donnée pour la préservation de notre planète, le ton reste optimiste et drôle.

Novembre 2008, 978-2-7598-0079-7, 214 pages illustrées, 15 €



[www.edpsciences.org](http://www.edpsciences.org)

**BON DE COMMANDE**  
à renvoyer à :  
EDP Sciences - BP 112  
91944 Les Ulis Cedex A

Titre		Prix unitaire	Quantité	Total				
Explorations en Terre Animale		15 €	X	= €				
Frais de port*	1 livre	2 livres	3 livres	4 livres	5 livres ou plus			
France métropolitaine	+4 €	+5 €	+6 €	+7 €				
DOM et Europe	+7 €	+9 €	+11 €	+13 €				
TOM et reste du monde	+9 €	+12 €	+15 €	+18 €				
					Gratuit			
					<b>TOTAL GÉNÉRAL</b>			= €

\* Aucune commande ne pourra être expédiée sans ajout des frais de port.

Nom / Prénom : \_\_\_\_\_  
Adresse : \_\_\_\_\_  
Tél. : \_\_\_\_\_  
Code Postal : \_\_\_\_\_ Ville : \_\_\_\_\_ Pays : \_\_\_\_\_

Paiement au choix :  par chèque à l'ordre d'EDP Sciences (à joindre à la commande)  
 par carte bancaire :  Visa  Eurocard  American Express  
N° de carte : [ ]  
Date d'expiration : \_\_\_\_ / \_\_\_\_ / \_\_\_\_ CCV (3 derniers chiffres au dos de la carte) : [ ] [ ] [ ]

Date : \_\_\_\_ / \_\_\_\_ / \_\_\_\_  
Signature : \_\_\_\_\_

# Fonctionnalisation organique de surface par électrogreffage

## Méthodes et applications

Philippe Allongue et Jean Pinson

**Résumé** Cet article passe en revue différentes méthodes électrochimiques pour réaliser des couches minces organiques sur des substrats conducteurs, métaux et semi-conducteurs, et sur des diélectriques. L'analyse des mécanismes électrochimiques montre que la génération de radicaux est responsable de l'accrochage covalent des films organiques. Dans chacun des cas, le mécanisme réactionnel, les conditions opératoires, les caractérisations physico-chimiques de surface et les applications potentielles sont discutés.

**Mots-clés** **Électrochimie, fonctionnalisation de surface, métaux, silicium, monocouche.**

**Abstract** **Organic functionalization of surfaces by electrografting: methods and applications**

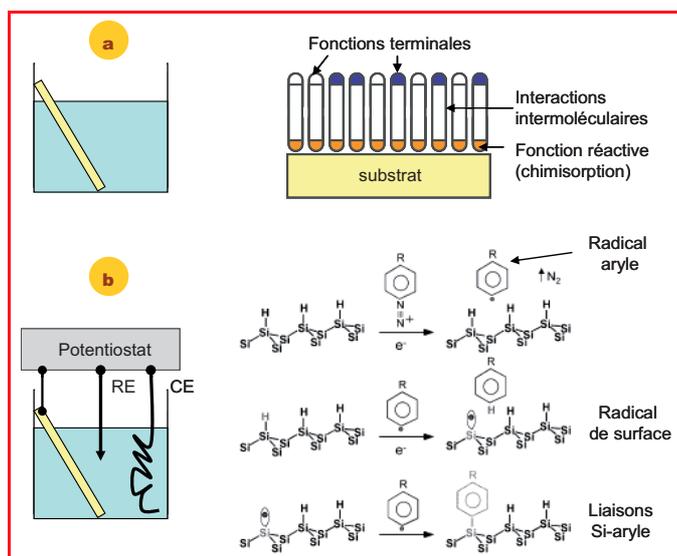
This article reviews the electrochemical methods used to form thin organic layers on conducting substrates, metals and semiconductors, and dielectric materials. The electrochemical generation of organic radicals explains that covalent grafting of the organic film is achieved on the surface. In each case, the reaction mechanism, the operating conditions, the resulting surface physico-chemical characterizations and potential applications are discussed.

**Keywords** **Electrochemistry, surface functionalization, metals, silicon, monolayer.**

La fonctionnalisation organique de surface de métaux, oxydes et semi-conducteurs, par dépôt de couches minces organiques, fait actuellement l'objet d'intenses efforts de recherche au plan international, car c'est une étape essentielle dans de nombreuses applications telles que les capteurs chimiques et biologiques, les dispositifs électroluminescents, la microélectronique et l'électronique moléculaire, ou encore la protection contre la corrosion. La maîtrise de la fonctionnalisation de surface conditionne en effet le fonctionnement, les performances et la longévité des dispositifs. Ainsi, la formation d'une liaison covalente forte entre le substrat et la couche organique est un atout pour la robustesse des couches. La compacité, la structure de la couche, l'accessibilité et la répartition des sites actifs doivent être optimisées au prix de caractérisations physico-chimiques poussées, selon une approche multi-techniques (spectroscopie IR, Raman, XPS, AFM/STM, XRD).

Il existe deux grandes catégories de procédés de fonctionnalisation organique : d'une part les procédés reposant sur une réaction chimique, et d'autre part ceux reposant sur des réactions électrochimiques. Avant de porter plus longuement notre attention sur cette dernière catégorie, un bref rappel s'impose concernant les procédés chimiques car ils sont chronologiquement les plus anciens. Il existe en effet une littérature extrêmement abondante concernant les monocouches auto-assemblées ou SAM (en anglais, « self-assembled monolayers ») dont le procédé de fabrication est schématisé dans la *figure 1a* [1-2]. Le substrat est simplement mis en contact avec une solution contenant les précurseurs moléculaires possédant une tête terminale capable d'interactions spécifiques avec la surface (étape d'adsorption rapide). La formation de domaines moléculaires ordonnés (auto-assemblage) est un processus beaucoup plus lent qui résulte d'un équilibre délicat entre les interactions

substrat/molécule et les interactions intermoléculaires. Les SAM de thiols sur métaux nobles constituent très certainement l'archétype des couches auto-assemblées parce qu'elles sont faciles à réaliser. Leur structure et la liaison interfaciale sont maintenant parfaitement caractérisées à l'échelle moléculaire [2-4], ce qui rend ces systèmes particulièrement attractifs pour les études fondamentales.



D'un point de vue technologique, ces SAM souffrent d'une stabilité limitée liée à l'existence de joints de grains entre les domaines moléculaires. Il faut aussi prendre en compte les défauts du substrat qui engendrent la formation de zones moléculaires désordonnées [2]. Ces deux facteurs combinés à une énergie de liaison M-S relativement faible (40 kcal/mol dans le cas d'une surface d'or) expliquent que les SAM de thiols sont peu stables dans les solvants et qu'elles présentent un domaine de stabilité électrochimique limité. On peut réaliser des SAM sur oxyde avec des acides gras, des dérivés organiques du silicium et des acides phosphoniques [1-2]. La première réaction est une réaction de type acide-base avec formation d'un complexe de surface entre les cations métalliques de surface et les groupements carboxylates. Dans le cas des dérivés organiques du silicium (chlorosilanes, alkoxy-silanes...), la surface doit être préalablement hydroxylée par un traitement chimique approprié pour former des polysiloxanes, qui sont reliés à la surface *via* des ponts M-O-Si, où M désigne un atome de surface.

Contrôler la qualité cristalline de SAM sur oxyde requiert un savoir-faire particulier afin d'éviter toute polymérisation en solution et en surface. La réalisation de couches alkyles fonctionnalisées sur silicium par la réaction d'hydrosilylation  $\text{Si-H} + \text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2\text{-R} \rightarrow \text{Si-CH}_2\text{-CH}_2\text{-R}$  est une approche nettement plus récente [5-6]. Réalisée par voie thermique (avec ou sans catalyseur) ou photochimique (UV) sur une surface hydrogénée de silicium, le processus combine plusieurs avantages : on obtient de façon reproductible une monocouche capable de passiver à long terme la surface [7], car la réaction s'arrête lorsqu'il n'existe plus de sites de surface accessible. Les monocouches sont extrêmement robustes du fait de la formation d'une liaison Si-C covalente très énergétique (75 kcal/mol). Enfin, les monocouches sont très homogènes à grande échelle, notamment du fait de la qualité structurale des substrats de silicium, qui sont sans défaut à grande échelle.

La suite de cet article concerne la réalisation de couches organiques par voie électrochimique. On recense des procédés anodiques ou cathodiques qui s'appliquent à un large éventail de substrats conducteurs (métaux, semi-conducteurs, carbone y compris le diamant). Les points communs à tous ces procédés sont les suivants (*figure 1b*) : (i) ils reposent sur la génération de radicaux en solution, par échange d'électrons entre le substrat et un précurseur moléculaire dissout dans un électrolyte ; (ii) la vitesse de greffage est très rapide (quelques secondes suffisent selon les conditions opératoires) ; (iii) la couverture organique uniforme requiert un transfert électrochimique uniforme, ce qui peut être considéré comme une restriction (ex. cas du graphite) mais peut *contrario* s'avérer être un énorme avantage technologique pour réaliser des surfaces multifonctionnelles.

Dans cette brève revue bibliographique des procédés d'électrogreffage seront montrés les mécanismes et la formation des liaisons aux interfaces<sup>(1)</sup>, ainsi que la structure des couches. On verra que la grande réactivité des radicaux électrogénés rend difficile l'obtention d'une monocouche de structure contrôlée.

## Électrogreffage cathodique

Ce type de greffage est *a priori* applicable à tous les substrats, même les métaux peu nobles (ex. Fe) ou les semi-conducteurs facilement oxydables (ex. Si, GaAs), car la

surface est protégée par la polarisation cathodique. On verra plus loin qu'une première manifestation de la formation d'une couche organique en surface est la disparition progressive ou la modification de la vague de courant cathodique associée au greffage. Dans certains cas, elle peut complètement disparaître.

## Vinyliques

L'électrogreffage de vinyliques, découvert en 1982 par Lécayon *et coll.* [8], est la plus ancienne des méthodes de fonctionnalisation électrochimique. La réduction électrochimique de composés vinyliques tels que les méthacrylates, la vinylpyridine ou l'acrylonitrile sur une électrode de carbone ou métallique conduit à la formation d'une couche polymère (10-100 nm) adhérant fortement sur la surface. Les polymères peuvent être eux-mêmes fonctionnalisés, ce qui accroît les possibilités de la méthode. La réaction de polymérisation présente des points remarquables : (i) le polymère est formé par accrochage successif de monomères (monomère par monomère et non pas par précipitation d'un polymère formé en solution), (ii) la chaîne polymère est perpendiculaire à l'électrode (mesures NEXAFS) et (iii) la liaison métal-carbone du polymère a été observée par XPS.

La réaction a d'abord été réalisée en milieu organique anhydre (boîte à gants). Dans ces conditions, la réduction débute vers  $-2,7 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{Ag}^+}$  lorsque la solution est faiblement concentrée en méthacrylonitrile (0,2 %) (*figure 2*). À plus forte concentration, la vague de réduction devient un pic de courant de forme particulière situé vers  $-2,2 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{Ag}^+}$  par suite d'une réaction (en solution) entre les anions électrogénés et les espèces réactives diffusant vers l'électrode. Des voltammogrammes similaires sont aussi observés dans le cas des réactions  $\text{S}_{\text{RN}}1$ , pour lesquelles les mécanismes proposés sont semblables. Le mécanisme de greffage est celui présenté dans la *figure 3* : par transfert d'un électron, le radical anion distonique réagit comme un radical sur la surface pour conduire à un anion attaché à la surface A (une espèce chargée négativement liée à une

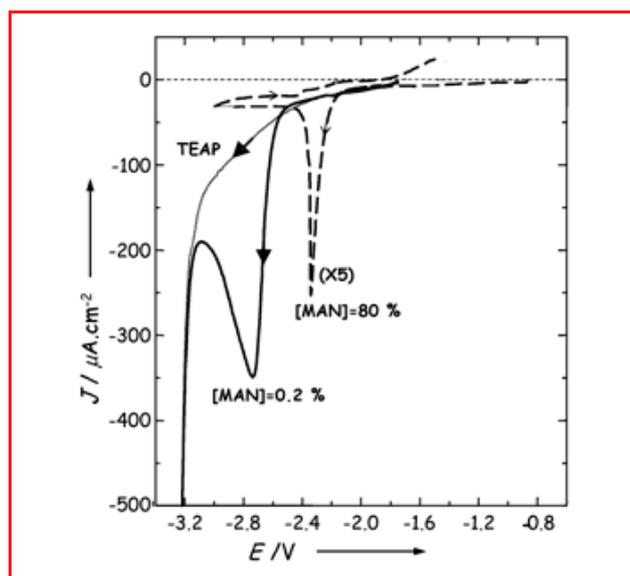


Figure 2 - Voltammogrammes d'une électrode de platine dans une solution de méthacrylonitrile dans l'acétonitrile en présence de perchlorate de tétraéthylammonium. Cas d'une solution faiblement (trait continu) et fortement concentrée en méthacrylonitrile (courbe pointillée). (D'après [8]).

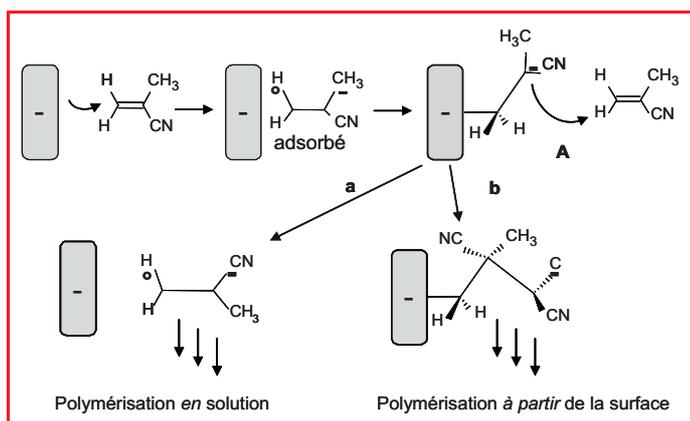


Figure 3 - Mécanisme d'électrogreffage des vinyliques (d'après [8]).

électrode de même signe). Cette espèce instable peut soit se décrocher pour conduire à la polymérisation en solution (a), soit se stabiliser par polymérisation à partir de la surface (b).

La mise au point d'une réduction des vinyliques en émulsion aqueuse [9] est une étape importante pour les applications. L'électrolyse sur une électrode en acier inoxydable dans une émulsion contenant le monomère vinylique, le surfactant et un sel de diazonium produit un film organique composé d'une couche primaire nanométrique de type polyphénylène (épaisseur 5 nm) sur laquelle vient se former une couche de polymère vinylique. Le mécanisme électrochimique fait intervenir le greffage d'une couche primaire de polyphénylène par réduction du sel de diazonium dans la phase aqueuse et la polymérisation du monomère vinylique dans les micelles. Cette polymérisation est initiée par les radicaux aryles provenant de la réduction du sel de diazonium. Les chaînes de polymères incluses dans les micelles et terminées par un radical réagissent ensuite sur la couche de polyphénylène attachée à l'électrode. La réaction peut aussi être déclenchée en milieu organique en présence de poudre de fer.

Ces couches polymères vinyliques ont été modifiées par réduction ou hydrolyse de nitrile et par l'attachement de protéines. Elles ont été utilisées pour la reconnaissance d'antigènes, la lubrification des surfaces, la récupération de métaux lourds. Il faut aussi citer la formation de composites nanotubes-polymères et la protection de métaux contre la corrosion. La société Alchimedics utilise le greffage par réduction pour produire, pour la cardiologie, des « stents » permettant de relarguer, après implantation, des médicaments antiresténose (« drug eluting stents »).

## Diazoniums

Le greffage de surface par réduction électrochimique des aryldiazoniums a été découvert en 1992 [10]. Le succès de la méthode, maintenant très répandue, provient du fait que la réaction permet d'attacher de manière covalente des groupements aryles sur le carbone, la plupart des métaux, les semi-conducteurs, les polymères et les diélectriques inorganiques ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SiC}$ ...). L'électrogreffage est aussi possible sur des oxydes conducteurs (« indium tin oxide »,  $\text{SnO}_2$ ) ou l'acier inoxydable. Les caractérisations électrochimiques (en particulier par mesures d'impédance), spectroscopiques (IR, XPS, RBS, ToF-SIMS) et microscopiques (AFM, STM) indiquent que l'on peut obtenir une monocouche dense sur certains substrats. L'épaisseur des films peut cependant

atteindre quelques centaines de nm. Tous ces films sont stables et résistent au rinçage dans de nombreux solvants, même sous ultrasons. La liaison de surface a clairement été mise en évidence pour différents substrats. Des calculs théoriques (méthode DFT) confirment la formation de liaison covalente. L'un des grands avantages de cette approche est la simplicité de synthèse de précurseurs [11] portant de très nombreux substituants sur le noyau aromatique ( $-\text{COOH}$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{NH}_2$ ,  $\text{CN}$ , halogènes, alkyl...).

En pratique, le greffage de groupements aryles s'effectue en polarisant pendant quelques secondes ou minutes la surface de l'électrode à un potentiel plus négatif que le potentiel de réduction du sel de diazonium correspondant (+ 0,2 à - 0,5  $V_{\text{SCE}}$ ) dans un solvant aprotique (acétonitrile). Il se forme un film de polyphénylène qui bloque progressivement le transfert électrochimique. La réaction peut aussi être conduite dans l'eau (pH plutôt acide) ou dans des liquides ioniques en concentration 1-10 mM. Sur les métaux suffisamment réducteurs (Fe, Cu, Ni...), le greffage est spontané dès que le métal est mis en contact avec la solution. Une réaction spontanée est aussi observée sur des métaux précieux (Au, Pt...) selon un mécanisme qui reste à expliquer. Le greffage est enfin possible sur les diélectriques (polymères organiques, diélectriques inorganiques...) en ajoutant un réducteur chimique dans la solution, par exemple l'acide hypophosphoreux, il est alors nécessaire d'augmenter la concentration du sel de diazonium (> 0,1 M).

À l'échelle moléculaire, le greffage de groupements aryles implique la formation d'un radical aryle électrogénéré qui réagit avec la surface (figure 1b). Dans le cas du silicium, les caractérisations IR et les observations STM suggèrent que le processus débute avec la capture d'un atome d'hydrogène en surface par un premier radical. L'étape suivante est l'accrochage d'un second radical sur le radical de surface ainsi créé. À l'échelle moléculaire, on obtient une couche ordonnée où les cycles aryles sont ancrés verticalement sur la surface  $\text{Si}(111)$  (figure 4a et b). Un site de surface sur deux est occupé par un groupement aryle car la maille de la surface

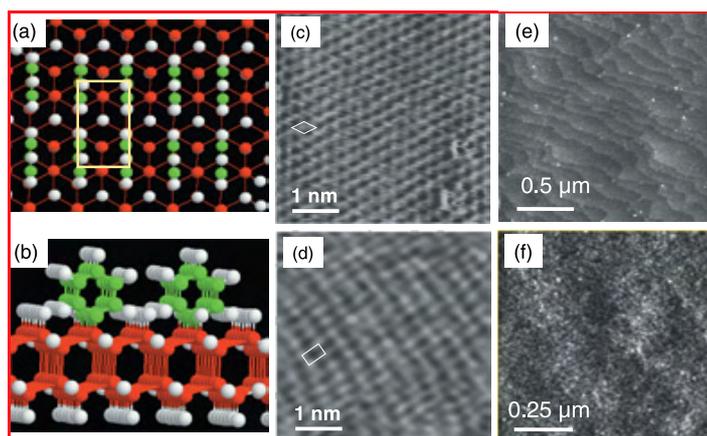


Figure 4 - Couche phényle greffée par réduction de sels de diazonium sur une surface  $\text{Si}(111)$ .

(a-b) Structure moléculaire (vue de dessus et vue 3D). Les mailles  $(1 \times 1)$  et  $(1 \times \sqrt{3})$  correspondent à la surface nue (terminée par une monocouche d'atomes d'hydrogène) et à la surface greffée. La distance  $\text{Si-Si} = 3,84 \text{ \AA}$ ; (c-d) Images STM en très haute résolution avant et après greffage. Noter que la structure atomique de la surface passe d'une symétrie hexagonale à une symétrie rectangulaire après greffage; (e-f) Topographie de la surface (images AFM) à grande échelle : on réalise une monocouche (image e) qui épouse la structure de la surface  $\text{Si}(111)$  pour une charge électrique  $Q = 450 \text{ mC/cm}^2$ . Les terrasses planes et les marches atomiques sont bien visibles. Une polymérisation de surface se produit (image f) pour une charge  $Q = 1 \text{ mC/cm}^2$ , ce qui masque la morphologie de la surface  $\text{Si}(111)$ . D'après [22].

initiale ( $\sim 12,7 \text{ \AA}^2$ ) est environ deux fois plus petite que la section d'un cycle aromatique ( $20\text{-}22 \text{ \AA}^2$ ). Ce modèle moléculaire a été confirmé par des observations STM en très haute résolution (figure 4c et d). On notera que l'obtention de domaines moléculaires ordonnés par réaction électrochimique est un phénomène rare. D'une part le greffage ne dure que quelques secondes, ce qui est très court par rapport à la constante de temps d'auto-assemblage moléculaire (figure 1a); d'autre part l'accrochage irréversible des molécules sur la surface empêche tout réarrangement moléculaire en surface (absence de mobilité de surface). Le greffage s'apparente donc plus à un phénomène de jeu de fléchettes dans lequel les molécules s'accrochent aléatoirement et irréversiblement sur la surface. La formation de domaines moléculaires sur le silicium suggère néanmoins un phénomène de nucléation/croissance, probablement dû à des interactions entre les cycles aryles de surface et les radicaux venant se greffer sur un site atomique voisin ( $\pi$ -stacking). Obtenir une telle structure requiert d'optimiser les conditions électrochimiques (potentiel, concentration des précurseurs, etc.). En particulier si l'on génère les radicaux aryles en excès, une polymérisation de surface se produit (figure 5). La couche obtenue est de type polyphénylène désordonné mais inclut aussi des liaisons azo ( $-\text{N}=\text{N}-$ ) dues à l'attaque du diazonium lui-même sur les intermédiaires de croissance de la couche. Ce mécanisme, qui entre en compétition cinétique avec le greffage, est responsable des différences de topographie de la surface de silicium greffée (figure 4e et f). Un contrôle précis de la charge électrique permet d'obtenir une monocouche qui épouse fidèlement la structure à grande échelle en terrasses et marches de la surface hydrogénée. Pour une charge électrique dépassant une valeur critique, la polymérisation de surface empêche de voir la structure sous-jacente de la surface.

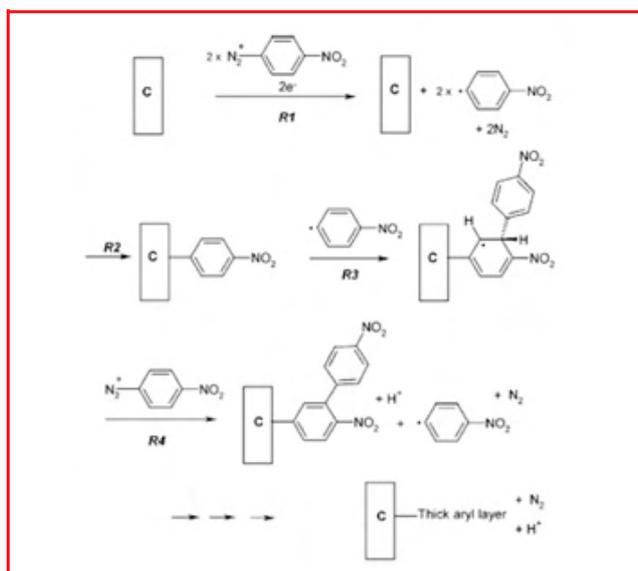


Figure 5 - Polymérisation de surface par réduction électrochimique de sels de diazonium (substitué  $-\text{NO}_2$ ) (d'après [10]).

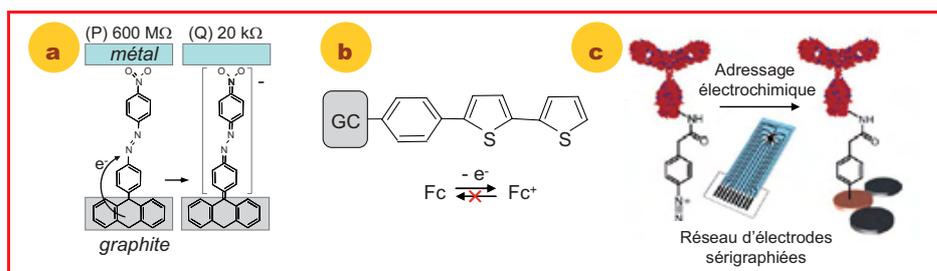


Figure 6 - Quelques exemples d'applications du greffage organique par réduction de sels de diazonium.

(a) Dispositif électronique à changement de conductance : la structure initiale de type phényle (P) est obtenue par électrogreffage de 4-nitrobiphényl sur carbone. Cet état présente une forte résistance  $600 \text{ M}\Omega$ . La structure quinonique (Q) de faible résistance  $20 \text{ k}\Omega$  résulte de l'application d'une impulsion de potentiel de  $4\text{V}$ . Le retour à l'état initial  $\text{Q} \rightarrow \text{P}$  nécessite environ 60 minutes (d'après [12]); (b) Diode électrochimique : le greffage d'une couche bithiényl rend la réaction  $\text{Fc} \rightarrow \text{Fc}^+ + e^-$  irréversible dans l'acétonitrile (la réduction des espèces  $\text{Fc}^+$  est bloquée) alors que la même réaction est réversible sur une électrode nue (d'après [13]); (c) Immobilisation directe et adressage direct de protéines : un anticorps modifié par un groupement diazonium est greffé sélectivement sur des microélectrodes de carbone sérigraphiées adressables individuellement (électrode rouge) (d'après [14]).

Le greffage moléculaire par réduction de sels de diazonium est employé dans de nombreuses applications dont trois exemples sont donnés dans la figure 6. La figure 6a décrit un dispositif à conductance variable constitué d'une couche mince de 4-nitro azobenzène greffée sur carbone. L'application d'impulsions de potentiel induit une modification de la structure de la couche qui s'accompagne d'une réduction spectaculaire de la résistance du film (« conductance switching »), une propriété qui pourrait intéresser l'électronique moléculaire [12]. La figure 6b montre une diode moléculaire obtenue par greffage de groupements phényles substitués en para par un groupe bithiényl : la réaction redox  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$  est irréversible sur cette électrode modifiée (le courant ne passe que dans le sens de l'oxydation) alors que la réaction est réversible sur l'électrode nue [13]. La figure 6c concerne la modification par diazotation de molécules biologiques (anticorps, brins d'ADN, etc.), voire de nanoparticules, une technique qui permet leur immobilisation sélective sur une électrode. L'exemple concerne l'immobilisation sélective d'anticorps sur une partie des microélectrodes sérigraphiées en vue de réaliser des biocapteurs capables de détecter des entités multiples par électro-adressage [14]. D'autres applications industrielles concernent le greffage spontané de noir de carbone par des sels de diazonium. La société Cabot produit par cette méthode des encres d'imprimerie et des revêtements pour carrosserie automobile.

## Électrogreffage anodique

Le greffage anodique nécessite d'établir des conditions particulières avec les substrats réactifs parce qu'il entre en compétition avec l'oxydation de la surface. À ce jour, le silicium en conditions anhydres et en absence d'oxygène, le carbone, le platine et l'or ont été électrogreffés de façon contrôlée en conditions anodiques. Nous décrirons successivement le greffage des organomagnésiens, des amines, des carboxylates et des alcools.

## Réactifs de Grignard

Chazalviel *et coll.* ont étudié depuis 1996 le greffage de chaînes alkyles sur silicium par oxydation électrochimique de réactifs de Grignard, d'abord sur une surface hydrogénée de silicium poreux, puis sur une surface plane  $\text{Si}(111)$ . Dans ce dernier cas, les auteurs ont démontré que l'on forme une monocouche de groupements méthyles, à partir du dérivé

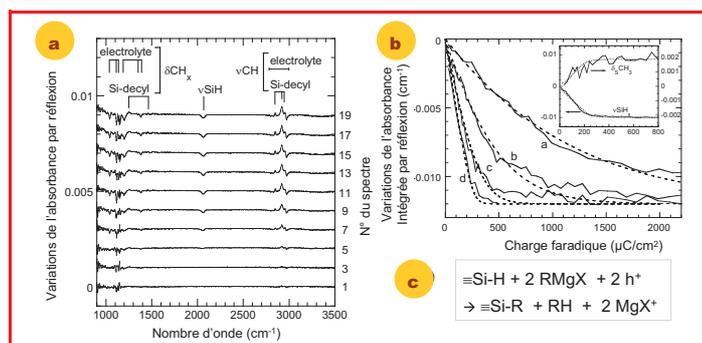


Figure 7 - Greffage de groupements méthyles par oxydation du dérivé CH<sub>3</sub>-MgBr.

(a) Série de spectres IR enregistrés *in situ* pendant le greffage montrant la disparition totale des liaisons de surface Si-H (2 080 cm<sup>-1</sup>) et l'apparition de bandes IR associées à la formation de liaisons Si-CH<sub>3</sub> (2 980 cm<sup>-1</sup>). L'oxydation de la surface (région 800-1 000 cm<sup>-1</sup>) est négligeable ; (b) Analyse des spectres montrant que le taux de couverture est proportionnel à la charge électrochimique. Les courbes (a-d) correspondent à une densité croissante du courant d'électrogreffage (30, 100, 300 et 1 000 μA/cm<sup>2</sup>). La saturation correspond approximativement à l'échange de deux électrons par atome de silicium de surface, en accord avec le modèle présenté en (c). (D'après [15]).

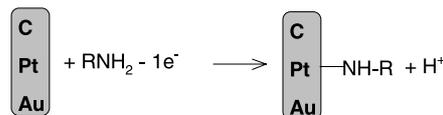
CH<sub>3</sub>-MgBr, et plus généralement une monocouche alkyle avec une chaîne carbonée saturée plus longue [15]. L'un des avantages de cette approche est de permettre de greffer des chaînes alkyles courtes, ce qui n'est pas possible par hydrosilylation. La formation d'une liaison Si-C a été clairement identifiée par spectroscopie XPS. Les mécanismes de greffage ont été étudiés par spectroscopie IR *in situ*. La série de spectres IR (figure 7a) montre la disparition totale des liaisons Si-H (2 080 cm<sup>-1</sup>) et l'apparition d'une bande IR vers 2 980 cm<sup>-1</sup> associée à la formation de liaisons Si-CH<sub>3</sub>. Le taux de couverture final est proche de 100 % et, de manière remarquable, l'oxydation de la surface est négligeable (région 800-1 000 cm<sup>-1</sup>) car l'électrolyte est intrinsèquement anhydre (toute trace d'eau est éliminée par le réactif de Grignard). L'analyse des spectres IR (figure 7b) indique que le taux de greffage varie linéairement avec la charge électrochimique (l'insert montre les variations opposées des intensités des bandes IR associées aux liaisons Si-H et CH). La saturation correspond à la charge théorique de deux électrons échangés par atome de silicium de surface, en accord avec le modèle réactionnel idéal (figure 7c). La réaction peut être réalisée dans les solvants habituels des organomagnésiens : l'éther et le tétrahydrofurane (THF), mais aussi dans le benzène ou le dichlorobenzène. Pour éviter que le solvant ne se dégrade et que le silicium ne s'oxyde sous polarisation anodique, la réaction doit être conduite dans une atmosphère contrôlée (dans une boîte à gants en l'absence de vapeurs d'eau et d'oxygène).

Dans le cas des dérivés insaturés, il se forme une couche polymère [16] parce que les radicaux électrogénérés réagissent avec les chaînes greffées, à l'instar de ce qui a été décrit pour les radicaux aryles dans la figure 5. Dans le cas des halogénures de vinyle ou éthyne magnésium, on observe la croissance de couches de polymères complexes présentant des chaînes saturées portant des halogènes et des groupes éthyneyles. Dans le cas des organomagnésiens aromatiques (halogénure de phényle ou chlorophényle magnésium), on obtient des polymères de type de polyphénylène avec des épaisseurs pouvant atteindre 100 nm.

## Amines

Les amines primaires se greffent dans une plage de potentiels situés entre 1,0 et 1,5 V<sub>SCE</sub> [17-18]. Avec un

potentiel de réaction aussi positif, le greffage n'est possible que sur carbone, l'or et le platine. Le mécanisme de la réaction est le suivant (noter que les amines secondaires se greffent difficilement et les amines tertiaires ne se greffent pas) :



À l'échelle moléculaire et sur un substrat stable, le radical cation initialement formé perd un proton pour former un C-radical. Celui-ci s'isomérisé en un radical aminyl  $\bullet\text{NH-R}$  qui se greffe sur la surface.

Le processus de greffage se manifeste par une vague anodique qui disparaît lors des balayages suivants (même si la solution est agitée entre deux balayages). La stabilité et la résistance de la couche à des lavages prolongés dans différents solvants indiquent l'existence d'une liaison forte entre la couche et le carbone. L'oxydation de l'éthylènediamine pure sur une électrode de platine conduit à un film de type polyéthylènediamine. Le greffage d'amines a été caractérisé par électrochimie ; dans le cas du greffage de la 4-nitrobenzylamine, on observe la réduction du groupe nitrophényle. La liaison Pt-N a été identifiée par XPS parallèlement à une augmentation du signal N1s. La composition de la couche électrogreffée a été caractérisée par des mesures SIMS (avec une amine soufrée) et infrarouge (notamment avec des dérivés portant un substituant nitro). Les observations AFM indiquent que l'épaisseur du film obtenu avec la tridécylamine atteint 4,7 nm.

L'électrogreffage d'amines a été utilisé pour former des composites carbone-époxy, afin de fabriquer des catalyseurs supportés et des matériaux échangeurs d'anion. De manière surprenante, les surfaces du fer et des métaux industriels sont spontanément modifiées par simple trempage dans une solution d'amines, mais le schéma réactionnel est sans doute différent de celui présenté ci-dessus. Lorsqu'un mélange époxy-diamine est déposé sur l'aluminium ou le titane, les ions métalliques diffusent dans la couche organique pour former un complexe organométallique où l'amine transfère sa paire électronique libre au métal, ce qui conduit à des composites métal époxy [19].

## Carboxylates

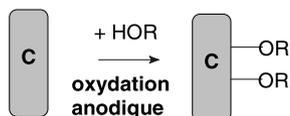
L'oxydation électrochimique des carboxylates RCOO<sup>-</sup> (réaction de Kolbe) est l'une des plus anciennes réactions connues en électrochimie. Elle conduit à la formation de dimères R-R en solution. Cependant, si on utilise une électrode de carbone [20], on observe comme pour les amines une décroissance rapide de la vague d'oxydation (vers 0,8-1,2 V<sub>SCE</sub>) lors des balayages suivants, signe de l'inhibition de la surface par suite de la formation d'une couche organique. Cette méthode a été utilisée pour greffer des catalyseurs sur la surface de feutres de carbone et pour des applications analytiques, par exemple le dosage de l'acétaminophène, d'aminoglobulines ou de la dopamine.

Le greffage a été caractérisé électrochimiquement par l'observation du couple naphthalène/naphthalène radical anion immobilisé lorsque le carbone a été greffé par oxydation du carboxylate de l'acide naphthalène acétique. L'épaisseur du film multicouche formé à partir du carboxylate précédent (3,1 nm) démontre l'existence d'une polymérisation de surface plus ou moins importante selon les conditions opératoires. Une autre méthode d'étude, largement utilisée

dans la littérature, consiste à mesurer la cinétique de transfert redox avec des couples redox réversibles (ferrocène/ferrocinium,  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ ...). La vitesse de transfert redox décroît au fur et à mesure de la progression du greffage. Dans certains cas, le transfert redox peut même disparaître complètement.

## Alcools

Le greffage des alcools s'effectue par anodisation du carbone [21] dans l'acide sulfurique dilué à des potentiels très positifs (2,0 V/fil d'argent). Il se forme des éthers :



La couche greffée résiste au lavage sous ultrasons, indiquant une liaison forte avec la surface et les auteurs ont attribué le greffage à l'attaque nucléophile d'un « radical cation » du carbone par l'alcool. Ce mécanisme est donc complètement différent de ceux observés précédemment qui faisaient intervenir des radicaux. Ces couches d'éthers ont été caractérisées par l'inhibition de la réponse électrochimique de sondes redox, par des mesures d'angle de contact (qui passe de 64° pour le carbone nu à 82° pour  $\text{R} = \text{C}_8\text{H}_{17}$ ) et par des mesures d'impédance. Selon la même procédure, il est possible de fixer des glycols, ce qui conduit à des surfaces modifiées telles que celle du schéma pour  $\text{R} = \text{OH}$ . Ces électrodes modifiées ont été utilisées pour doser la dopamine en présence d'acide ascorbique, et les ions alcalino-terreux, pour empêcher l'adsorption de protéines et pour fabriquer des phases stationnaires de chromatographie.

## Conclusions

Cette courte revue montre que l'électrochimie offre un certain nombre d'atouts pour former des couches minces organiques qui sont réellement greffées de manière covalente sur des substrats conducteurs (carbone ou métaux) ou semi-conducteurs, et même sur des diélectriques (si l'on ajoute un réducteur en solution, comme pour les dépôts métalliques). La plupart de ces méthodes sont basées sur une chimie radicalaire de surface. La réaction électrochimique produit ces radicaux au voisinage immédiat de la surface de l'électrode, ce qui favorise leur greffage. La méthode permet d'avoir facilement des films minces organiques. Obtenir une monocouche est cependant possible, mais cela requiert de limiter les processus parallèles de polymérisation par attaque de radicaux sur les molécules greffées. Des études systématiques sont alors nécessaires pour faire varier les conditions opératoires. À ce jour, il existe un nombre très limité de travaux, en particulier avec le silicium, démontrant la formation de monocouches. Étant donné les développements actuels de la chimie radicalaire, il est fort probable que de nombreuses autres méthodes de greffage restent à découvrir.

## Note et références

- (1) Cette restriction exclut du champ de cet article l'électrodéposition de polymères conducteurs en couches minces, dont la liaison film-surface n'a pas été véritablement étudiée et bien que ce soit l'une des techniques de modification organique de surface les plus anciennement utilisées par la communauté des électrochimistes.
- [1] Ulman A., Formation and structure of self-assembled monolayers, *Chem. Rev.*, **1995**, *96*, p. 1533.

- [2] Love C.J., Estroff L.A., Kriebel J.K., Nuzzo R.G., Whitesides G.M., Self-assembled monolayers of thiolates on metals as a form of nanotechnology, *Chem. Rev.*, **2005**, *105*, p. 1103.
- [3] Poirier G., Characterization of organosulfur molecular monolayers on Au(111) using scanning tunneling microscopy, *Chem. Rev.*, **1997**, *97*, p. 1117.
- [4] Woodruff D.P., Adsorbate structure determination using photoelectron diffraction: methods and applications, *Surface Science Reports*, **2007**, *62*, p. 1.
- [5] Wayner D.D.M., Wolkow R.A., Organic modification of hydrogen terminated silicon surfaces, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, **2002**, *2*, p. 23.
- [6] Buriak J.M., Organometallic chemistry on silicon and germanium surfaces, *Chem. Rev.*, **2002**, *102*, p. 1271.
- [7] Gorostiza P., Henry de Villeneuve C., Sun Q.Y., Sanz F., Wallart X., Boukherroub R., Allongue P., Water exclusion at the nanometer scale provides long-term passivation of silicon (111) grafted with alkyl monolayers, *J. Phys. Chem.*, **2006**, *B110*, p. 5576.
- [8] Palacin S., Bureau C., Charlier J., Deniau G., Mouanda B., Viel P., Molecules-to-metal bonds: electrografting polymers on conducting surfaces, *ChemPhysChem*, **2004**, *5*, p. 1468.
- [9] Deniau G., Azoulay L., Bougerolles F., Palacin S., Surface electroinitiated emulsion polymerization: grafted organic coatings from aqueous solutions, *Chem. Mat.*, **2006**, *18*, p. 5421.
- [10] Pinson J., Podvorica F., Attachment of organic layers to conductive and semiconductive surfaces by reduction of diazonium salts, *Chem. Soc. Rev.*, **2005**, *34*, p. 429.
- [11] Lyskawa L., Bélanger D., Direct modification of a gold electrode by electrochemical reduction of *in situ* generated aminophenyl monodiazonium cations, *Chem. Mat.*, **2006**, *18*, p. 4755.
- [12] McCreery R., Dieringer J., Solak A.O., Snyder B., Novak A.M., McGovern W.R., Duvall S., Molecular rectification and conductance switching in carbon-based molecular junctions by structural rearrangement accompanying electron injection, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, p. 6200.
- [13] Fave C., Leroux Y., Trippé G., Randriamahazaka H., Noel V., Lacroix J.-C., Tunable electrochemical switches based on ultra-thinorganic films, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, *129*, p. 1890.
- [14] Corgier B.P., Marquette C.A., Blum L., Diazonium-protein adducts for graphite electrode microarrays modification: direct and addressed electrochemical immobilization, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *125*, p. 18328.
- [15] a) Fidélis A., Ozanam F., Chazalviel J.-N., Fully methylated atomically flat (111) silicon surface, *Surf. Sci. Lett.*, **2000**, *444*, p. L7-L10 ; b) Fellah S., Teyssot A., Ozanam F., Chazalviel J.-N., Vigneron J., Etcheberry A., Kinetics of electrochemical derivatization of the silicon surface by Grignards, *Langmuir*, **2002**, *18*, p. 5851.
- [16] Fellah S., Amiar A., Ozanam F., Chazalviel J.-N., Vigneron J., Etcheberry A., Stchakovsky M., Grafting and polymer formation on silicon from unsaturated Grignard: I-aromatic precursors, *J. Phys. Chem.*, **2007**, *B 111*, p. 1310 et réf. citées.
- [17] Gallardo I., Pinson J., Vila N., Spontaneous attachment of amines to carbon and metallic surfaces, *J. Phys. Chem.*, **2006**, *B 110*, p. 19521 et réf. citées.
- [18] Cruickshank A.C., Tan E.S.Q., Brooksby P.A., Downard A.J., Are redox probes a useful indicator of film stability? An electrochemical, AFM and XPS study of electrografted amine films on carbon, *Electrochem. Comm.*, **2007**, *9*, p. 1456 et réf. citées.
- [19] Bentadjine S., Petiaud R., Roche A.A., Massardier V., Organo-metallic complex characterization formed when liquid epoxy-diamine mixtures are applied onto metallic substrates, *Polymer*, **2001**, *42*, p. 6271.
- [20] Brooksby P.A., Downard A.J., Yu S.S.C., Effect of applied potential on arylmethyl films oxidatively grafted on carbon surfaces, *Langmuir*, **2005**, *31*, p. 11304.
- [21] Maeda H., Katayama K., Matsui R., Yamauchi Y., Ohmori H., Surface improvement of glassy carbon electrode anodized in triethylene glycol and its applications to electrochemical HPLC analysis of protein containing samples, *Analytical Sciences*, **2000**, *16*, p. 293 et réf. citées.
- [22] Allongue P., Henry de Villeneuve C., Cherouvrier G., Cortès R., Bernard M.-C., Phenyl layers on H-Si(111) by electrochemical reduction of diazonium salts: monolayer versus multilayer formation, *J. Electroanal. Chem.*, **2003**, *550-551*, p. 161.



**Philippe Allongue**

est directeur de recherche CNRS au Laboratoire de physique de la matière condensée, CNRS, École polytechnique\*.

**Jean Pinson**

est professeur émérite à l'université Paris-Diderot\*\*.



**P. Allongue**

**J. Pinson**

\* Laboratoire de physique de la matière condensée, CNRS UMR 7643, École polytechnique, 91128 Palaiseau.

Courriel : philippe.allongue@polytechnique.fr

\*\* Laboratoire Analyse et Environnement, ESPCI, 10 rue Vauquelin, 75231 Paris Cedex 05.

Courriel : jean.pinson@espci.com

# Le silicium poreux

## Nouvelles applications de ce matériau aux propriétés remarquables

Bernard Gauthier-Manuel

**Résumé** L'oxydation anodique du silicium en milieu fluorhydrique conduit à un matériau poreux aux propriétés remarquables. La présence de structures à l'échelle nanométrique est responsable de photoluminescence intense. La très large gamme de diamètres de pores disponible ainsi que la surface spécifique élevée obtenue permettent des applications en optique (cristaux photoniques) et en microfabrication (couches sacrificielles). Cet article décrit le procédé électrochimique de sa fabrication, quelques méthodes de caractérisation, ainsi que de nouvelles applications de ce matériau dans les domaines de la microénergie (piles à combustible) et de la séparation moléculaire.

**Mots-clés** Silicium poreux, pile à combustible, source d'hydrogène, greffage.

**Abstract** **Porous silicon: some new applications of this material with astonishing properties**  
Anodic oxidation of silicon wafer in fluorhydric acid solution leads to a porous material with surprising properties. Structures at nanometric scale are source of deep photoluminescence. The very large scale of pore size available and the high specific surface obtained allows optical and microfabrication applications. This paper describes the electrochemical process of this material, some characterization methods, and some new applications in the fields of microenergy and molecular separation.

**Keywords** Porous silicon, fuel cell, hydrogen source, grafting.

La formation de pores au cours de l'anodisation du silicium en milieu fluorhydrique fut découverte de manière fortuite par Uhlir en 1956 [1]. Le récit de cette découverte par l'auteur est édifiant [2] : voulant polir électrochimiquement un monocristal de silicium de type P afin d'en éliminer des défauts de sciage, il obtint une surface brune et mate, et non pas lisse et brillante comme prévu. De plus, immergé dans de l'eau distillée, ce nouveau matériau dégageait des bulles d'hydrogène. En 1958, Turner décrit, lui aussi, le changement de couleur d'une plaque de silicium anodisé [3]. Ce n'est que bien plus tard que la microscopie électronique put fournir des images des pores de taille nanométrique constituant ce nouveau matériau.

La très grande surface spécifique (100-600 m<sup>2</sup>/g) de ce matériau le rend très réactif vis-à-vis des agents extérieurs tels que l'oxygène ou bien l'eau par exemple. La petite dimension de ses pores le rend très vulnérable, par condensation capillaire, à la contamination par les aérosols présents dans le milieu ambiant. Enfin, il a été montré, par des modifications du spectre de fluorescence, que la nanostructure composée de cristallites évoluait aussi par recristallisation au cours du temps.

Du fait de ce manque de stabilité aussi bien physique que chimique, le silicium poreux est resté longtemps une curiosité de laboratoire, sans applications. En 1990, la découverte de ses surprenantes propriétés de photoluminescence intense à température ambiante dans le visible a relancé l'intérêt pour ce matériau [4]. Le fait de pouvoir choisir l'indice de réfraction en jouant sur la porosité en fait un matériau de choix pour la réalisation de dispositifs photoniques.

De gros efforts de stabilisation de sa surface par greffage de monocouches auto-assemblées afin de l'isoler du milieu extérieur conduisent à un matériau plus stable. Cette

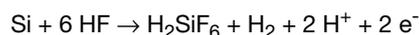
technique permet aussi le développement de nouvelles applications, comme par exemple la réalisation de microsystèmes chromatographiques [5] ou de membranes conductrices de protons [6].

### Fabrication

Le silicium poreux est généralement obtenu par voie électrochimique<sup>(1)</sup>, en anodisant une plaque de silicium dans une solution aqueuse d'acide fluorhydrique. L'addition d'une partie plus ou moins importante d'éthanol permet de diminuer la tension de surface, et donc de faciliter l'évacuation des bulles d'hydrogène produites lors de l'anodisation.

### Mécanisme électrochimique

Le silicium n'est pas soluble dans l'acide fluorhydrique car une couche de passivation Si-H se forme instantanément à sa surface. Le mécanisme exact de la dissolution n'est pas connu de façon certaine. Le consensus actuel proposé par Lehmann et Gösele est le suivant [7] :



Le passage d'un courant permet de générer l'espèce soluble H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>.

Dans ce modèle, l'apport du courant à l'interface silicium/électrolyte doit se faire par une conduction des trous dans le matériau dopé semi-conducteur pour neutraliser les électrons produits par la réaction électrochimique. Dans le cas de silicium dopé négativement, il faut générer ces trous par un éclairage de la surface du silicium. Deux phénomènes agissent simultanément : l'oxydation électrochimique du

silicium et la dissolution chimique de l'espèce produite dans le bain d'anodisation. Comme dans toute jonction semi-conductrice, une zone de déplétion est formée à l'interface silicium/électrolyte. La largeur de cette zone dépend du niveau de dopage du silicium et de la courbure de l'interface. L'anodisation a lieu de préférence là où la courbure est grande, c'est-à-dire au fond des pores. On génère ainsi une interface silicium/électrolyte instable [8], permettant la croissance en profondeur de la porosité. De plus, lorsque les zones de déplétion de deux pores adjacents se rencontrent, l'anodisation s'arrête, ce qui interdit la coalescence des pores.

Les paramètres de l'anodisation (densité de courant  $\sigma$ , type et niveau de dopage du silicium utilisé, composition chimique du bain) permettent de choisir les caractéristiques du matériau obtenu (porosité, diamètre et morphologie des pores). Il est possible d'obtenir un diamètre moyen des pores allant de quelques nanomètres à plusieurs microns. La porosité peut aussi varier considérablement, pouvant atteindre 90 % au prix d'une fragilité extrême. La densité de courant doit rester inférieure à une valeur limite correspondant au seuil d'électropolissage. À partir de ce seuil, on assiste à un polissage uniforme de la surface du silicium sans formation de pores. Le fait de pouvoir contrôler ces paramètres dans une large gamme en fait donc un matériau très versatile, apte à être utilisé dans de très nombreuses applications.

### Dispositifs pratiques

La manière la plus évidente de procéder est d'utiliser la tranche de silicium suffisamment dopé comme anode, une contre électrode de platine assurant le retour du courant. Cela nécessite la métallisation préalable de la face arrière du substrat afin d'obtenir un bon contact ohmique.

Il est cependant préférable d'utiliser une cellule à deux compartiments (figure 1). C'est l'électrolyte qui assure la conduction en face arrière du substrat, évitant ainsi l'étape préalable de métallisation (gênante dans certaines

applications). Une étanchéité parfaite des deux compartiments est indispensable au bon fonctionnement du dispositif. Cette configuration, qui permet l'anodisation de substrats préalablement usinés en face arrière, est requise pour la réalisation de membranes poreuses.

## Caractérisation

### Microscopie électronique

Du fait de la conductivité électrique suffisante du silicium dopé utilisé, la microscopie électronique à balayage (MEB) est une méthode de choix pour visualiser la structure de ce matériau poreux. L'échantillon est observé directement, sans métallisation préalable. Dans le cas de pores nanométriques, il est indispensable de recourir à un MEB à effet de champ pour avoir la résolution nécessaire. Deux images obtenues par cette technique illustrent la diversité de structures qu'il est possible d'obtenir (figure 2). Le choix des paramètres de l'anodisation peut conduire soit à des canaux rectilignes (figure 2a), soit à une structure davantage autosimilaire (structure invariante par changement d'échelle) (figure 2b).

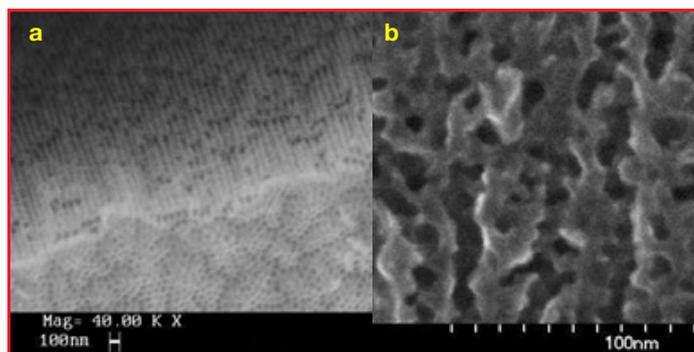


Figure 2 - Images MEB de a) pores rectilignes de diamètre 80 nm obtenus avec une densité de courant de 250 mA/cm<sup>2</sup>, b) pores tortueux de diamètre 10 nm obtenus avec une densité de courant de 50 mA/cm<sup>2</sup>.

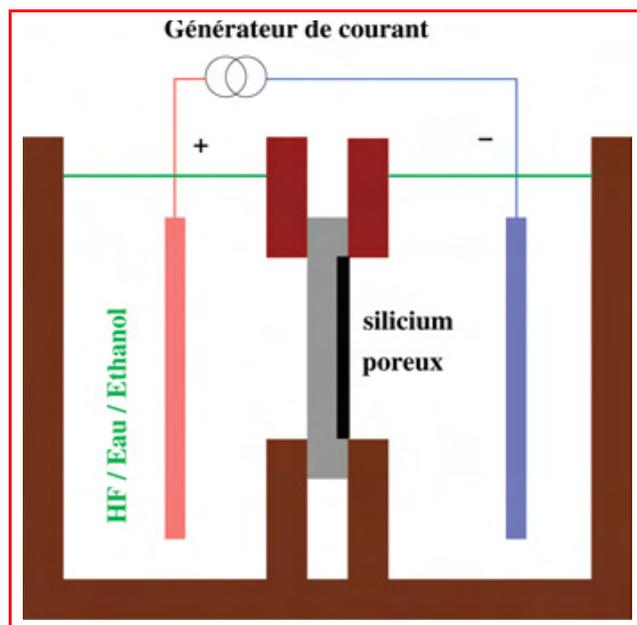


Figure 1 - Schéma d'une cellule d'anodisation à deux compartiments.

### Microscopie à force atomique (AFM)

Cette méthode, très en vogue actuellement, se révèle être malheureusement bien peu satisfaisante : les images ne sont pas représentatives de la structure et fluctuent au gré des réglages de l'appareil. La figure 3 représente la surface d'un échantillon de silicium poreux de même nature que celui utilisé pour obtenir l'image MEB de la figure 2b.

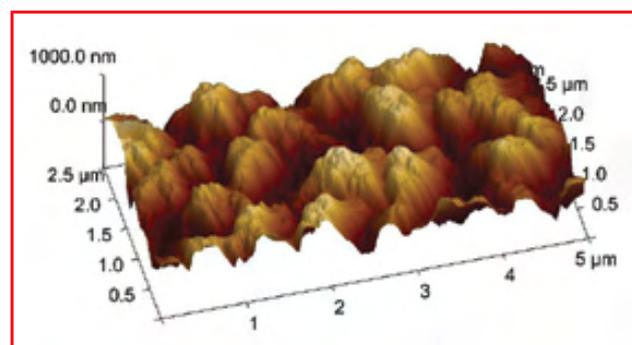


Figure 3 - Image AFM d'une surface de silicium poreux.

## Réfectométrie optique

L'un des paramètres importants du silicium poreux est sa porosité dont dépend essentiellement l'indice de réfraction. Le principe est très simple : l'échantillon est éclairé en lumière blanche sous incidence normale et la lumière réfléchie est analysée au moyen d'un spectromètre. La courbe obtenue, intensité = f(longueur d'onde), permet par une modélisation d'obtenir simultanément l'épaisseur et l'indice de réfraction complexe de la couche de silicium poreux. On en déduit alors, par un modèle de milieu effectif [9], l'épaisseur de la couche, sa porosité, ainsi que l'indice de réfraction du milieu interstitiel.

La figure 4 illustre une mesure de ce type avec l'accord parfait sur tout le domaine spectral étudié entre les points expérimentaux et la fonction réflectance calculée. La détermination de la valeur de l'indice de réfraction du milieu interstitiel permet d'affirmer que pour l'échantillon de silicium poreux étudié, ses pores sont remplis d'eau.

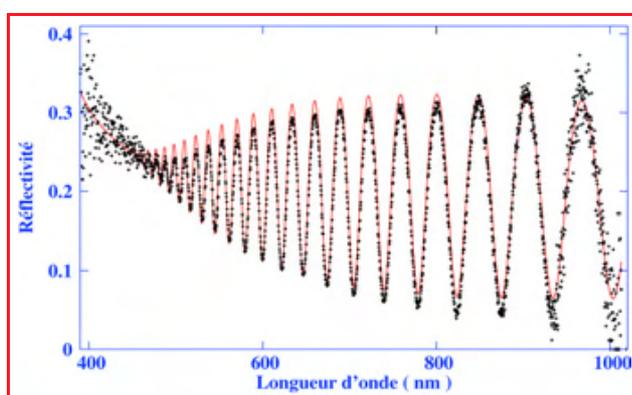


Figure 4 - Réflectance (mesure : noir + simulation : rouge) d'une couche de silicium poreux de 2 730 nm d'épaisseur, de porosité égale à 74 % et dont l'indice du milieu interstitiel est égal à 1,33.

## Applications

Les applications classiques mettant en jeu ses remarquables propriétés optiques (réalisation de filtres interférentiels, de diodes électroluminescentes), thermiques (couches isolantes) et mécaniques (couches sacrificielles pour la réalisation de MEMS, « micro-electro-mechanical systems ») ne seront pas davantage décrites ici [10-11]. Nous nous focaliserons uniquement sur de nouvelles applications physico-chimiques permises par le contrôle précis de la surface de ce matériau et tirant profit de sa surface spécifique élevée ainsi que du diamètre ajustable de ses pores.

Pour de nombreuses applications physico-chimiques, seule la nature des atomes de surface est importante ; c'est elle qui conditionne le comportement du matériau vis-à-vis de son environnement et impose ses propriétés macroscopiques. Aussi le substrat sert uniquement de support et sa nature chimique n'a que peu d'importance.

### Caractérisation des monocouches auto-assemblées (MAA)

Modifier une surface, le plus souvent de silice, afin d'en adapter ses propriétés est une technique largement développée, mais qui souffre du manque de caractérisation

prouvant que le matériau obtenu est conforme au matériau désiré. Travailler avec une surface lisse de silice rend très difficile l'analyse du greffage. Le principal problème est la très petite quantité de molécules disponibles pour l'analyse, trop souvent en deçà des seuils de sensibilité des techniques utilisables.

Du fait de sa surface spécifique importante, utiliser un support en silicium poreux présente l'avantage d'augmenter la quantité de molécules greffées, et donc de rendre l'opération de caractérisation plus aisée. Comme le silicium est transparent aux longueurs d'onde supérieures à 1,4  $\mu\text{m}$ , la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est particulièrement adaptée. Le silicium poreux, tel qu'il est obtenu par anodisation, est facilement oxydable en silice, ce qui le rend compatible avec la technique de silanisation utilisée habituellement pour réaliser une MAA sur de la silice.

Pour ce faire, et compte tenu de la grande réactivité du silicium poreux, l'étape d'hydroxylation (obtention des groupements -OH) doit se réaliser d'une manière plus douce que traditionnellement afin de ne pas trop déformer l'échantillon sous l'effet des contraintes d'une couche de silice trop épaisse. On utilisera un flux de lumière ultraviolette formant à l'atmosphère ambiante de l'ozone. Cela conduit à une surface de mouillage total caractéristique de la forme Si-OH d'une surface de silice [12].

À titre d'exemple, la figure 5 montre les modifications du spectre infrarouge produites lors du greffage de molécules de silane portant des groupements acides carboxyliques (-COOH)<sup>(2)</sup>. Les fréquences caractéristiques des liaisons C-O (1 398  $\text{cm}^{-1}$ ), C=O (1 720  $\text{cm}^{-1}$ ) et celles des groupements méthylènes (2 954  $\text{cm}^{-1}$ ) sont présentes dans l'échantillon greffé traduisant la réalité du greffage.

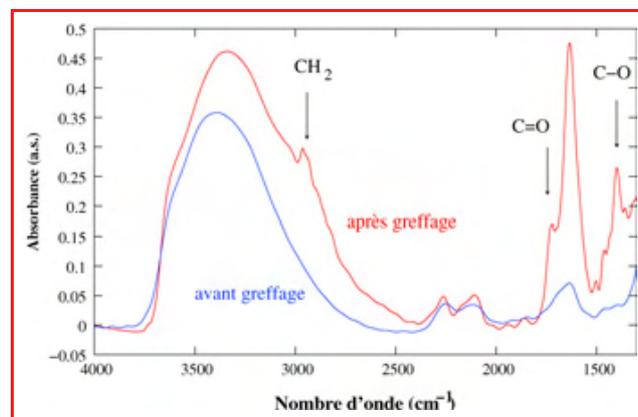
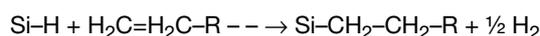


Figure 5 - Mise en évidence du greffage de molécules à la surface d'un échantillon de silicium poreux.

Il est possible aussi de greffer des molécules sur du silicium poreux hydrogéné par une technique d'hydrosilylation selon la réaction :



Le choix de la méthode dépend de l'objectif fixé ainsi que de la disponibilité des réactifs.

### Réalisation de membranes

Les membranes sont obtenues par anodisation de zones localisées par masquage d'une tranche de silicium. Le matériau utilisé pour masquer doit résister au bain d'acide fluorhydrique ; il peut être constitué par exemple d'or.

L'amincissement préalable de la tranche de silicium à l'épaisseur souhaitée est effectué par gravure humide dans KOH en procédant soit avec une technologie double face, conduisant à des membranes symétriques, soit simple face dans le cas où une surface plane est désirée. L'enregistrement de la tension au cours de l'anodisation, effectuée à intensité constante, permet de suivre la progression du front. Un comportement typique est visualisé sur la figure 6.

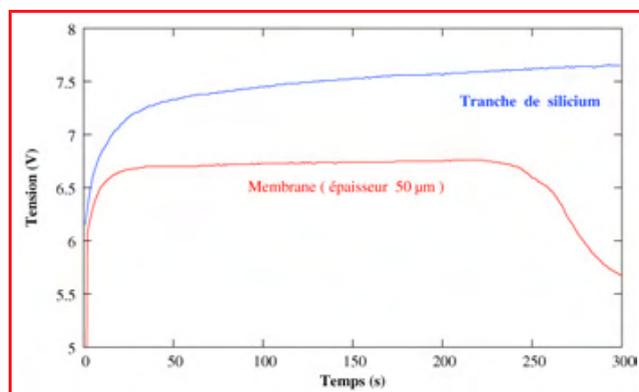


Figure 6 - Mise en évidence du débouchage des premiers pores de la membrane.

Après une croissance assez rapide de la tension, cette dernière croît linéairement lentement au fur et à mesure que la profondeur du silicium poreux augmente. Lorsque le premier pore débouche en face arrière, on assiste à une brusque décroissance de la tension, conséquence du court-circuit obtenu entre les deux compartiments. Il est alors nécessaire de stopper l'anodisation car tout le courant ultérieur passera par ce canal de moindre résistance et l'anodisation ne progressera plus. La mince couche de silicium non anodisé présent en face arrière est facilement usinée par un procédé de gravure plasma (RIE). Le contrôle visuel (le silicium poreux apparaît noir mat) suffit dans un premier temps pour différencier le silicium poreux du silicium.

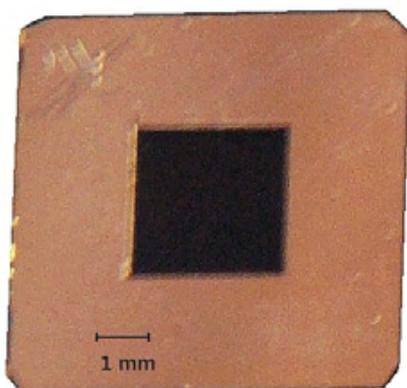


Figure 7 - Membrane de silicium poreux d'épaisseur 50 µm.

La figure 7 représente une membrane de silicium poreux 3 mm x 3 mm de 50 µm d'épaisseur, usinée au centre d'un support de 7 mm de côté.

Le principe de l'usinage collectif permet d'obtenir simultanément un grand nombre de membranes poreuses sur une plaque de diamètre 4" (soit 101,6 mm).

### Filtration

Séparer rapidement des molécules d'un échantillon biologique de petite taille est un challenge qui pourrait bien être gagné par l'utilisation de membranes ultraminces de silicium poreux [13]. Certes, le procédé de fabrication de ces membranes n'est pas électrochimique ; il met en jeu la recristallisation à haute température d'un film de silicium amorphe déposé sur une tranche de silicium oxydé. Après dissolution du support en silicium et de la couche de silice,

cela conduit à des membranes de 15 nm d'épaisseur comportant des trous dont le diamètre moyen, fixé par la température de recuit, est compris entre 5 et 25 nm. Avec une surface de 40 000 µm<sup>2</sup>, ces membranes sont capables de supporter une pression différentielle de 1 bar sans se rompre.

### Microénergie

#### Pile à combustible

L'essor actuel de l'électronique nomade nécessite des sources d'énergies puissantes et respectueuses de l'environnement. Les batteries utilisées actuellement montrent leurs limites, tant au niveau de l'autonomie obtenue que de la pollution engendrée par les déchets produits. Une solution séduisante pourrait être l'utilisation de piles à combustible fonctionnant à l'hydrogène. Ce type de source peut en effet produire de l'électricité en rejetant uniquement de l'eau. Encore faut-il disposer d'une version miniaturisée de cette source et avoir résolu le problème du stockage de l'hydrogène.

Nous porterons une attention particulière sur l'application développée au laboratoire dans le domaine de la microénergie [14-15], c'est-à-dire l'utilisation d'une membrane de silicium poreux comme conducteur protonique dans une pile à combustible miniature. L'idée est de reproduire à partir d'un squelette en silicium poreux, la structure moléculaire d'un film d'ionomère tel que le Nafion®, matériau de référence des membranes utilisées dans les piles de type PEM (« proton exchange membrane »). Sa structure présente une sensibilité élevée à l'hygrométrie provoquant une instabilité géométrique, responsable en partie du mauvais vieillissement des piles.

Pour ce faire, nous avons greffé chimiquement des molécules de silane portant des fonctions acides carboxyliques [6]. Par ajout d'électrodes et de catalyseur, nous avons ainsi pu réaliser une pile de petite dimension (7 mm x 7 mm x 300 µm) dont les performances illustrées par la figure 8 commencent à devenir intéressantes.

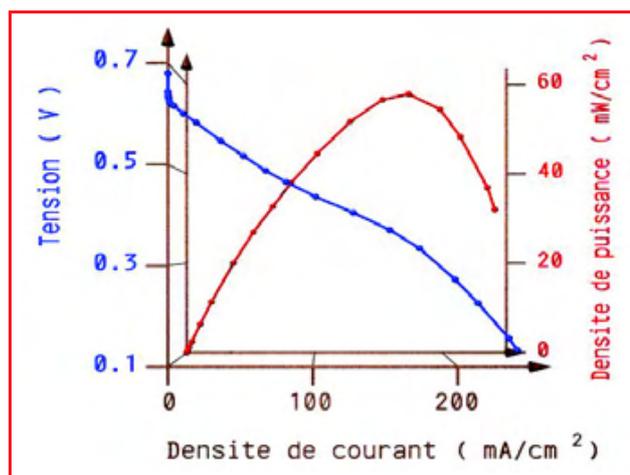


Figure 8 - Performances d'une pile à combustible miniature utilisant une membrane de silicium poreux rendue conductrice protonique.

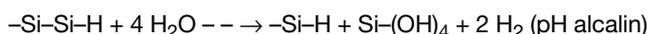
#### Source d'hydrogène

Le silicium poreux est obtenu par anodisation du silicium en milieu fluorhydrique. Lors de cette fabrication on obtient un matériau hydrophobe traduisant le fait que la surface est

sous forme  $\text{Si}-(\text{H})_x$  avec  $x$  variant de 1 à 3. Il est donc légitime d'explorer les potentialités de ce matériau vis-à-vis de la production d'hydrogène, carburant de choix pour alimenter une pile à combustible.

La première solution, mise en œuvre par une équipe de l'INSA de Lyon [16], consiste à utiliser ce silicium poreux comme réservoir d'hydrogène. Du fait de sa très grande surface spécifique ( $200 \text{ m}^2/\text{g}$ ), la quantité d'hydrogène stocké est importante mais pas suffisante pour assurer une autonomie intéressante d'une pile. Il est possible de faire beaucoup mieux en utilisant ce silicium hydrogéné comme source chimique d'hydrogène. C'est cette technique qui est présentement étudiée à l'institut FEMTO-ST de Besançon.

Le silicium poreux soumis à l'action d'une solution alcaline se dissout en dégageant de l'hydrogène selon la réaction suivante :



Comme la surface Si-H est régénérée au cours de la réaction, la totalité du silicium poreux disponible est utilisable pour la production d'hydrogène

Une mole de silicium produit deux moles d'hydrogène et en consomme quatre d'eau, soit le double de la quantité d'eau produite par la pile lors de la transformation de cet hydrogène en électricité. Il serait donc tout à fait intéressant de recycler cette eau de fonctionnement en l'utilisant pour la production de l'hydrogène. On résoudrait par la même occasion ce problème délicat de savoir quoi faire de l'eau générée par la pile.

La pression de stockage équivalente, compte tenu du recyclage, est de l'ordre de 800 bars pour un silicium de porosité égale à 50 %. Cette valeur est comparable avec la capacité d'une source à base de borohydure de sodium. Son avantage est de s'affranchir de l'utilisation de catalyseurs.

La grande surface spécifique du silicium poreux fait que cette réaction est suffisamment rapide pour pouvoir être utilisée comme générateur d'hydrogène pour alimenter une pile à combustible miniature.

## Conclusion

Le silicium poreux est un matériau qu'il est possible d'obtenir par voie électrochimique avec un très large éventail de structures. Ses propriétés thermiques et optiques remarquables permettent de l'utiliser à la réalisation de nombreux dispositifs, malgré une fabrication dangereuse liée à la manipulation de l'acide fluorhydrique. Les possibilités de modification chimique de sa surface, par

greffage de molécules, permettent le développement de nouvelles applications dans le domaine de la microénergie et de la séparation moléculaire. Enfin, il peut servir de source chimique d'hydrogène.

## Notes et références

- (1) Cependant une autre technique d'obtention (le recuit d'une couche mince de silicium amorphe) permet la réalisation de membranes solides ultraminesces (voir chapitre « Filtration »).
- (2) N-3[triméthoxysilyl-propyl] diéthylènediamine triacétique acide (Petrarch T2903).
- [1] Uhlir A., Electrolyte shaping of germanium and silicon, *Bell. Syst. Tech. J.*, **1956**, 35, p. 333.
- [2] [www.semiconductormuseum.com/Transistors/BellLabs/OralHistories/Uhlir/Uhlir\\_Page13.htm](http://www.semiconductormuseum.com/Transistors/BellLabs/OralHistories/Uhlir/Uhlir_Page13.htm)
- [3] Turner D.R., Electropolishing silicon in hydrofluoric acid solutions, *J. of Electrochemical Society*, **1958**, 105, p. 402.
- [4] Canham L.T., Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers, *Appl. Phys. Lett.*, **1990**, 57, p. 1046.
- [5] Méry E., Alekseev S.A., Zaitsev V.N., Barbier, D., Covalent grafting of ion-exchanging groups on porous silicon for microsystem applications, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **2007**, 126, p. 120.
- [6] Gauthier-Manuel B., Pichonat T., Nanostructured membranes: a new class of protonic conductor for miniature fuel cells, *AZoJono - Online Journal of Nanotechnology*, **2005**, 1, p. a0102.
- [7] Lehman V., Gösele U., Porous silicon formation: a quantum effect, *Appl. Phys. Lett.*, **1991**, 58, p. 856.
- [8] Valence A., Porous silicon formation: stability analysis of the silicon-electrolyte interface, *Phys. Rev. B*, **1995**, 52, p. 8323.
- [9] Bruggeman D.A.G., Berechnung verschiedener physikalischer konstanten von heterogenen substanzen, *Ann. Phys. (Leipzig)*, **1935**, 24, p. 636.
- [10] Canham L.T. (ed.), Properties of porous silicon, *EMIS Datareviews Series*, **1997**, 18.
- [11] Theiss W., Optical properties of porous silicon, *Surface Science Reports*, **1997**, 29, p. 91.
- [12] Pichonat T., Gauthier-Manuel B., Realization of thick mesoporous silicon membranes: application to miniature fuel cells, *J. of Membrane Science*, **2006**, 280, p. 494.
- [13] Striemer C.C., Gaborski T.R., McGrath J.L., Fauchet P.M., Charge- and size-based separation of macromolecules using ultrathin silicon membranes, *Nature*, **2007**, 445, p. 749.
- [14] Pichonat T., Gauthier-Manuel B., Hauden D., A new proton-conducting porous silicon membrane for small fuel cells, *Fuel Cell Bulletin*, **2004**, 2004(8), p. 11.
- [15] Pichonat T., Gauthier-Manuel B., Development of porous silicon-base miniature fuel cells, *J. Micromech. Microeng.*, **2005**, 15, p. S79.
- [16] Lysenko V., Alekseev S., Botsova J., Barbier D., Incorporation of hydrogen in porous silicon nanocrystallites, *Physica Status Solidi (A) Applications and Materials*, **2007**, 204, p. 1307.



**Bernard Gauthier-Manuel**

est chargé de recherche CNRS au Laboratoire FEMTO-ST, Besançon\*.

\* Laboratoire FEMTO-ST, Département MN2S, CNRS UMR 6174, 32 avenue de l'Observatoire, 25044 Besançon Cedex.  
Courriel : bgauthier@femto-st.fr

## Concours « Saint-Gobain et les start-up »



Saint-Gobain organise la deuxième édition du concours dédié à l'innovation. L'objectif est de récompenser les start-up européennes proposant les solutions les plus innovantes dans les domaines de l'habitat, de l'énergie et de l'environnement.

Les projets sélectionnés seront présentés le 3 juin sur le stand de Saint-Gobain lors du Salon européen de la recherche et de l'innovation et trois lauréats y seront désignés.

Date limite de dépôt des dossiers de candidatures : 30 mars 2009

• [www.saint-gobain.com/fr/nova](http://www.saint-gobain.com/fr/nova)

# La microscopie électrochimique à balayage

## Vers un véritable microscope chimique

Philippe Hapiot

<b>Résumé</b>	Les méthodes électrochimiques basées sur l'utilisation d'électrodes de taille micrométrique (UME) ou plus petites constituent une avancée considérable de ces dernières années. La microscopie électrochimique (SECM) est utilisée pour sonder les propriétés chimiques d'une surface. Son principe repose sur l'interaction d'une espèce chimique générée en solution à l'UME avec la surface qui va être sondée. Les principes du SECM, ses avantages, ses possibilités et limitations seront développés et illustrés dans cet article.
<b>Mots-clés</b>	<b>Microscopie électrochimique, SECM, ultra-micro-électrodes, interface solide/liquide, interface liquide/liquide.</b>
<b>Abstract</b>	<b>Scanning electrochemical microscopy: towards a true chemical microscope</b> Electrochemical methods based on the use of micro-sized electrode (UME) or smaller are a step forward in recent years. Scanning electrochemical microscopy (SECM) is used for probing the chemical properties of a surface. Its principle is based on the interaction of a chemical species generated in solution at the UME with the surface to be probed. The principles of SECM, its advantages, possibilities and limitations will be developed and illustrated in this paper.
<b>Keywords</b>	<b>Electrochemical microscopy, SECM, ultra-micro-electrodes, solid/liquids interfaces, liquid/liquid interfaces.</b>

La microscopie électrochimique à balayage (SECM, pour « scanning electrochemical microscopy ») est une technique dont le principe ressemble à celui des microscopies à champ proche. Elle permet d'examiner la topographie « chimique » d'une surface immergée dans une solution contenant un électrolyte. Cette méthode est aujourd'hui un puissant outil d'étude des interfaces ou des processus qui se déroulent dans son voisinage à des échelles sous-micrométriques. Dans cet article, seront présentés les principes de cette technique, illustrés par quelques exemples, et les principaux domaines d'application actuels. Compte tenu de la diffusion très rapide de la méthode dans des domaines très divers allant de la biologie, la chimie analytique à la réactivité, il est en effet difficile de présenter une vue exhaustive de tous les usages de la SECM, cette technique permettant aussi bien de suivre les transferts d'électron, d'ion ou de molécules à une interface, qu'elle soit solide-liquide, liquide-liquide ou encore liquide-air [1-4].

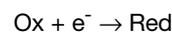
Dans les années 1980, les premiers travaux relatifs au microscope électrochimique coïncident avec le développement des techniques basées sur l'emploi d'électrodes de taille micrométrique appelées ultra-micro-électrodes (UME) [5-6]. C'est également à cette période que sont découvertes les microscopies en champ proche : microscopie à effet tunnel (STM), puis par force atomique (AFM). Plusieurs groupes ont alors imaginé d'utiliser les propriétés particulières des UME pour aller examiner « électrochimiquement » une surface ou les processus se produisant dans la solution à sa proximité [1-2]. En raison de leur petite taille, les UME ont comme propriété remarquable de permettre l'établissement rapide de conditions stationnaires qui ne dépendent que de

l'environnement proche de l'électrode. Toutefois, la SECM est longtemps restée essentiellement une technique de spécialistes et ne s'est vraiment démocratisée que relativement récemment avec le développement d'équipements commerciaux. Une simple analyse bibliographique avec le mot « SECM » montre que près de deux tiers des publications référencées ont été produites ces cinq dernières années [7].

### Principes de la microscopie électrochimique

#### Feedback mode

L'utilisation moderne de la SECM est intimement liée à la notion de contre-réaction électrochimique ou « feedback mode », introduite par le groupe de Allen J. Bard à la fin des années 80 [8]. Dans cette configuration, une ultra-micro-électrode (UME) joue le rôle d'électrode-sonde. Elle est placée avec la surface à étudier dans une solution contenant une espèce électroactive, Ox, susceptible de se réduire (ou de s'oxyder). Un potentiel suffisamment négatif est appliqué à l'UME (ou au contraire suffisamment positif, si la forme active du médiateur est produite par oxydation), de manière à ce que la réduction (ou l'oxydation) du médiateur se produise dans des conditions où celle-ci est gouvernée par la vitesse de diffusion de l'espèce en solution :



Très rapidement, le courant traversant l'UME ne varie plus avec le temps, ce qui signifie que les profils des concentrations des espèces en solution, Ox et Red, sont également fixés. On peut donner comme image pour une

UME en fonctionnement, celle d'une électrode prolongée à son extrémité par un pinceau d'espèces chimiques, Red, dont les caractéristiques ne dépendent que du milieu et de la géométrie de l'électrode (figure 1). C'est cette propriété qui est à la base de la SECM. En effet, si l'électrode est loin de toute interface, ce qui pratiquement signifie qu'elle est éloignée d'au moins une dizaine de fois son rayon, le courant stationnaire est donné par une relation simple :

$$i_{T,inf} = 4 FDC^{\circ}a$$

où F est le nombre de Faraday, D le coefficient de l'espèce Ox et a le rayon de l'UME (figure 2a) Lorsque cette UME-sonde est approchée d'une interface, les profils de concentration à l'extrémité de l'électrode-sonde sont perturbés.

Quand l'UME approche la surface, la diffusion de Ox depuis le sein de la solution vers l'UME devient plus difficile (figure 2b et c). Simultanément, la forme Red électrogénérée peut diffuser jusqu'à la surface du substrat. Suivant la réactivité de l'espèce Red vis-à-vis du substrat, celle-ci peut alors interagir chimiquement (réagir) ou non avec la surface. L'ensemble de ces processus va modifier le courant stationnaire mesuré à l'UME. Celui-ci va dépendre de la topologie de la surface (variation de la distance UME/substrat avec le relief) et de l'interaction chimique médiateur/substrat (vitesse de réaction entre Red et la surface). Pour mieux comprendre cet effet, nous pouvons considérer les deux situations limites suivantes.

Dans la première, l'espèce Red ne réagit pas avec le substrat et seul le blocage de la diffusion de Ox vers l'UME va intervenir (figure 2b). Ce blocage conduit à une diminution du courant traversant l'UME,  $i_{T,d}$ , qui va s'annuler lorsque la distance UME-substrat tend vers zéro. On parle alors de « contre-réaction électrochimique négative » ou « feedback négatif ».

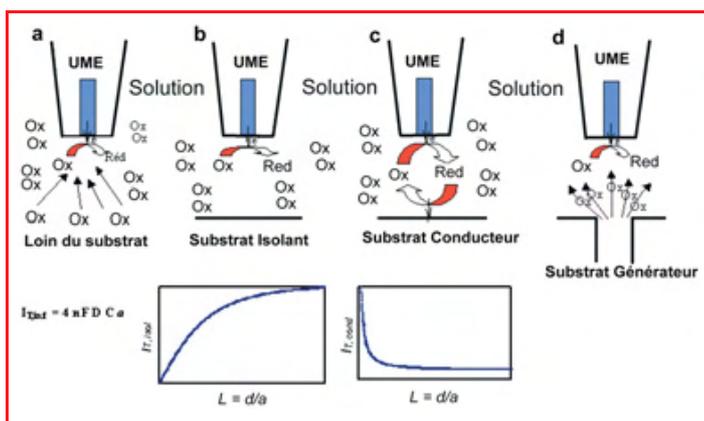


Figure 2 - Les principaux modes d'utilisation du SECM.

a) Lorsque l'ultra-micro-électrode (UME) est loin du substrat ; b) Feedback négatif : variation observée en absence de réaction entre le médiateur et la surface, par exemple pour une surface isolante sans activité redox ; c) Feedback positif lorsque le médiateur réagit très vite avec la surface, par exemple avec une surface conductrice ; d) Substrat générateur : l'UME sert à détecter la production d'une espèce électroactive par la surface. La deuxième ligne de la figure présente la variation du courant attendue lorsque l'on approche l'UME de la surface du substrat ; courbe d'approche : variation du courant en fonction de la distance adimensionnelle  $L = d/a$ , où d est la distance UME-substrat et a le rayon de l'électrode.

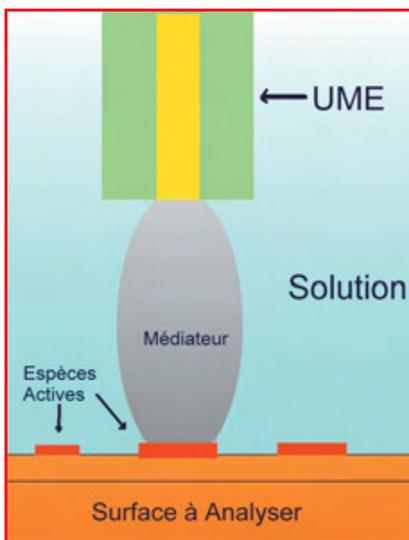
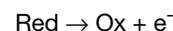


Figure 1 - Principe du microscope électrochimique.

Dans la deuxième situation limite, l'espèce Ox électrogénérée à l'UME peut échanger très rapidement un électron avec la surface pour régénérer Red, par exemple si le substrat est une surface conductrice (figure 2c) :



Cette réaction va créer un flux additionnel de Ox vers l'UME-sonde. Ce phénomène sera d'autant plus efficace que la distance UME/substrat sera plus faible. Le courant va alors croître lorsque l'on approche l'UME de la surface et l'on parle alors de « feedback positif ». Cette augmentation est fonction de la vitesse de réaction de Red avec le substrat.

Expérimentalement, une augmentation du courant indiquera donc soit une diminution de la distance, soit une augmentation de la réactivité du médiateur vis-à-vis du substrat. On voit ici les possibilités de la méthode et sa variabilité en termes d'analyse.

Le microscope électrochimique va « voir » en termes d'interactions chimiques dont la nature dépend directement de l'imagination de l'expérimentateur dans le choix du médiateur. Cette interaction ne se produit qu'à courte distance (de l'ordre du rayon de l'électrode) ; on obtient donc une vision localisée de la réactivité qui permet l'imagerie chimique de la surface en balayant l'échantillon avec la microélectrode-sonde [9].

Par contre, les résolutions spatiales obtenues restent généralement limitées aux échelles micrométriques ou submicrométriques car de l'ordre du rayon de l'UME-sonde [1]. La résolution spatiale devrait s'améliorer avec l'utilisation en routine des nano-électrodes. À titre d'exemple est représentée sur la figure 3 une image obtenue par SECM. L'échantillon est sur une surface de carbone (isolée électriquement) sur laquelle ont été greffées deux lignes d'oligophénylènes par réduction des sels d'aryldiazonium et des chaînes de polyéthylène glycol [10]. La couche d'oligophénylènes présente un caractère plus bloquant vis-à-vis de la pénétration du médiateur (ici le ferrocène) et donc apparaît en noir.

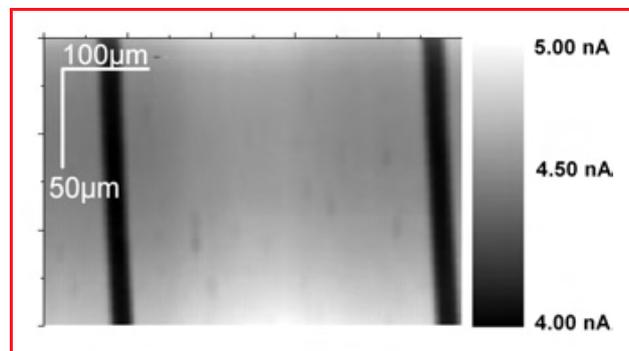


Figure 3 - Imagerie SECM d'une surface modifiée et microstructurée par des lignes d'oligophénylènes et des chaînes de PEG immobilisées sur une surface de carbone. Les lignes noires traduisent une plus grande difficulté pour le médiateur (ferrocène) à traverser la couche organique d'oligophénylènes.

## Courbes d'approche

En parallèle à une utilisation en imagerie, l'expérience classique de SECM est l'enregistrement de courbes dites « courbes d'approche » où la variation du courant stationnaire est enregistrée en fonction de la distance substrat/UME. Qualitativement, l'observation d'un feedback positif ou négatif renseigne directement sur la réactivité locale du médiateur avec le substrat. Dans ces expériences, il n'est pas nécessaire que l'échantillon soit connecté électriquement bien que le contrôle du potentiel du substrat apporte une nouvelle source d'information. Par exemple, il est possible d'étudier des échantillons pour lesquels la connexion électrique est un problème ou qui ne peuvent pas être polarisés pour des raisons de stabilité de l'échantillon. Le processus est toutefois plus compliqué, car il est nécessaire de tenir compte des phénomènes de transport de charge à l'intérieur de l'échantillon et des réactions redox susceptibles de se produire à l'extérieur du cône de diffusion de l'UME. Pour illustrer ce point, nous avons récemment utilisé cette approche au laboratoire pour examiner les propriétés redox de surfaces de silicium modifiées [11] et celles des éléments qui étaient greffés (notamment des nanotubes de carbone) [12] (voir exemple *figure 4*), ou encore les processus de réduction du platine sur une interface nanostructurée non conductrice macroscopiquement [13].

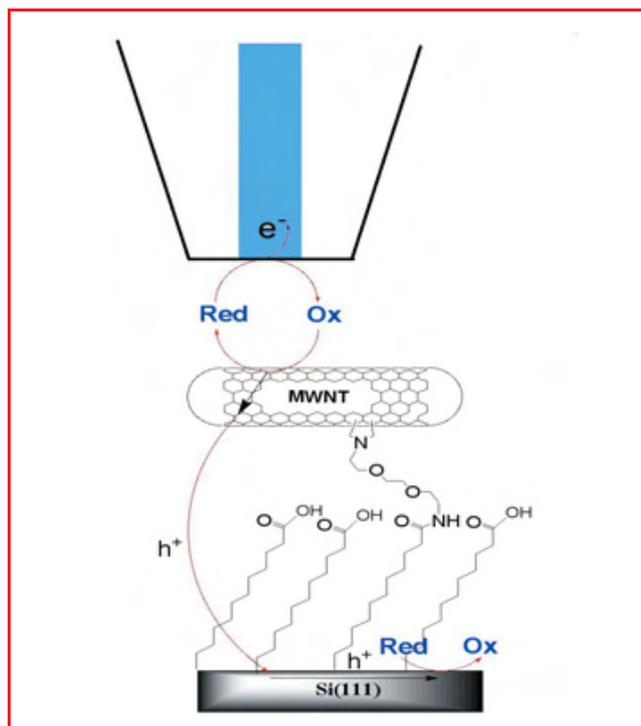


Figure 4 - Étude SECM d'une surface de silicium modifiée par des nanotubes.

Les étapes de transferts électroniques font intervenir un premier échange sur le nanotube, puis un second transfert vers le substrat de silicium. Ce mécanisme a été établi d'après les courbes d'approche.

## Mode UME générateur/substrat collecteur

Dans le cas où le substrat est connecté électriquement, il peut être utile d'enregistrer le courant qui traverse le substrat. Cette variante de la SECM est souvent désignée dans la littérature sous le terme « TG/SC » ou « tip génération/substrate collection » [1-3]. Elle implique l'enregistrement

simultané des courants traversant l'UME et le substrat pour obtenir le facteur de collecte (rapport entre le courant traversant le substrat sur celui de l'UME). Une valeur notablement différente de 1 pour de faibles valeurs de la distance UME-substrat indique généralement que l'espèce Red se décompose pendant sa diffusion entre l'UME et le substrat par un processus chimique homogène [14].

## Mode substrat générateur/UME collecteur

Ce mode SG/TC ne rentre pas vraiment dans la définition moderne de la SECM dans la mesure où il n'implique pas la notion de contre-réaction électrochimique [1-2]. Historiquement, il correspond aux premières expériences de microscopie réalisées [5]. Dans ce mode, l'UME n'est pas active et ne sert qu'à détecter une ou plusieurs espèces électroactives produites à la surface de l'échantillon, par exemple une macro-électrode, une cellule vivante, un catalyseur supporté... Contrairement à la SECM en mode « feedback », on doit minimiser les interactions entre l'électrode sonde et les espèces produites par le substrat, l'UME devant être aussi invisible que possible pour le substrat, ce qui implique d'utiliser des électrodes de très petite taille afin de minimiser les effets de blocage de la diffusion [15] (*figure 2c*). Cette approche a été utilisée avec succès pour suivre les profils de concentration à une électrode correspondant à des réactions ou des modes de transports complexes [15]. D'une manière générale, c'est l'outil de choix pour suivre une réaction enzymatique, de corrosion, ou encore l'émission chimique de molécules par des cellules vivantes [16].

## Instrumentation et traitement

### Équipement et UME

La démocratisation de la SECM va de paire avec l'apparition d'équipements commerciaux, que ce soit pour le microscope lui-même ou les UME. Une électrode sonde typique pour la SECM est une UME de quelques microns de rayon. Celle-ci peut être facilement fabriquée en utilisant des fils de taille micrométrique disponibles dans le commerce. Plusieurs procédés de fabrication ont été décrits dans la littérature [1-2], qui sont en général basés sur le scellement dans un capillaire en verre d'un microfil suivi par diverses opérations de polissage ou d'étirage. Comme indiqué plus haut, la résolution spatiale de la méthode est directement liée à la taille de l'UME. D'un point de vue pratique, l'utilisation d'UME avec un rayon dans la gamme du micromètre apporte un excellent rapport entre faisabilité et résolution. Toutefois, des expériences de SECM avec des électrodes de quelques dizaines de nanomètres ont déjà été réalisées [2], même si celles-ci ne sont pas encore utilisées en routine aujourd'hui.

Le schéma de base d'un microscope SECM (à savoir que le même mot qualifie la technique et l'appareil) est représenté sur la *figure 5*. Il est constitué d'une cellule électrochimique et d'un bipotentiostat permettant de contrôler le potentiel appliqué à l'UME et au substrat. On y trouve une électrode de référence et une contre-électrode comme dans un dispositif électrochimique classique. Un point important est le positionnement précis de l'électrode qui doit pouvoir être déplacée dans le plan de l'échantillon et en hauteur. Ce contrôle est généralement assuré par un ensemble de piézo-positionneurs associés à des moteurs pas à pas. Il existe plusieurs équipements de SECM commerciaux fonctionnant sur la base du schéma et qui

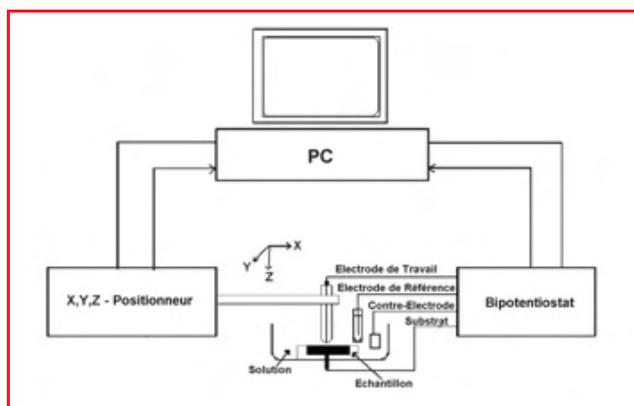


Figure 5 - Instrumentation du SECM.

permettent d'atteindre en routine les résolutions nécessaires à l'emploi d'UME.

### Théorie et traitement des données

En général, l'analyse quantitative des données de la SECM demande la résolution numérique de systèmes d'équations aux dérivées partielles qui décrivent les phénomènes de diffusion-réaction [17]. Dans le cas de réactions hétérogènes simples se produisant à la surface du substrat, notamment une réaction d'échange d'électron, il existe des solutions analytiques approchées permettant une analyse rapide des signaux [18].

Il faut souligner que de nombreuses situations expérimentales peuvent être analysées par ces courbes théoriques qui permettent la mesure de vitesses de transfert d'électron apparentes. Ce type de traitement est le plus couramment utilisé et a notamment été appliqué pour suivre et caractériser les transferts d'électron au travers de couches auto-assemblées ou de plus gros objets comme des nanotubes immobilisés sur silicium, ou encore pour analyser les transferts d'électron dans les cellules vivantes...

### Quelques domaines d'application illustrative de la SECM

#### Transfert d'électron à l'interface solide/liquide

Ce type d'étude reste le plus répandu. Les cinétiques des transferts d'électron hétérogènes sont d'une importance fondamentale pour de nombreux systèmes et l'on trouve des utilisations dans des domaines d'application très divers concernant des dispositifs électroanalytiques, l'électronique moléculaire, les accumulateurs, les piles à combustible... [1]. Concernant l'électronique moléculaire, la méthode permet l'étude de surface de semi conducteur, notamment le silicium dopé. Par exemple, les processus de transfert électronique dans des structures complexes ont été étudiés : surfaces de silicium portant des nanotubes greffés de manière covalente (figure 4) [12], couches isolantes organiques nanométriques [11] ou entités redox immobilisées à l'extrémité de chaînes alkyles [19].

#### Transfert d'électron et d'ion à l'interface liquide/liquide

Les transferts de charge à l'interface entre deux solutions non miscibles peuvent être suivis par une adaptation de la

SECM. Dans ce cas, une UME est placée dans l'une des phases dont la taille peut être réduite à une micropipette et où l'ouverture est utilisée pour approcher l'interface. Les travaux récents concernent par exemple les transferts d'électron à l'interface eau/liquide ionique [20], les transferts d'ion au travers d'une interface polarisée [21]...

### Électrocatalyse

Les possibilités de la SECM dans ce domaine sont très importantes. On peut citer l'imagerie chimique des efficacités catalytiques sur un substrat ou en fonction de la composition du catalyseur [22], ou les très nombreuses expériences d'imagerie de l'activité enzymatique [3].

### Applications en biologie

De nombreux travaux relatifs à des systèmes biologiques ont été publiés, que ce soit en rapport avec des systèmes enzymatiques [23] ou des cellules vivantes [2]. On peut citer le suivi de la respiration cellulaire, des processus redox, ou l'imagerie de cellules vivantes. Dans le domaine des systèmes enzymatiques, ces études ont par exemple permis de suivre l'activité enzymatique et d'optimiser l'activité d'enzymes immobilisées sur une surface [24], ou la détection de protéines à des seuils de l'ordre de 0,1 ng [25]. À titre d'exemple, la figure 6 représente le principe de détection d'une enzyme redox immobilisée sur une surface. En mode feedback, le cofacteur de l'enzyme (med) est généré à la surface de l'électrode et va déclencher la réaction enzymatique [2-3].

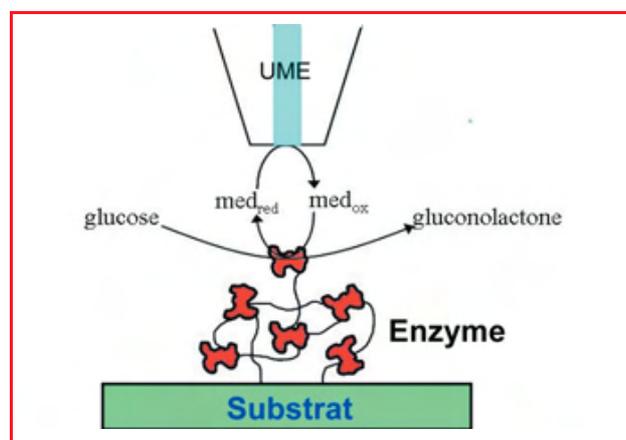


Figure 6 - Principe d'étude par SECM d'une enzyme immobilisée en mode feedback, ici la glucose oxydase.

L'activité enzymatique est suivie par l'augmentation du courant au niveau de l'UME. Le médiateur est un couple redox réversible connu pour donner une bonne activité catalytique, par exemple certains dérivés du ferrocène.

### Modification localisée d'une surface

La SECM peut également être utilisée pour fabriquer des structures, par exemple en déposant un métal, une couche organique [26], ou encore en transformant la nature chimique de la surface dans des couches d'enzymes prédéposées [2] ou sur des surfaces de téflon [27].

### Pour en savoir plus

Comme indiqué plus haut, il est n'est pas possible en quelques pages de présenter une liste exhaustive de toutes

les applications de la SECM. Le lecteur pourra consulter les références citées à l'intérieur des publications signalées à la fin de ce document. Pour les aspects fondamentaux et discussions autour des principales applications, les références [1] et [4] constituent d'excellentes introductions et présentations. Les références [2] et [3] font le point sur les applications plus récentes et décrivent de manière plus détaillée les exemples précédents.

## Références

- [1] *Scanning Electrochemical Microscopy*, A.J. Bard, M.V. Mirkin (eds), John Wiley & Sons, **2001**.
- [2] Sun P., Laforge F.O., Mirkin M.V., Scanning electrochemical microscopy in the 21<sup>st</sup> century, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2007**, *9*, p. 802.
- [3] Wittstock G., Burchardt M., Pust S.E., Shen Y., Zhao C., Scanning electrochemical microscopy for direct imaging of reaction rates, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2007**, *46*, p. 1584.
- [4] Kanoufi F., Microscopie électrochimique : des microélectrodes pour étudier ou modifier les interfaces, *L'Act. Chim.*, **2007**, *311*, p. 36.
- [5] Engstrom R.C., Weber M., Wunder D.J., Burgess R., Winguist S., Measurements within the diffusion layer using a microelectrode probe, *Anal. Chem.*, **1986**, *58*, p. 844.
- [6] Lin L.C.W., Fan F.-R.F., Bard A.J., High resolution photoelectrochemical etching of n-gaAs with the scanning electrochemical and tunneling microscope, *J. Electrochem Soc.*, **1987**, *134*, p. 1038.
- [7] Source : Web of Sciences®, ISI Web of Knowledge®.
- [8] Bard A.J., Fan F.-R.F., Kwak J., Lev O., Scanning electrochemical microscopy. Introduction and principles, *Anal. Chem.*, **1989**, *61*, p. 132.
- [9] Bard A.J., Fan F.-R.F., Pierce D.T., Unwin P.R., Wipf D.O., Zhou F.M., Chemical imaging of surfaces with the scanning electrochemical microscope, *Science*, **1991**, *254*, p. 68.
- [10] Zigah D., Pellissier M., Barrière F., Downard A.J., Hapiot P., *Electrochemistry Commun.*, **2007**, *9*, p. 2387.
- [11] Ghilane J., Hauquier F., Fabre B., Hapiot P., Scanning electrochemical microscopy investigations of monolayers bound to p-type silicon substrates, *Anal. Chem.*, **2006**, *78*, p. 6019.
- [12] Hauquier F., Pastorin G., Hapiot P., Prato M., Bianco A., Fabre B., Carbon nanotube-functionalized silicon surfaces with efficient redox communication, *Chem. Commun.*, **2006**, *43*, p. 4536.
- [13] Ghilane J., Guilloux-Viry M., Lagrost C., Simonet J., Hapiot P., Reactivity of platinum metal with organic radical anions from metal to negative oxidation states, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, *129*, p. 6654.
- [14] Unwin P.R., Bard A.J., Scanning electrochemical microscopy. 9. Theory and application of the feedback mode to the measurement of following chemical reaction rates in electrode processes, *J. Phys. Chem.*, **1991**, *95*, p. 7814.
- [15] Baltes N., Thouin L., Amatore C., Heinze J., Imaging concentration profiles of redox-active species with nanometric amperometric probes: Effect of natural convection on transport at microdisk electrodes, *Angew. Chemie Int. Ed.*, **2004**, *43*, p. 1431.
- [16] Amatore C., Arbault S., Guille M., Lemaitre F., The nature and efficiency of neurotransmitter exocytosis also depend on physicochemical parameters, *Chem. Phys. Chem.*, **2007**, *8*, p. 1597.
- [17] Fullian Q., Fisher A.C., Denuault G. Applications of the boundary-element method in electrochemistry-scanning electrochemical microscopy, *J. Phys. Chem. B*, **1999**, *103*, p. 4387.
- [18] Lefrou C., A very easy kinetics determination for feedback curves with a microdisk SECM tip and rather rapid substrate reaction, *J. Electroanal. Chem.*, **2007**, *601*, p. 94.
- [19] Hauquier F., Ghilane J., Fabre B., Hapiot P., Conducting ferrocene monolayers on non conducting surfaces, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *730(9)*, p. 2748.
- [20] Laforge F.O., Kakiuchi T., Shigematsu F., Mirkin M.V., Comparative study of electron transfer reactions at the ionic liquid/water and organic/water interfaces, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, p. 15380.
- [21] Sun P., Zhang Z., Gao Z., Shao Y.H., Probing fast facilitated ion transfer across an externally polarized liquid-liquid interface by scanning electrochemical microscopy, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, *41*, p. 3445.
- [22] Fernandez J.L., Walsh D.A., Bard A.J., Thermodynamic guidelines for the design of bimetallic catalysts for oxygen electroreduction and rapid screening by scanning electrochemical microscopy. M-Co (M: Pd, Ag, Au), *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, p. 357.
- [23] Wilhelm T., Wittstock G., Analysis of interaction in patterned multienzyme layers by using scanning electrochemical microscopy, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**, *42*, p. 2247.
- [24] Fernandez J.L., Mano N., Heller A., Bard A.J., Optimization of "wired" enzyme O<sub>2</sub>-electroreduction catalyst compositions by scanning electrochemical microscopy, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, *43*, p. 6355.
- [25] Carano M., Lion N., Abid J., Girault H.H., Detection of proteins on poly(vinylidene difluoride) membranes by scanning electrochemical microscopy, *Electrochem. Commun.*, **2004**, *6*, p. 1217.
- [26] Radtke V., Heinze J., Scanning electrochemical microscopy as a versatile tool for modifying surfaces, *Zeit. Fur Physik. Chem., Int. J. of Res. Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2004**, *218*, p. 103.
- [27] Combellas C., Ghilane J., Kanoufi F., Mazouzi D., Surface modification of halogenated polymers. 7. Local reduction of poly(tetrafluoroethylene) and poly(chlorotrifluoroethylene) by a scanning electrochemical microscope in the feedback mode, *J. Phys. Chem. B*, **2004**, *108*, p. 6391.



### Philippe Hapiot

est directeur de recherche CNRS au Laboratoire des Sciences chimiques de Rennes, Université de Rennes 1\*, où il étudie l'électrochimie moléculaire et la réactivité d'espèces en solution ou sur des surfaces fonctionnelles.

\* Laboratoire des Sciences chimiques de Rennes, UMR CNRS 6226, Équipe MACSE, Université de Rennes 1, Campus de Beaulieu, 35042 Rennes Cedex.  
Courriel : philippe.hapiot@univ-rennes1.fr

www.bio-logic.info

**SP-300: POTENTIOSTAT / GALVANOSTAT**

**NOUVEAU**

Conçu pour toutes les mesures de corrosion grâce à :

- EIS de 10 µHz à 2 MHz
- Amplification 48 V sur +/- 1 A
- Mesures sur site (Masse flottante)
- Logiciel EC-Lab: contrôle / traitement de données
- Plus de 45 techniques électrochimiques
- Résolution de potentiel 750nV
- Interface USB2.0/Ethernet
- Amplificateur bas courant pour mesure EIS sur revêtements

**Bio-Logic vous propose une gamme d'équipement pour la recherche en électrochimie**

... Sélectionnez le potentiostat qu'il vous faut!

**VMP3: POTENTIOSTAT MULTICANAUX**

...Et une gamme étendue d'accessoires

**NOUVEAU**

- Multi-cellules
- Multi-utilisateurs
- Canaux indépendants
- Options d'amplification
- Mesures bas-courant
- Mesures EIS

Bio-Logic SAS  
1 rue de l'Europe  
38640 CLAIX- France  
Tel: +33 47 6 98 68 31  
Fax: +33 4 76 98 69 09

# Caténanes et rotaxanes électroactifs

## Prototypes de machines moléculaires

Jean-Paul Collin et Jean-Pierre Sauvage

**Résumé** Ces dernières années, de nombreux systèmes moléculaires dynamiques ont été élaborés et constituent ce que l'on peut appeler aujourd'hui le domaine des « machines moléculaires ». Dans ces systèmes, des mouvements de grandes amplitudes peuvent être déclenchés par différents signaux externes. Parmi ceux-ci, les caténanes et les rotaxanes jouent un rôle important car leurs liens mécaniques restreignent les degrés de liberté de leurs composants, mais permettent des mouvements de pirouette, de rotation ou de translation. Plusieurs exemples de prototypes de machines moléculaires fondés sur les caténanes et rotaxanes et actionnés électrochimiquement sont décrits dans cet article. Des résultats spectaculaires obtenus avec de tels systèmes seront aussi discutés dans le contexte d'applications possibles.

**Mots-clés** **Électrochimie, machines moléculaires, caténanes, rotaxanes.**

**Abstract** **Electroactive catenanes and rotaxanes: molecular machines prototypes**  
In recent years, many dynamic molecular systems have been elaborated. They constitute the key elements of the emerging field of "molecular machine". In these systems, large amplitude motions can be triggered by various external signals. Among them catenanes and rotaxanes play an important role since the inherent mechanical bonds restrict the degree of freedom of their components but permit motions like pirouetting, rotation or translation. Several examples of electrochemically triggered molecular machine prototypes based on catenanes and rotaxanes are described in this article. Recent spectacular results obtained with such systems are also discussed in the context of possible applications.

**Keywords** **Electrochemistry, molecular machines, catenanes, rotaxanes.**

Les molécules sont des objets hautement dynamiques, qui subissent facilement des distorsions en phase gazeuse, en solution, et même à l'état solide. Des processus tels que l'inversion de l'azote dans les amines, l'équilibre bateau-chaise du cyclohexane ou la rotation autour d'une liaison C-C dans un dérivé du biphenyle, qui ont été étudiés pendant des décennies, sont aujourd'hui enseignés à nos étudiants. Il en est tout autre en ce qui concerne l'élaboration et l'étude de composés pour lesquels les mouvements moléculaires sont déclenchés et contrôlés de l'extérieur, en envoyant un ou plusieurs signaux à la molécule. Dans ce cas, les composés se comportent comme des « machines moléculaires ». Ils présentent deux ou plusieurs géométries distinctes, qui peuvent être interconverties de manière réversible. Ce domaine a connu un développement spectaculaire au cours des quinze dernières années, comme en témoigne la profusion d'articles scientifiques et de revues ou de livres qui s'y intéressent [1-4].

La croissance rapide de ce domaine tient en partie à la découverte de nombreux systèmes biologiques se comportant comme des machines, dont les protéines moteurs, et à une meilleure compréhension de leur rôle et de leur mode de fonctionnement. Les mouvements de ces systèmes correspondent à des fonctions biologiques essentielles. Ces moteurs biologiques ont été étudiés en détail et, dans certains cas, il a même été possible de visualiser leurs mouvements pendant leur action. Les exemples les plus classiques sont l'ATP synthase [5], un moteur rotatif universel, responsable de la synthèse de l'ATP, le complexe actine-myosine [6] des muscles striés, qui se comporte comme un moteur linéaire, ou la kinésine [7], une protéine essentielle qui « marche » (ou plutôt, qui court)

sur une microtubule (le « rail »), en transportant des constituants moléculaires importants de la cellule sur de longues distances. Ces moteurs biologiques fascinants ont constitué, depuis quelques années, des objets dynamiques dont les chimistes de synthèse aimeraient être capables de fabriquer des modèles, tout en sachant que la réalisation de composés ou d'assemblages moléculaires présentant des propriétés aussi complexes que les systèmes du vivant est aujourd'hui totalement irréaliste.

Un autre intérêt pour les machines moléculaires de synthèse tient sans doute à leur potentiel dans des domaines appliqués. Les dispositifs électro- ou photomécaniques à base de machines moléculaires nanoscopiques, ainsi que les systèmes de stockage et de traitement de l'information, semblent attirer de nombreux groupes de recherche, dont certains peuvent déjà se prévaloir de réalisations impressionnantes [8-10]. En parallèle, les « nanomachines » et « nanomoteurs » sont prometteurs à long terme, pour trier des molécules, les transporter à travers une membrane, contrôler l'ouverture ou la fermeture d'une vanne, permettant ainsi de libérer une quantité donnée d'une molécule à fonction thérapeutique, dans un endroit précis de l'organisme.

Le domaine des caténanes et rotaxanes tient une place centrale dans le domaine des machines moléculaires. Historiquement, ce sont de tels composés qui ont conduit à la fabrication délibérée de machines, vers le milieu des années 1990. Pratiquement, il est également facile de comprendre que des molécules dont les différents fragments ne sont pas liés de manière covalente peuvent subir des mouvements de grande amplitude : en théorie, un anneau peut tourner autour de l'axe qui le traverse (moteur rotatif) ou

se déplacer le long de cet axe, dans une direction donnée ou dans l'autre, conduisant ainsi à la réalisation d'un moteur linéaire, rappelant le fonctionnement d'un piston et d'un cylindre. Des systèmes plus complexes peuvent également être envisagés, comme des « muscles » de synthèse, pour ne citer qu'un exemple [11]. Si les caténanes et les rotaxanes occupent effectivement une place de choix, d'autres composés ont également été proposés, dont, en particulier, des oléfines tétra substituées, capables de se comporter comme des moteurs rotatifs directionnels [10].

Dans cet article, nous allons nous focaliser principalement sur les caténanes et rotaxanes liés à un ou plusieurs métaux de transition. Nous discuterons principalement les composés dont la mise en mouvement est réalisée par voie électrochimique. En effet, les techniques électrochimiques représentent des méthodes de choix, aussi bien pour piloter les machines à base de centres métalliques électroactifs que pour étudier leur comportement dynamique. À cet égard, la voltampérométrie cycle est particulièrement bien adaptée à l'étude des réactions chimiques couplées à des réactions de transfert d'électron. Une vaste littérature témoigne de l'intérêt des techniques électrochimiques dans des domaines aussi variés que la biologie, la photoélectrochimie, les électrodes modifiées, la catalyse organométallique et plus récemment celui des machines moléculaires.

### Le prototype : un caténane bistable, dont un anneau coulisse à l'intérieur d'un autre anneau

Au début des années 1980, notre groupe a proposé une synthèse « template » de caténanes, qui s'est avérée particulièrement efficace par la suite [12]. Le système synthétisé à l'époque était un [2]caténane, c'est-à-dire un composé constitué de deux anneaux entrelacés. La stratégie de synthèse était fondée sur l'effet de matrice tridimensionnel d'un atome de cuivre(I), capable de rassembler deux fragments coordinants et de les maintenir dans une géométrie adaptée à la formation du [2]caténane. Originellement, les deux anneaux étaient identiques et leur seule relation avec les machines moléculaires à venir était que, par décomplexation de l'atome de cuivre ou sa recoordination, la molécule subissait un réarrangement important. C'est environ dix ans après ces premiers travaux que notre équipe s'est intéressée à la mise en mouvement **délibérée** de caténane, sous l'action d'un signal redox [13]. Les composés ainsi que le cycle de processus (étapes redox et étapes de réarrangement) sont représentés *figure 1*.

Il faut noter que la rotation d'un anneau à l'intérieur de l'autre cycle se fait sans aucun contrôle de la direction de rotation. Le mouvement correspond davantage à une oscillation de 180° ou à un mouvement de pirouette qu'à une véritable rotation. Une autre faiblesse de cette première machine tient à son inertie cinétique : le complexe de cuivre(I) pentacoordiné (donc très instable) se réarrange en quelques secondes alors que le composé au cuivre(II) tétracoordiné (également instable du point de vue thermodynamique) est très peu enclin à se réorganiser, du point de vue cinétique. Selon les conditions expérimentales (solvant et nature de l'électrolyte support, principalement), le mouvement conduisant à l'espèce stable (complexe pentacoordiné de cuivre(II)) peut prendre entre plusieurs minutes et plusieurs heures. Ce premier système ne peut donc représenter qu'une démonstration de principe et ne

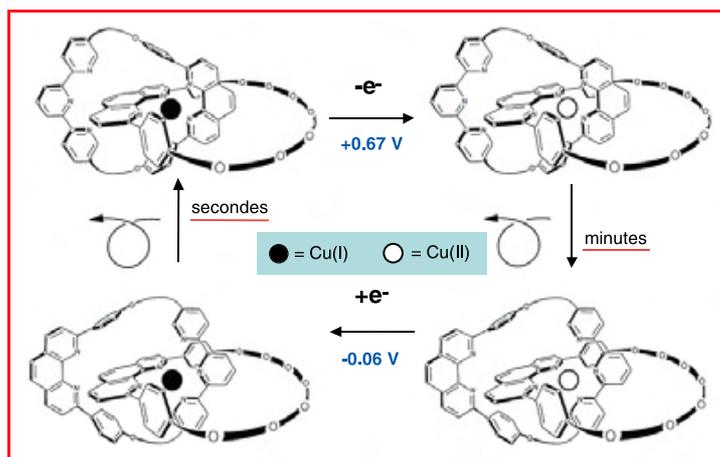


Figure 1 - Schéma illustrant la réponse du caténane à un signal électrochimique.

Rotation d'un anneau à l'intérieur de l'autre anneau, sans contrôle de direction (d'après [13]).

peut pas être considéré comme satisfaisant du fait de la lenteur des mouvements.

### Vers des moteurs rotatifs : les rotaxanes

Le moteur rotatif le plus célèbre de la biologie est sans doute l'ATP synthase. Cette enzyme essentielle est représentée sur la *figure 2*. L'analogie avec le caténane de la *figure 1* n'est que très lointaine. En effet, l'ATP synthase est un **vrai moteur rotatif**, pour lequel le contrôle de la direction de rotation est parfait. De plus, la vitesse du mouvement est impressionnante pour un si gros système moléculaire (environ 15 nm dans sa plus grande dimension) : *in vitro*, la fréquence de rotation est de l'ordre du hertz, mais *in vivo*, le système est beaucoup plus efficace, avec une fréquence de rotation de l'ordre de 80 s<sup>-1</sup>. À chaque tour de l'axe (rotor) dans son stator, trois molécules d'ATP sont produites.

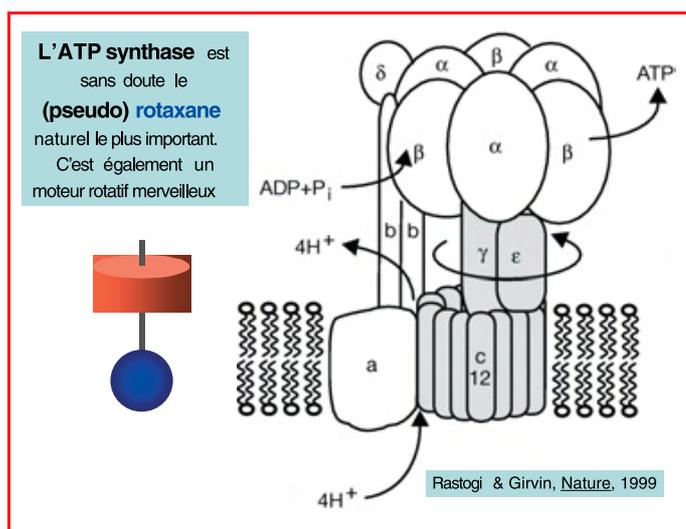


Figure 2 - Structure et fonctionnement schématisé de l'ATP synthase.

Quelques rares moteurs rotatifs vrais ont été synthétisés, les plus efficaces étant ceux du groupe Feringa aux Pays-Bas. Ils sont fondés sur la photo-isomérisation d'une double liaison tétrasubstituée. Plusieurs dispositifs ont été fabriqués

par ce groupe ; ils sont constitués de petits moteurs moléculaires incorporés dans des cristaux liquides (phases cholestériques), permettant ainsi un réarrangement complet de la structure de la mésophase sous l'action de la lumière, ou de molécules déposées sur une surface d'or [14-15].

Les temps de réponse du premier caténane de cuivre bistable étant loin d'être satisfaisants, nous avons étudié les différents paramètres qui régissent la cinétique du réarrangement. En parallèle, de nombreux composés ont été synthétisés dans le but d'améliorer la vitesse des mouvements induits par les processus redox. Une machine récente (4<sup>e</sup> génération) [16] est représentée *figure 3*. Il s'agit maintenant d'un rotaxane coordonné à un atome de cuivre mono- ou divalent. Une des caractéristiques les plus importantes de ce nouveau composé, outre le fait que seul un anneau est présent, procurant au système plus de souplesse que pour un [2]caténane, est que l'un des deux chélates est une 2,2'-bipyridine et non plus une 1,10-phénanthroline très rigide et plus encombrante. Cette particularité autorise un échange de ligand beaucoup plus rapide que pour le caténane original, dont le centre Cu(I) ou Cu(II) est masqué par les groupements aromatiques situés en position 2 et 9 de la 1,10-phénanthroline.

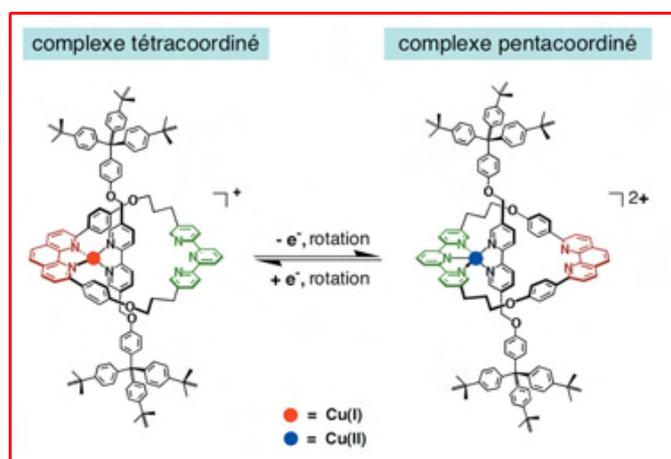


Figure 3 - Représentation schématique du mouvement de pirouette dans un rotaxane piloté électrochimiquement.

Le rotaxane de la *figure 3* se réarrange très vite, par comparaison avec le caténane de la *figure 1*. En oxydant le complexe de cuivre(I) électrochimiquement, on engendre un complexe de cuivre(II) tétracoordiné, thermodynamiquement instable. Le mouvement de pirouette, conduisant au complexe stable pentacoordiné de Cu(II), a lieu en environ 200 ms dans l'acétonitrile. Le mouvement inverse, initié par réduction du complexe pentacoordiné, stable, de cuivre(II), se fait beaucoup plus vite : environ 2 ms. Les voltammogrammes de la *figure 4* illustrent les deux mouvements de pirouette. À relativement faible vitesse de balayage (*figure 4a*), les réactions chimiques de réarrangement sont plus rapides que les processus redox. Les pics retours des couples redox (Cu<sup>II</sup> tétracoordiné/Cu<sup>I</sup> tétracoordiné et Cu<sup>II</sup> pentacoordiné/Cu<sup>I</sup> pentacoordiné) ne sont plus observés. Le voltammogramme de la *figure 4a* représente la superposition de vingt cycles successifs. Le système subit la séquence des réactions chimiques et électrochimiques (schéma carré) sans faire apparaître de réactions secondaires (absence de « fatigue » du système). À vitesse de balayage plus élevée (*figure 4b*), le réarrangement le moins rapide (Cu<sup>II</sup> tétracoordiné => Cu<sup>II</sup> pentacoordiné) est plus lent que la réaction de

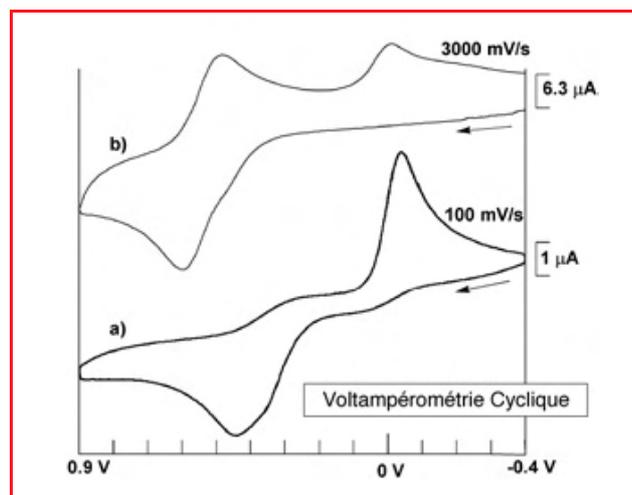


Figure 4 - Voltampérogrammes d'un [2]rotaxane en milieu acétonitrile à deux vitesses de balayage : a) vingt cycles successifs à 100 mV/s ; b) un cycle à 3 000 mV/s.

transfert d'électron retour. Par contre, le mouvement de pirouette du complexe de cuivre(I) pentacoordiné reste rapide vis-à-vis du processus redox retour. Dans un système de 5<sup>e</sup> génération [17] et afin de rendre les rotaxanes complexés au cuivre encore plus mobiles, les bouchons susceptibles d'agir comme barrière stérique vis-à-vis de la sphère de coordination du cuivre ont été fortement éloignés. De longs fragments flexibles (dérivés du triéthylène-glycol) ont été introduits entre les groupes bloquants et la 2,2'-bipyridine de l'axe. Cette modification a grandement accéléré les vitesses de réarrangement, les mouvements de pirouette ayant lieu à l'échelle de la milliseconde à basse température (- 40 °C dans l'acétonitrile).

Depuis la première machine moléculaire synthétisée à Strasbourg en 1994 [11] (*figure 1*) et dont la mise en mouvement s'est avérée particulièrement difficile, la situation a été améliorée de manière spectaculaire en ce qui concerne la vitesse des mouvements. En une douzaine d'années, les constantes cinétiques des processus de réarrangement ont été améliorées de cinq ou six ordres de grandeur. Si les machines moléculaires de synthèse doivent un jour constituer la base de dispositifs pratiques, cette amélioration peut s'avérer indispensable. En effet, que ce soit dans le domaine des dispositifs électromécaniques ou de l'information au niveau moléculaire, il sera indispensable de réaliser un grand nombre d'opérations dans un temps aussi réduit que possible.

Nous sommes encore relativement loin de véritables moteurs rotatifs, puisque la direction du mouvement de l'anneau autour de son axe reste à contrôler. On peut facilement imaginer que l'introduction d'un troisième chélate dans l'anneau, dont les propriétés de coordination seraient pilotées de l'extérieur par l'intervention d'un ou plusieurs signaux n'interférant pas avec ceux qui pilotent les deux premiers ligands (phen et terpy), pourrait conduire à une machine comportant de réels stator et rotor. Si une telle approche peut sembler séduisante, sa mise en œuvre est extrêmement délicate. L'exemple du [3]caténane de Leigh *et coll.* [9] en est une belle démonstration : cette machine moléculaire rotative est conceptuellement magnifique, mais en pratique, sa mise en mouvement requiert un grand nombre d'opérations, prend beaucoup de temps et se fait avec un rendement médiocre en ce qui concerne le cycle

d'étapes chimiques correspondant à chaque tour de la partie considérée comme mobile.

## Un caténane présentant trois géométries distinctes

Les systèmes à **plusieurs états** sont rares, alors qu'ils apparaissent comme particulièrement prometteurs. Si des systèmes moléculaires doivent un jour contribuer à stocker ou traiter de l'information, il est évident que des composés à plusieurs états présenteront une densité et un pouvoir de stockage sans commune mesure avec ceux des systèmes fonctionnant sur un mode binaire (0, 1). Trois états (0, 1, 2) devraient permettre de multiplier de manière astronomique la puissance de ces dispositifs, par analogie avec la nature, dont le principal dispositif de stockage d'information génétique (l'ADN) présente quatre « lettres » (A, T, G et C). Notre groupe a décrit il y a une dizaine d'années un caténane présentant trois géométries distinctes, chaque état correspondant à un nombre de coordination (NC) différent de l'atome de cuivre central : 4, 5 ou 6 [18]. Le principe de fonctionnement de ce caténane à trois formes est indiqué sur la *figure 5*.

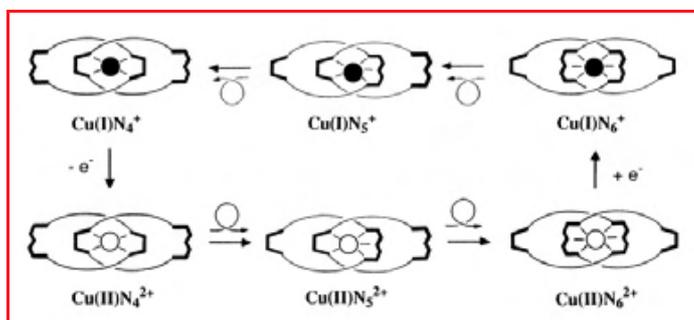


Figure 5 - Un [2]caténane présentant trois géométries différentes.

Par analogie avec le composé de la *figure 1*, le mouvement de rotation des anneaux l'un par rapport à l'autre repose sur la différence de préférence stéréoélectronique de Cu(I) et Cu(II). Pour le complexe monovalent, la séquence de stabilité décroissante est :  $NC = 4 > NC = 5 > NC = 6$ . Par contre, Cu(II) forme des complexes hexa- ou pentacoordinés stables, la tétracoordination non plane étant fortement déstabilisée. Avec les ligands du caténane de la *figure 5*, la séquence de stabilité des NC pour Cu(II) est la suivante :  $NC = 6, NC = 5, NC = 4$ . Les différentes géométries du caténane à trois formes sont représentées *figure 6*.

Le complexe stable de cuivre(I) représenté ci-dessus est une espèce rouge sombre, à l'état solide et en solution, dont la couleur est due à une bande de transfert de charge métal-ligand (MLCT). Les caractéristiques dans l'acétonitrile

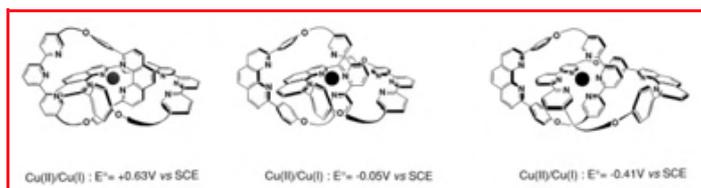


Figure 6 - Structures chimiques des trois formes du caténane complexé au cuivre : une espèce tétracoordinée, une espèce pentacoordinée et une espèce hexacoordinée.

sont :  $\lambda_{\max} = 439 \text{ nm}$  ;  $\epsilon = 2570 \text{ mol.L}^{-1}$ . La voltampérométrie cyclique d'une solution de ce complexe tétracoordiné de cuivre(I) fait apparaître un processus redox réversible à  $+0,63 \text{ V}$  (vs ECS). Ces données sont en accord avec la structure tétraédrique du complexe. L'étude détaillée du complexe par voltampérométrie a permis de démontrer le principe de la *figure 5*. Les mouvements moléculaires sont relativement lents mais ils conduisent de manière non ambiguë aux produits thermodynamiques : espèce tétracoordinée pour Cu(I) ( $E^\circ = 0,63 \text{ V}$ ), espèce pentacoordinée intermédiaire pour Cu(II) ( $E^\circ = -0,05 \text{ V}$ ), puis espèce hexacoordinée ( $E^\circ = -0,41 \text{ V}$ ).

## Un caténane dont l'un des anneaux contient un complexe de cuivre et un complexe de nickel

Récemment, Korybut-Daszkiewicz et ses collaborateurs [19] ont décrit un caténane original dont la construction est fondée sur des interactions accepteur/donneur, les groupes accepteurs étant des complexes macrocycliques de métaux de transition. Les groupes donneurs, quant à eux, sont les groupes aromatiques traditionnels d'un éther couronne. L'anneau accepteur comporte donc deux complexes macrocycliques, chacun d'entre eux étant coordonné à un métal de transition différent : cuivre(II) et nickel(II). Le caténane, dans sa forme la plus stable, est représenté *figure 7*.

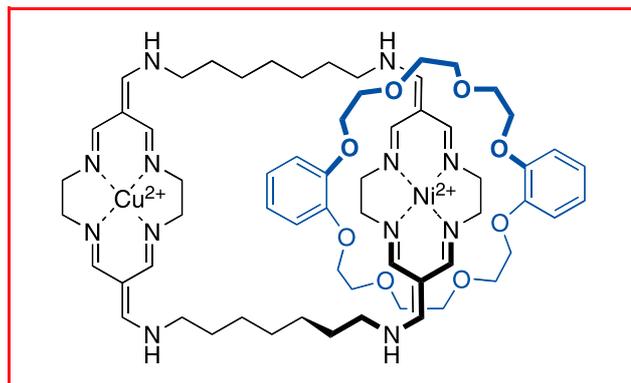


Figure 7 - Structure chimique du [2]caténane dans sa forme  $Ni^{2+}/Cu^{2+}$  la plus stable.

Là encore, le composé peut être mis en mouvement par un processus électrochimique. Il est à noter que les centres métalliques Cu(II) ou Ni(II) n'interviennent pas directement lors du processus d'assemblage conduisant à la formation du caténane : ce sont les interactions accepteur/donneur, de type transfert de charge, entre les différents groupements (donneurs aromatiques et accepteurs macrocycliques) qui sont responsables de l'association. Par contre, dans la mise en mouvement du composé, ces centres métalliques vont jouer un rôle essentiel : ils constituent les éléments électroactifs qui conduiront au réarrangement du système.

Le caténane hétéro-dinucléaire pourra être mis en mouvement par action d'un stimulus électrochimique. L'éther couronne fera un va-et-vient contrôlé entre les deux complexes métalliques. La situation la plus favorable correspondra à la localisation du complexe de métal de transition (Cu ou Ni) le plus électrodéficient entre les groupes donneurs de l'éther couronne. Il est à noter que les deux

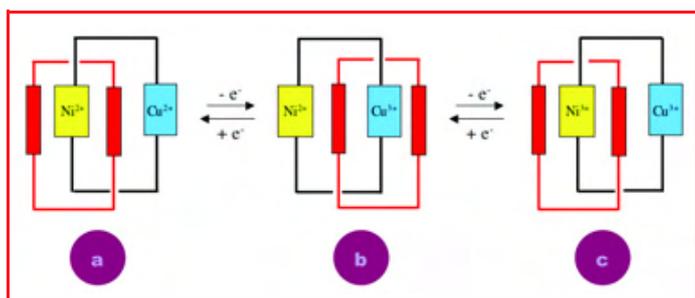
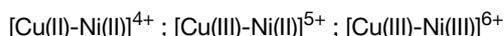


Figure 8 - Représentation schématique du mouvement intramoléculaire contrôlé électrochimiquement : a) complexe  $\text{Ni}^{2+}/\text{Cu}^{2+}$  ; b) complexe  $\text{Ni}^{2+}/\text{Cu}^{3+}$  ; c) complexe  $\text{Ni}^{3+}/\text{Cu}^{3+}$ .

centres métalliques divalents peuvent être oxydés, conduisant ainsi à trois états possibles par des étapes d'oxydation successives à un électron :



Le caténane peut donc subir deux réarrangements induits de manière électrochimique. Comme cela est illustré sur la figure 8, l'un des noyaux aromatiques de l'éther couronne est localisé entre les deux unités macrocycliques de telle manière à former une structure « sandwich ». Le second noyau aromatique de l'éther couronne est situé à l'extérieur de l'anneau accepteur, dans un plan approximativement parallèle à celui du premier. Au départ du processus de mise en mouvement électrochimique, la charge globale de l'anneau est de 4+. La situation correspond à  $[\text{Ni(II)-Cu(II)}]^{4+}$ . Deux étapes d'oxydation vont induire deux réarrangements successifs que l'on peut décrire par un mouvement de pirouette de l'éther couronne à l'intérieur du bis-macrocycle.

Puisque le nickel(II) est un meilleur accepteur que le cuivre(II) (potentiels d'oxydation respectifs : + 1,39 V et + 1,08 V vs Ag/AgCl), le complexe macrocyclique de nickel(II) sera localisé entre les deux groupes donneurs, cette situation correspondant à une meilleure stabilisation du système que si l'accepteur le plus faible (cuivre(II)) était entre ces deux groupes (figure 8a). Une première oxydation conduit au complexe de cuivre(III) (Cu(II) est plus facile à oxyder que Ni(II)). Le complexe de cuivre trivalent obtenu est certainement un meilleur accepteur que le complexe de nickel divalent. Le système subit donc un mouvement de pirouette, plaçant ainsi le complexe de Cu(III) entre les deux groupes donneurs de l'éther couronne (figure 8b). En augmentant le potentiel, le complexe de nickel(II) est finalement oxydé en composé de Ni(III), lui-même meilleur accepteur que le complexe de Cu(III). Un nouveau mouvement de pirouette a donc lieu, pour conduire à la troisième forme du caténane (figure 8c), ayant grossièrement la même géométrie que la forme de départ.

Ce caténane représente un cas peu courant de composé subissant deux mouvements successifs, induits par deux processus redox. Le deuxième mouvement conduit à une géométrie très proche de celle du composé de départ, ce qui représente une autre particularité du système. Bien sûr, cette vision de mouvement de pirouette est artificielle dans la mesure où l'on considère le bis-macrocycle comme immobile. On pourrait très bien inverser cette image de la machine moléculaire et considérer que c'est la couronne qui est immobile. Dans la mesure où la molécule est libre de diffuser en solution, il est impossible d'identifier un élément moléculaire constituant une référence fixe.

## Un rotaxane organique se comportant comme une « navette » moléculaire

En 1994, Stoddart, Kaifer et leurs collaborateurs [20] publiaient un travail spectaculaire qui devait avoir beaucoup d'impact sur le domaine des machines moléculaires. Il s'agissait d'un rotaxane dont l'anneau est capable de se déplacer le long de l'axe qui le traverse, cet axe comportant deux « stations » bien distinctes sur lesquelles l'anneau, considéré comme la partie mobile du rotaxane, peut venir se fixer. Un processus redox simple permet de contrôler le mouvement et de diriger l'anneau vers l'une ou l'autre des deux stations. Les deux formes du composé sont représentées sur la figure 9. Ce composé, ainsi que celui de la figure 1, sont parmi les premières molécules dont la mise en mouvement contrôlée a été programmée lors de la conception de l'architecture moléculaire. Elles ont constitué sans doute des prototypes primitifs de machines moléculaires, qui seront ensuite suivis de nombreux autres exemples de plus en plus sophistiqués.

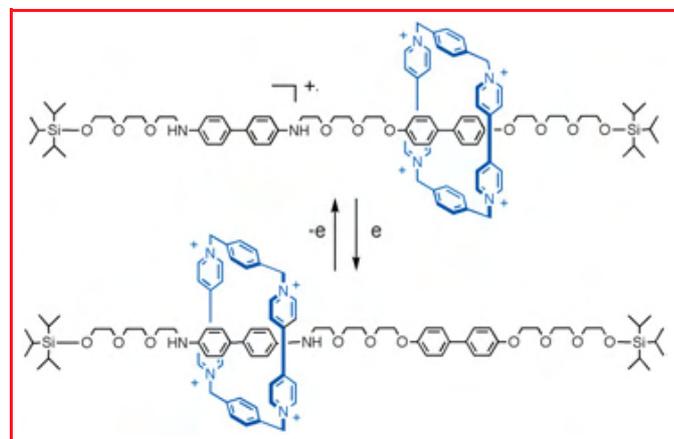


Figure 9 - Les deux formes du rotaxane constituant la première navette moléculaire.

Les premiers travaux de Stoddart dans le domaine des machines moléculaires (figure 9) ont été suivis d'extensions dans le domaine de l'électronique moléculaire ainsi que dans le champ d'application important du stockage et du traitement d'information. Notamment, une collaboration entre le groupe Stoddart (UCLA) et celui de Heath [21], aujourd'hui au CALTECH, a conduit à une série d'articles qui a enflammé la communauté sur la possibilité de construire des systèmes de stockage et de traitement de l'information par voie moléculaire, en utilisant des machines moléculaires de type rotaxane ou caténane. Sans entrer dans le détail du fonctionnement ni dans les controverses que les publications correspondantes ont suscitées, il faut reconnaître qu'un nouveau domaine a été ouvert par ces deux groupes, à la frontière entre les sciences moléculaires et la fabrication de mémoires électroniques. Les résultats les plus spectaculaires ont été décrits au début de l'année 2007 dans une publication au journal *Nature* [22]. Les auteurs décrivent un circuit mémoire électronique moléculaire de 160 000 bits par  $\text{cm}^2$ , dont les capacités de stockage relèvent de la science-fiction mais qui semblent bien réelles. Une monocouche de molécule d'un rotaxane bistable, très long par sa structure moléculaire, tient lieu d'élément de stockage de données. Le circuit est loin d'être parfait puisqu'un grand nombre de défauts ont pu être identifiés,

mais il représente un exemple prometteur de « RAM » fondé sur des machines moléculaires. Le composé utilisé est représenté sur la figure 10.

## Conclusion

Aujourd'hui, le contrôle des mouvements moléculaires par voie électrochimique représente la méthode la plus utilisée et la plus prometteuse dans le domaine des machines de synthèse. Par de nouvelles avancées dans le domaine des propriétés de surfaces, on peut prédire à plus ou moins court terme des applications de plus en plus performantes dans le champ des mémoires électroniques. Les progrès réalisés par ailleurs dans les techniques spectroscopiques de molécule unique, l'organisation et l'adressage de machines moléculaires sur des surfaces ou aux interfaces auront un impact important dans l'étude et la manipulation de systèmes chimiques artificiels, toujours plus complexes. Ce domaine des machines moléculaires est sans doute encore à ses tout débuts. Gageons que les collaborations de plus en plus nombreuses entre chimistes, physiciens, mathématiciens et biologistes ouvriront la voie à bien des perspectives nouvelles.

## Références

- [1] Kay E.R., Leigh D.A., Zerbetto F., Synthetic molecular motors and mechanical machines, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, 46, p. 72.
- [2] *Molecular Machines and Motors*, J.-P. Sauvage (ed), Springer, **2001**.
- [3] Balzani V., Credi A., Raymo F.M., Stoddart J.F., Artificial molecular machines, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, 39, p. 3348.
- [4] Feringa B.L., Nanotechnology. In control of molecular motion, *Nature*, **2000**, 408, p. 151.
- [5] Walker J.E., ATP synthesis by rotary catalysis (Nobel Lecture), *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1998**, 37, p. 2308.
- [6] Rayment I., Holden H.M., Whittaker M., Yohn C.B., Lorenz M., Holmes K.C., Milligan R.A., Structure of the actin-myosin complex and its implications for muscle contraction, *Science*, **1993**, 261, p. 58.
- [7] Hirokawa N., Kinesin and dynein superfamily proteins and the mechanism of organelle transport, *Science*, **1998**, 279, p. 519.
- [8] Balzani V., Clemente-Léon M., Credi A., Ferrer B., Venturi M., Flood A.H., Stoddart J.F., Autonomous artificial nanomotor powered by sunlight, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **2006**, 103, p. 1178.
- [9] Leigh D.A., Wong J.K.Y., Dehez F., Zerbetto F., Unidirectional rotation in a mechanically interlocked molecular rotor, *Nature*, **2003**, 424, p. 174.

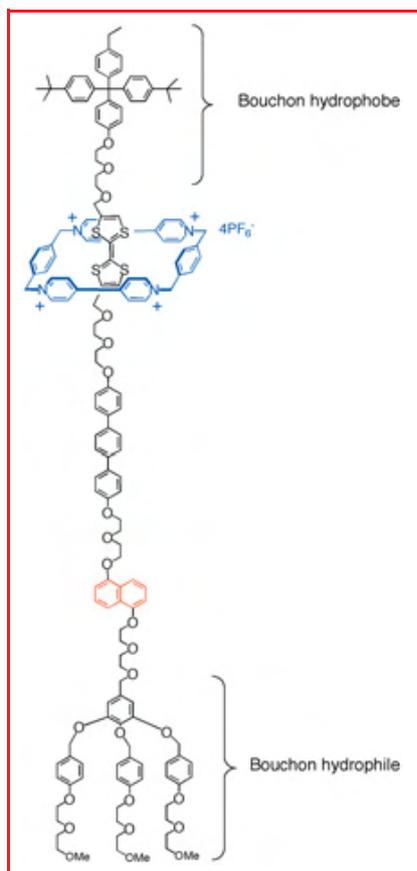
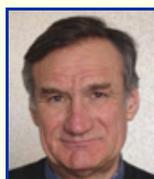


Figure 10 - Structure chimique du [2]rotaxane bistable utilisé dans l'élément mémoire.

- [10] Koumura N., Zijlstra R.W.J., Van Delden R.A., Harada N., Feringa B.L., Light-driven unidirectional molecular rotor, *Nature*, **1999**, 401, p. 152.
- [11] Jiménez M.C., Dietrich-Buchecker C., Sauvage J.-P., Towards synthetic molecular muscles: contraction and stretching of a linear rotaxane dimer, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, 39, p. 3284.
- [12] Dietrich-Buchecker C.O., Sauvage J.-P., Synthesis of macrocyclic polyethers derived from 2,9-diphenyl-1,10-phenanthroline, *Tetrahedron Lett.*, **1983**, 24, p. 5091.
- [13] Livoreil A., Dietrich-Buchecker C.O., Sauvage J.-P., Electrochemically triggered swinging of a [2]-catenane, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, 116, p. 9399.
- [14] Vicario J., Katsonis N., Ramon B.S., Bastiaansen C.W.M., Broer D.J., Feringa B.L., Nanomotor rotates microscale objects, *Nature*, **2006**, 440, p. 163.
- [15] van Delden R.A., ter Wiel M.K.J., Pollard M.M., Vicario J., Koumura N., Feringa B.L., Unidirectional molecular motor on a gold surface, *Nature*, **2005**, 437, p. 7063.
- [16] Poleschak I., Kern J.-M., Sauvage J.-P., A copper-complexed rotaxane in motion: pirouetting of the ring on the millisecond timescale, *Chem. Comm.*, **2004**, p. 474.
- [17] Letinois-Halbes U., Hanss D., Beierle J.M., Collin J.-P., Sauvage J.-P., A fast-moving [2]rotaxane whose stoppers are remote from the copper complex core, *Org. Lett.*, **2005**, 7, p. 5753.
- [18] Cardenas D., Livoreil A., Sauvage J.-P., Redox control of the ring-gliding motion in a Cu-complexed catenane: a process involving three distinct geometries, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, p. 11980.
- [19] Korybut-Daszkiewicz B., Wieckowska A., Bilewicz R., Domagala S., Wozniak K., An electrochemically controlled molecular shuttle, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2004**, 43, p. 1668.
- [20] Bissel R.A., Córdova E., Kaifer A.E., Stoddart J.F., A chemically and electrochemically switchable molecular shuttle, *Nature*, **1994**, 369, p. 133.
- [21] Collier C.P., Matternsteig G., Wong E.W., Luo Y., Beverly K., Sampaio J., Raymo F.M., Stoddart J.F., Heath J.R., A [2]catenane-based solid state electronically reconfigurable switch, *Science*, **2000**, 289, p. 1172.
- [22] Green J.E., Choi J.W., Boukai A., Bunimovich Y., Johnston-Halperin E., Delonno E., Luo Y., Sheriff B.A., Xu K., Shin Y.S., Tseng H.R., Stoddart J.F., Heath J.R., A 160-kilobit molecular electronic memory patterned at  $10^{11}$  bits per square centimeter, *Nature*, **2007**, 445, p. 414.



J.-P. Collin

Jean-Paul Collin et Jean-Pierre Sauvage sont directeurs de recherche CNRS au Laboratoire de Chimie organo-minérale, Université Louis Pasteur, Strasbourg\*.



J.-P. Sauvage

\* Laboratoire de Chimie organo-minérale, UMR 7177-CNRS, Université Louis Pasteur, Faculté de Chimie, 4 rue Blaise Pascal, 67070 Strasbourg Cedex.  
Courriels : sauvage@chimie.u-strasbg.fr  
jpcollin@chimie.u-strasbg.fr

Connaissez-vous bien le site de l'AC ?  
[www.lactualitechimique.org](http://www.lactualitechimique.org)  
 Alors vite, à votre souris !

## 2011 : Année internationale de la chimie

À l'issue de leur 63<sup>e</sup> Assemblée générale, les Nations Unies ont proclamé 2011, Année internationale de la chimie. Une année qui sera aussi le 100<sup>e</sup> anniversaire du prix Nobel de chimie décerné à Maria Sklodowska Curie, l'occasion de célébrer le rôle des femmes dans les sciences.

2011 marquera également l'anniversaire de la fondation de l'IACS (International Association of Chemical Societies), remplacée quelques années plus tard par l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), qui a rendu possible la collaboration scientifique internationale.

## Prix et distinctions

### Prix Pierre Potier 2009

#### Appel à candidatures

Ce prix scientifique et technologique, créé en 2006 par l'UIC et la FFC à l'initiative du Ministère de l'Économie, récompense « l'innovation en chimie en faveur du développement durable » : conception, fabrication et commercialisation de produits propres respectueux de l'environnement, utilisation raisonnée des ressources renouvelables au service de procédés chimiques, création d'entreprises relevant des principes de la chimie verte, etc.

Les dossiers de candidature sont à adresser **avant le 15 avril** à Pascal Bridou, Fédération Française pour les sciences de la Chimie\*.

\* [pascale.bridou@wanadoo.fr](mailto:pascale.bridou@wanadoo.fr)  
[www.ffc-asso.fr](http://www.ffc-asso.fr)

### Bernard Bigot à la tête du CEA

Début janvier, Bernard Bigot, président de la Fondation de la Maison de la Chimie, a été nommé en Conseil des ministres administrateur général du Commissariat à l'énergie atomique (CEA) en remplacement d'Alain Bugat. Depuis 2003, en tant que Haut-commissaire à l'énergie atomique, il était déjà chargé de la qualité des travaux scientifiques du CEA et de missions prospectives. Il va provisoirement cumuler ces deux fonctions, comme l'avait fait Frédéric Joliot-Curie, le fondateur du CEA en 1945.

## Michel Che récompensé en Chine

Professeur à l'UPMC et vice-président de la SCF, Michel Che a reçu en janvier dernier « The Award for International Scientific Cooperation » pour ses recherches en catalyse menées en coopération avec les chercheurs chinois depuis trente ans. Ce prix est l'une des plus hautes reconnaissances de l'Académie des sciences de Chine.

## Recherche et développement

### Création de deux laboratoires associés franco-chinois



28 novembre 2008, Zhengzhou (province de Henan) : signature de la convention de création du laboratoire franco-chinois « Matériaux organophosphorés fonctionnels ». De gauche à droite : Xu Zhenlu, vice-président de l'Université de Zhengzhou, Gilberte Chambaud, directrice scientifique du département Chimie du CNRS, et Régis Réau, Université de Rennes 1.

Le CNRS et ses partenaires ont signé fin 2008 avec la Chine la création de deux laboratoires internationaux associés (LIA) : le Laboratoire franco-chinois « Matériaux organophosphorés fonctionnels » (LIA MOF) et le Laboratoire franco-chinois de catalyse (LFCC). Ces contrats portent à trois le nombre de LIA franco-chinois en chimie. Le LIA MOF associe le premier laboratoire chinois, International Phosphorus Laboratory, dirigé par un chercheur du CNRS, François Mathey, et l'équipe Phosphore et matériaux moléculaires dirigée par Régis Réau au Laboratoire Sciences chimiques de Rennes. L'objectif est de synthétiser des nouveaux matériaux organophosphorés conjugués pour des développements en électronique plastique.

Le LFCC, créé en 2000, associe le CNRS et l'Université Claude Bernard de Lyon 1 au Dalian Institute of Chemical Physics (DICP) et à un industriel chinois, le Research Institute of Petroleum Processing (RIPP). Ce nouvel LIA implique trois partenaires principaux : le State Key Laboratory of Catalysis de Dalian, le laboratoire du RIPP à Beijing et l'Institut de recherches sur la catalyse et l'environnement de Lyon (IRCELYON). Deux directions de recherche feront l'objet d'un travail collaboratif : d'une part dans le domaine de la catalyse (SKL de Dalian et IRCELYON) et d'autre part dans les catalyseurs pour l'hydrotraitement (RIPP et IRCELYON).

• Pour en savoir plus : [www.cnrs.fr/inc/communication/evenements.htm](http://www.cnrs.fr/inc/communication/evenements.htm)

### Produire de l'hydrogène moins coûteux



« Cobalt en cage ». © A. Aukauloo.

La technologie actuelle des électrolyseurs et photoélectrolyseurs, dispositifs permettant de produire de l'hydrogène et de l'oxygène à partir d'eau, nécessite des catalyseurs métalliques à base de métaux nobles (platine, ruthénium, iridium...). Ces métaux étant rares et trop chers pour espérer les utiliser à l'échelle industrielle, il est donc essentiel de trouver des alternatives à cette technologie. C'est chose faite à l'Institut de Chimie Moléculaire et des Matériaux d'Orsay (ICMMO-CNRS/Université Paris 11) où des chercheurs viennent de mettre en évidence cette activité catalytique pour une nouvelle famille de complexes à base de cobalt. Ces nouveaux catalyseurs sont en cours de qualification à l'échelle industrielle. On espère également les utiliser dans des cellules photoélectrochimiques de décomposition de l'eau.

• Pour en savoir plus : [www.cnrs.fr/inc/communication/direct\\_labos/aukauloo.htm](http://www.cnrs.fr/inc/communication/direct_labos/aukauloo.htm)

## Un tableau de Léonard de Vinci a dévoilé ses secrets



Léonard de Vinci, *La Vierge avec l'Enfant Jésus et Sainte Anne* (face et revers).  
Détail de la réflectographie infrarouge de la tête de cheval, au revers du panneau.  
© C2RMF, E. Lambert.

Le département des peintures du musée du Louvre a entrepris avec le Centre de recherche et de restauration des musées de France (C2RMF-CNRS) un réexamen systématique des tableaux de Léonard de Vinci. Après *La Joconde* en 2004, ce fut le tour en 2008 de *La Vierge avec l'Enfant Jésus et Sainte Anne*.

Au moment du décrochage de cette œuvre peinte sur bois, un conservateur a remarqué au revers deux dessins peu visibles représentant une tête de cheval et une moitié de crâne. Cette découverte a suscité la réalisation d'examen très poussés sur le revers, qui ont non seulement permis de confirmer la présence de ces deux dessins, mais aussi de révéler l'existence d'un dessin supplémentaire, représentant un Enfant Jésus à l'agneau. Difficilement visibles à l'œil nu, ils ont pu être photographiés grâce à l'emploi d'une caméra réflectographique infrarouge. La technique permet d'obtenir des images dans une partie du spectre électromagnétique normalement invisible à l'œil nu (entre 800 et 1 700 nm) qui a pour particularité d'intensifier le degré d'absorption de certains pigments, tels que ceux à base de carbone, matériau utilisé préférentiellement pour les dessins préparatoires. Les dessins ont été examinés à la loupe binoculaire pour tenter de déterminer la nature du matériau graphique. Ceux-ci ont été réalisés avec une technique sèche ; la forte absorption du rayonnement infrarouge par les tracés indique la présence d'un matériau riche en carbone, comme la pierre noire ou le fusain, matériaux compatibles avec l'époque présumée des dessins.

Cette découverte est exceptionnelle car les dessins exécutés au revers d'œuvres sont très rares et aucun exemple de de Vinci n'était connu à ce

jour. Ces dessins, presque invisibles à l'œil nu, n'avaient pas été observés lors des rares manipulations du panneau. Si le style de ces dessins évoque le peintre, les recherches se poursuivent pour éclaircir leur genèse.

Une journée publique d'étude et d'information consacrée à l'état des recherches menées sur Léonard de Vinci par le musée du Louvre et le C2RMF-CNRS sera organisée à l'auditorium du musée du Louvre en juin 2009.

• Pour en savoir plus :  
[www2.cnrs.fr/presse/communique/1486.htm](http://www2.cnrs.fr/presse/communique/1486.htm)

## Une nouvelle méthode pour analyser les verres émaillés *in situ*



Sur cette coupe vénitienne datée de la fin du XV<sup>e</sup> siècle, les chercheurs ont identifié au moins quatre verres de compositions différentes – et sans doute un nombre égal ou supérieur de traitements thermiques pour obtenir les sept couleurs que l'on observe sur l'objet. La photo montre la tête de mesure déportée, reliée à la source laser d'une part et au spectromètre d'autre part. La zone analysée est de l'ordre de la dizaine de  $\mu\text{m}^2$ .  
© P. Colombar.

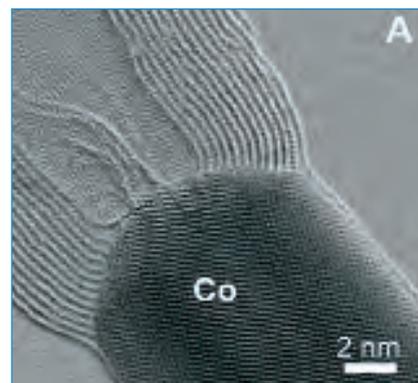
Les verres émaillés, comme de nombreuses œuvres d'art, sont des objets de haute technologie de par la complexité des matériaux employés et la manière dont ils sont associés.

L'analyse de leurs différents constituants apporte de précieuses informations sur la technologie de production, l'époque, et d'éventuels travaux de restauration ou d'embellissement.

Les récentes avancées dans la compréhension des signaux Raman des verres colorés et la mise au point de procédures adaptées à l'utilisation des nouveaux systèmes Raman portables permettent maintenant des analyses sur site de pièces rares. Une campagne de mesures réalisée par une équipe du LADIR (CNRS-UPMC) au Musée national de céramique (Sèvres) a montré que cette technique permettait l'identification *in situ* des pigments ou opacifiants utilisés, et comment la différenciation des différents types de verre et des émaux de l'objet apportait des informations sur la technologie de production, ainsi que sur leur historicité.

• Pour en savoir plus :  
[www.cnrs.fr/inc/communication/direct\\_labos/colombar.htm](http://www.cnrs.fr/inc/communication/direct_labos/colombar.htm)

## Un nouveau microscope performant à Strasbourg



Croissance d'un nanotube de carbone sur un cristal de cobalt. Cette image a été réalisée avec la fonction balayage du nouveau microscope électronique à transmission de l'IPCMS.  
© IPCMS.

L'Institut de physique et de chimie des matériaux de Strasbourg (IPCMS-CNRS/Université de Strasbourg) a inauguré début janvier son nouveau microscope électronique en transmission. Cet équipement de dernière génération, destiné à étudier la matière à l'échelle atomique, est l'un des plus performants d'Europe. Le microscope et son installation auront coûté 2,38 M€, financés pour moitié par le CNRS.

Le nouveau microscope vient renforcer le parc instrumental de l'IPCMS qui se consacre à l'étude des nanomatériaux et nanosciences, à des échelles allant de celle de la molécule isolée, des agrégats de quelques dizaines d'atomes, à celle des nanostructures

organisées sur des surfaces et des objets mono- et bidimensionnels. Il sera utilisé pour soutenir les projets scientifiques dans le domaine des sciences et techniques de l'information et de la communication, du transport, de l'énergie et du biomédical. En particulier, il sera un outil précieux pour les pôles de compétitivité d'Alsace « Véhicule du futur » et « Innovations thérapeutiques ».

• Pour en savoir plus : [www.cnrs.fr/inc/communication/evenements.htm](http://www.cnrs.fr/inc/communication/evenements.htm)

## Industrie

### Une nouvelle unité de styrène à Gonfreville



© Total/C. Zaber.

Total Petrochemicals a annoncé le démarrage d'une unité de styrène modernisée sur son site pétrochimique de Gonfreville-l'Orcher, près du Havre. Avec une capacité additionnelle de 210 000 t/an, cette unité de 600 000 t/an sera l'une des plus importantes et des plus performantes en Europe, notamment en termes d'efficacité énergétique (- 30 % de CO<sub>2</sub> grâce en particulier à l'installation de nouveaux réacteurs). Les travaux de construction de cette nouvelle unité, qui ont mobilisé 1 600 personnes, ont été réalisés en un peu plus d'un an et demi, dans le respect du budget et des délais. Ils ont nécessité un investissement de 320 millions d'euros, dont 20 millions consacrés à l'adaptation des infrastructures du site et à l'amélioration des standards de sécurité et d'environnement. Le démarrage de cette unité s'inscrit dans le cadre du projet de restructuration industrielle lancé en France par Total Petrochemicals au printemps 2007 afin de maintenir la compétitivité de ses activités dans la perspective d'une conjoncture difficile.

Le styrène, fabriqué à partir de benzène et d'éthylène, est l'un des grands intermédiaires de la chimie de base qui intervient dans la production de très

nombreux plastiques (dont le plus important est le polystyrène).

• Source : Total, janvier 2009.

### Air liquide et le photovoltaïque

Air Liquide conforte sa position de leader des gaz et services à l'industrie photovoltaïque : plus de la moitié des dix principaux fabricants de cellules solaires en silicium cristallin et plus de 40 % des usines de cellules solaires à couches minces dans le monde sont désormais des clients d'Air Liquide qui a conclu ces derniers mois une dizaine de nouveaux contrats en Europe, aux États-Unis et en Asie. Dans le cadre de ces contrats, Air Liquide va investir plus de 40 millions d'euros pour fournir, à partir de générateurs sur site, de l'azote, de l'hydrogène, du monosilane en vrac ainsi que d'autres gaz, matériaux et services de spécialités nécessaires à l'industrie du solaire photovoltaïque qui connaît une période de forte croissance malgré la crise économique actuelle.

• Source : Air Liquide, janvier 2009.

## Enseignement

### Pour tout savoir sur les « eurolabels »

Que signifient les labels Eurobachelor®, Euromaster®, Eurodoctorate et EurChem ? Vous saurez tout sur ces labels européens en vous rendant sur le site Internet de l'European Chemistry Thematic Network Association (ECTN).

• <http://ectn-assoc.cpe.fr/chemistry-eurolabels>

### Les ingénieurs chimistes en 2008

L'UNAFIC (Union nationale des associations françaises d'ingénieurs chimistes) vient de publier sur son site sa 19<sup>e</sup> étude socio-économique. L'enquête réalisée au cours du 1<sup>er</sup> trimestre 2008 montre que l'insertion professionnelle des jeunes diplômés des écoles de chimie de la Fédération Gay-Lussac s'est améliorée, que la chimie a plus recruté que les années précédentes, et que globalement les ingénieurs sont satisfaits de leur situation, même si « le stress au travail a augmenté ». Avec un taux de recherche d'emploi inférieur de l'ordre de 5 %, les ingénieurs chimistes sont essentiellement salariés en CDI et exercent leur profession principalement dans des entreprises du secteur privé de plus de 2 000 salariés.

La recherche continue à mobiliser une majorité relative et un ingénieur sur trois exerce son activité dans l'industrie chimique, parachimique ou pharmaceutique. Si la qualité de la formation aux sciences fondamentales et la préparation aux différentes spécialités sont largement appréciées, l'absence de préparation à tous les aspects relevant de l'environnement du métier est largement regrettée (initiation aux problèmes économiques, professionnels, sociaux et environnementaux).

• Pour en savoir plus : [www.unafic.org/document/19e\\_TXT\\_UNAFIC\\_V4.pdf](http://www.unafic.org/document/19e_TXT_UNAFIC_V4.pdf)

### La boîte à outils du chimiste



Un logiciel scientifique, appelé « ChemToolBox », a été mis au point par Julien Nicolas, chercheur au Laboratoire de physico-chimie, pharmacotechnie et biopharmacie de Châtenay-Malabry. Destiné à un large public (chimistes, biochimistes et biologistes, de tous niveaux), ce logiciel gratuit couvre de nombreux domaines (chimie organique, analytique, chimie des polymères) et contient de nombreuses données très utiles : caractéristiques des solvants, chimie des solutions, tableau périodique des éléments, biochimie, spectroscopie, calculs et unités, etc.

• [www.chemtoolbox.free.fr](http://www.chemtoolbox.free.fr)

### Un CD-rom « Chimie durable »

Le groupe de travail Formation du projet « Chimie pour un développement durable® » de la Fédération Française pour les sciences de la Chimie a réalisé un CD-rom destiné principalement aux enseignants du supérieur (universités, écoles d'ingénieurs, IUT et BTS), pour leur permettre d'enrichir leurs cours avec de multiples exemples montrant les évolutions récentes de la chimie et ses perspectives dans le cadre du développement durable.

Au sommaire de ses dix chapitres : Chimie et développement durable ; Analyse de cycle de vie ; Économies d'atomes ; Réduction des quantités de produits employés ; Solvants : élimination ou substitution ; Intensification des procédés ; Les matières premières du futur : « de l'or noir à l'or vert » ;

Risques et réglementations ; La chimie face au développement durable et aux enjeux de la planète ; L'usine du futur.

• En accès libre sur [www.fc-asso.fr](http://www.fc-asso.fr)

## La chimie au quotidien

### Les odeurs à découvrir au Palais de la découverte



« Né pour sentir » est une exposition-atelier qui propose un parcours plaisir pour redécouvrir son nez et comprendre que l'odorat

donne saveur et goût, pour percer le mystère des parfums et découvrir les liens entre odorat, mémoire et émotions.

Parallèlement à l'exposition, quatre exposés seront présentés : « Matières premières en parfumerie », « Tous les chemins mènent aux arômes », « Couleur café » et « Quelques mystères de l'olfaction ».

À découvrir en famille au Palais de la découverte **jusqu'au 3 mai 2009**.

• [www.palais-decouverte.fr/index.php?id=1738](http://www.palais-decouverte.fr/index.php?id=1738)

### Conférences expérimentales de l'ESPCI

L'Espace des sciences Pierre-Gilles de Gennes propose des conférences gratuites et ouvertes à tous sur des thèmes divers tels : « Quand le bois se substitue au pétrole » (6 avril) ; « À la découverte des arômes : composition et perception » (11 mai) ; « Images et paroles au cœur des sciences criminelles » (21 septembre) ; « Sons et lumière » (16 novembre) ; « Quand l'eau sculpte l'air : les mousses » (7 décembre).

• [www.espci.fr/esp](http://www.espci.fr/esp)

### Erratum

Dans l'article « Parfum, chimie et création » de X. Fernandez, S. Antoniotti, E. Bussoti et M.-P. Hurel, paru dans le numéro d'octobre-novembre 2008 en page 42, la position d'une double liaison dans les structures des alcools et acides homofarnésiques a été incorrectement représentée.

Les structures correctes sont les suivantes :



© UPMC - P. Klümacher

## FORMATIONS 2009

### Stages

- Chromatographie en phase gazeuse (colonnes capillaires) ..... 12 mai
- Modélisation et chimiométrie ..... 25 au 29 mai
- Risques chimiques et prévention : évaluation, prévention, document unique .... 15 et 16 juin ..... 21 et 22 septembre
- Interfaces électrochimiques : nouvelles techniques d'étude ..... 15 au 19 juin
- Outils de caractérisation de particules colloïdales en suspension ..... 16 au 19 juin
- Perfectionnement en spectrométrie de masse : méthodes d'ionisation, désorption - Spectrométrie de masse en tandem : applications analytiques ..... 22 au 26 juin
- Mesures d'impédance appliquées à l'électrochimie ..... 29 juin au 3 juillet
- Utilisation d'enzymes en synthèse organique ..... 7 au 9 septembre
- Couplages Chromatographie liquide - Spectrométrie de masse et Électrophorèse capillaire - Spectrométrie de masse ..... 19 au 23 octobre

Contact : Anne-Christine Pinchemel  
01 53 10 43 20

### Stages sur mesure

01 53 10 43 20  
[formation.continue@upmc.fr](mailto:formation.continue@upmc.fr)

### Services personnalisés d'accompagnement à la reprise d'études et à la VAE

Contact : [fc.reva@upmc.fr](mailto:fc.reva@upmc.fr)

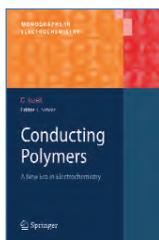
[www.fc.upmc.fr](http://www.fc.upmc.fr)



Formation continue

**UPMC**  
PARIS UNIVERSITÉS

## Livres



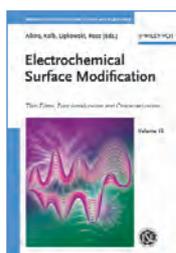
**Conducting polymers**  
**A new era in electrochemistry**  
 G. Inzelt (F. Scholz, ed)  
 282 p., 137,10 €  
 Springer, 2008

Cet ouvrage est unique, dans le sens où son contenu est entièrement dédié aux polymères conducteurs électroniques, s'étendant de leur élaboration électrochimique aux méthodes électrochimiques, microscopiques, spectroscopiques, etc. de caractérisation de leurs comportements et à leurs applications. Il comprend sept chapitres, offrant une vue d'ensemble assez exhaustive et riche en détail de l'électrochimie des polymères conducteurs. Ce livre peut être considéré comme une référence dans le domaine. Après une courte introduction, on trouve une classification précise et détaillée des différentes classes de polymères conducteurs : les polymères redox, les polymères conducteurs électroniques avec ou sans groupements fonctionnels, les copolymères et les matériaux composites. Puis sont décrites les nombreuses approches pour la caractérisation des propriétés électrochimiques et spectroscopiques des polymères conducteurs en général. Un chapitre couvre les différents aspects de la fabrication des polymères conducteurs par les méthodes électrochimiques, sans pour autant ignorer les considérations thermodynamiques nécessaires à la compréhension de l'ensemble des phénomènes physico-chimiques mis en jeu, aussi bien lors de la préparation des polymères que lors de l'analyse de leur comportement redox.

Suit une revue assez complète des transformations redox au sein des polymères conducteurs et des processus de transport de matière qui leurs sont associés. Ce chapitre est bien mis en référence et couvre toutes les bases. Le dernier chapitre est consacré strictement aux applications comme la micro-électronique, les dispositifs électrochromes, les capteurs, les matériaux pour les technologies dédiés à l'énergie, l'électrocatalyse, les muscles

artificiels, la protection contre la corrosion, l'électroluminescence, etc. L'ouvrage est complet et permet d'accéder assez rapidement et de manière pertinente aux conclusions des très nombreuses études réalisées dans le domaine de l'électrochimie des polymères conducteurs. Il reprend ainsi de manière digeste et complète l'histoire de l'évolution de cette thématique de recherche qui a été couronnée en 2000 par l'attribution du prix Nobel de chimie à Heeger, MacDiarmid et Shirakawa pour la découverte et le développement des polymères conducteurs électroniques.

Fethi Bedioui



**Advances in electrochemical science and engineering**  
**Electrochemical surface modification**  
**Vol. 10 : Thin films, functionalization and characterization**  
 R.C. Alkire, D.M. Kolb, J. Lipkowski, P.N. Ross (eds)  
 346 p., 149 €  
 Wiley VCH, 2008

Cet ouvrage se concentre sur les développements récents et spectaculaires dans le domaine de la modification électrochimique des surfaces afin de former des couches minces et des régions de surfaces ayant des propriétés fonctionnelles uniques, très structurées et extrêmement bien caractérisées par des modèles mathématiques multidimensionnels.

Le premier chapitre passe en revue l'application des métaux Ti, Zr, Hf, Nb et Ta dans l'électronique et leurs propriétés diélectriques sous forme de films ultra-minces. L'application de ces films à la fabrication électrolytique de condensateurs est très largement décrite, et l'auteur du chapitre met particulièrement l'accent sur les tendances des développements de la recherche actuelle et sur les questions courantes posées. De plus, une analyse particulière des films diélectriques de SiO<sub>2</sub> pour des applications liées à la fabrication de circuits intégrés, comme les dispositifs de stockage de mémoire, est donnée à la fin du chapitre.

Le deuxième passe en revue l'étude de systèmes de dépôt électrolytique dans lesquels la croissance de films a comme conséquence la réduction progressive de la rugosité de la surface. Une considération particulière est donnée aux études quantitatives de la relation entre les phénomènes électrochimiques et l'évolution morphologique pendant le remplissage des dispositifs micro- et nanométriques. L'effet complexe de la nature des constituants de l'électrolyte et le procédé de dépôt électrolytique du métal est décrit en détail. La quantification du comportement de l'électrolyte pour prévoir le mouvement de l'interface et l'évolution de sa morphologie est traitée dans le cas particulier de la fabrication de dispositifs de connexion au cuivre.

Le chapitre 3 fournit une analyse critique des complexes macrocycles/métal de transition, dans leurs formes stables et thermiquement activées, comme électrocatalyseurs pour la réduction de l'oxygène en milieux aqueux. Une riche introduction aux aspects fondamentaux de l'électrocatalyse, la réduction de l'oxygène et les macrocycles est fournie. Du fait que les outils théoriques et expérimentaux utilisés pour la recherche sur l'électrocatalyse homogène et hétérogène sont considérablement différents, ces deux thématiques ont été discutées séparément. L'influence de la surface de l'électrode sur les macrocycles adsorbés et leur influence sur le mécanisme et les taux de réduction de l'oxygène est traitée en détail. Les questions relatives à la pyrolyse des macrocycles sont également décrites.

Le dernier chapitre discute des développements récents des travaux relatifs à la simulation moléculaire, la simulation multi-échelle et l'engineering de systèmes moléculaires multi-échelles, et la manière avec laquelle ces développements permettent la conception avisée de processus et de produits moléculaires multi-échelles. Il montre aussi la nécessité de modéliser des phénomènes électrochimiques à l'échelle moléculaire et de relier de tels modèles, au niveau macroscopique, à la commande de stratégies d'optimisation. Après un résumé des approches des simulations continuum et moléculaires, les auteurs décrivent les défis principaux de la modélisation multi-échelle et de son intégration avec des données expérimentales.

Cet ouvrage, très spécialisé, est destiné aux chercheurs expérimentés travaillant dans ce domaine.

Fethi Bedioui



### Électrochimie physique et analytique (2<sup>e</sup> ed)

H.H. Girault

572 p., 65 €

Presses polytechniques et universitaires romandes, 2007

Les amateurs d'électrochimie retrouveront dans cette 2<sup>e</sup> édition un ouvrage de référence soigneusement revu et enrichi. Comme pour la première, il est nécessaire de bien connaître les bases de la thermodynamique et d'apprécier les développements mathématiques rigoureux. Le livre est délibérément scientifique et peu technique, mais l'auteur illustre les concepts électrochimiques par des résultats expérimentaux et des applications numériques. Le nombre d'exemples et de figures a été considérablement augmenté, le livre passant de 450 à 572 pages.

Le plan du livre est resté inchangé : les cinq premiers chapitres sont consacrés à l'électrochimie physique (thermodynamique des solutions ioniques, structures et propriétés des électrolytes et des interfaces électrochimiques), les cinq suivants concernent les méthodes analytiques. Avec un volume fortement augmenté, le premier chapitre est consacré au potentiel électrochimique. L'auteur traite de façon très rigoureuse les notions de potentiel électrochimique d'un ion et de l'électron en solution. En particulier, il décrit les fluctuations du niveau d'énergie des espèces oxydée et réduite en fonction des fluctuations de la polarisation du solvant (modèle de Gerisher), à ne pas confondre avec les bandes de plusieurs niveaux d'énergie. Une annexe sur la statistique de Fermi-Dirac clôt le chapitre.

Le deuxième, qui traite des équilibres électrochimiques, est consacré principalement à la notion de potentiel redox, à la potentiométrie, aux électrodes ionosélectives et aux membranes échangeurs (sic) d'ions. L'auteur discute la relation entre potentiel redox et orbitales frontières. La description des générateurs électrochimiques, sommaire, contient encore des erreurs.

Le troisième, consacré à la structure des solutions électrolytiques, est peu modifié par rapport à la première édition. Il comporte tous les aspects de la

solvatation des ions, des interactions ion-dipôle et ion-ion (théories de Debye-Hückel, Bjerrum, Fuoss). On y trouve maintenant un tableau intéressant des énergies de Gibbs, enthalpies et entropies standard absolues des ions, et en annexe la statistique de Boltzmann.

Le suivant, également peu modifié, traite du transport en solution ; y est ajouté un tableau de la conductivité molaire en fonction de la concentration pour différents électrolytes typiques. Ce chapitre est consacré essentiellement à la modélisation mathématique de la conductivité et sa lecture suppose un niveau mathématique assez élevé.

Le cinquième chapitre, qui traite des interfaces électrochimiques (électrocapillarité, double couche électrochimique...) a été légèrement modifié par addition d'une équation de Laplace donnant la différence de pression entre l'intérieur et l'extérieur d'une surface courbe, de dix lignes sur les supercondensateurs, et de l'adsorption spécifique.

Le chapitre 6, sensiblement augmenté, traite des phénomènes électrocinétiques et des méthodes de séparation électrochimiques. Y est introduite en particulier la fonction de régulation de Kohlrausch pour le traitement de l'électrophorèse et le calcul du profil des concentrations lors de la migration des ions. La focalisation isoélectrique a été très sensiblement augmentée.

L'essentiel du septième chapitre, qui traite de l'ampérométrie stationnaire, est consacré aux systèmes où le courant est contrôlé par la cinétique de transfert d'électrons et par la diffusion des espèces en solution.

Le chapitre 8, consacré aux méthodes ampérométriques d'analyse (polarographies, voltampérométries...) voit l'addition de figures représentant l'évolution des concentrations en fonction de la distance à l'électrode. Les démonstrations utilisant la transformée de Laplace sont encore améliorées. Des additions concernent les méthodes de chronoampérométrie. Ce chapitre aurait mérité la description d'utilisations pratiques.

Le chapitre 9 traite de l'impédance électrochimique. Les calculs sont bien présentés et les figures sont démonstratives, mais il est toujours peu fait mention des applications.

Le dixième traite de la voltamétrie cyclique, avec des modifications mineures et quelques figures ajoutées par rapport à la première édition. La théorie, bien présentée et bien expliquée, aurait bénéficié d'exemples expérimentaux concrets.

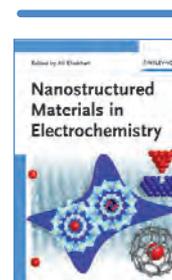
Les annexes ont été augmentées de plusieurs tables : travail d'extraction des métaux, enthalpies et entropies de formation et de solvatation des ions, données pour les solutions de NaCl, tableaux de coefficients d'activité.

La bibliographie recommandée contient l'addition pertinente d'ouvrages récents. Mais la seconde édition ne comporte plus la mention que les logiciels de calcul peuvent être obtenus auprès de l'EPFL.

Le livre contient encore quelques coquilles (ex : potentiel électrochimique d'*union*, au lieu « d'un ion ») et erreurs mineures (moins que la première édition) et les mêmes anglicismes (*large* nombre de molécules, méthodes *computationnelles*...). L'auteur tient semble-t-il aux termes « *membrane échangeur d'ions* » où « *échangeur* » au masculin est un nom apposé et non un adjectif qui serait « *échangeuse* » comme il est habituellement rencontré dans la littérature francophone. Il faut souligner l'effort fait par l'auteur pour modifier certaines dénominations et les rendre plus proches du sens physique (ex : « échelle des molarités » au lieu de « échelle des concentrations », « permittivité relative » au lieu de « constante diélectrique »...), ainsi que l'absence presque totale d'erreurs de calculs ou typographiques dans les démonstrations, nombreuses et parfois longues.

Cet ouvrage constitue donc un livre de référence, destiné en premier lieu aux chercheurs voulant approfondir leurs connaissances théoriques en électrochimie physique et analytique.

Jean-François Fauvarque



### Nanostructured materials in electrochemistry

A. Eftekhari (ed)

463 p., 149 €

Wiley VCH, 2008

Voilà un ouvrage unique, dans le sens où son contenu est entièrement dédié aux études des phénomènes nanométriques en électrochimie, s'étendant de la fabrication électrochimique de nanostructures au comportement d'électrodes nanostructurées et à leurs

applications en analyse chimique. Composé de douze chapitres indépendants, ce livre offre une vue d'ensemble de l'électrochimie à l'échelle nanométrique. On y distingue deux grandes parties : l'une traitant de la préparation et des propriétés des structures nanométriques d'importance électrochimique, et l'autre traitant des applications de telles structures.

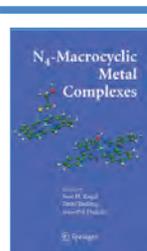
Le chapitre 1 commence par une discussion de la préparation et de la croissance de l'alumine nanoporeuse par l'intermédiaire de l'anodisation électrochimique ; y sont discutés en détail les nombreuses approches pour sa préparation et les mécanismes de croissance. En raison de l'importance de l'alumine dans beaucoup de disciplines, ce chapitre offre de grandes perspectives pour une grande variété d'applications. Les chapitres 2 à 4 couvrent également différents aspects de la fabrication des nanostructures par l'intermédiaire des méthodes électrochimiques. Le chapitre 2 donne une vue générale de la fabrication de différentes structures, des supports en alumine aux structures de nanofils et de nanotubes. Bien qu'il constitue une très bonne vue d'ensemble, ce chapitre recouvre un certain nombre de généralités décrites dans les chapitres 1, 3 et 4 et il aurait pu les avoir précédés comme chapitre d'introduction.

Le chapitre 3 est une revue assez complète des nombreuses techniques, à haute résolution ou non, conduisant à la fabrication d'électrodes nanostructurées. Bien mis en référence et couvrant toutes les bases, c'est un excellent chapitre pour les lecteurs intéressés à préparer des électrodes de morphologie nanostructurée. Le chapitre 4 est le dernier consacré strictement à la préparation des structures nanométriques et couvre la synthèse des nanofils en général, avec une emphase particulière sur les nanofils magnétiques. De telles structures sont de grande importance pour l'électronique et les industries de semi-conducteur. Malheureusement, bien que la matière ait des implications très importantes, les citations bibliographiques sont légèrement datées. Cependant, ce chapitre est une contribution importante dans les domaines de la création des nanostructures magnétiques et l'établissement de corrélations structure/ propriété ; il devrait constituer une référence extrêmement valable à ceux qui s'intéressent à ce domaine d'étude.

La deuxième partie du livre (excepté le chapitre 6) est dédiée à la caractérisa-

tion et aux applications des électrodes nanostructurées. C'est la partie la plus importante et la mieux construite. Cependant, une meilleure fluidité de la lecture des chapitres aurait été améliorée en plaçant le chapitre 6 avant le 5<sup>e</sup>, puisque ce dernier traite de la préparation des matériaux par dépôt électrolytique, alors que les autres chapitres traitent des applications. Spécifiquement, le chapitre 5 couvre la préparation et l'utilisation des nanofils et des nanotubes pour des applications capteurs ; le septième traite des applications des électrodes nanostructurées dans les domaines de la corrosion, et les chapitres 8 à 10 sont dédiés aux applications énergétiques, comme par exemple les électrodes des batteries Li-ion, le stockage d'hydrogène, la conversion d'énergie solaire, respectivement. Le chapitre 11 se concentre sur des biocapteurs à base de nanotubes de carbone, tandis que le chapitre 12 offre une excellente vue d'ensemble des nanoparticules métalliques et de leur rôle dans l'électroanalyse. Généralement, les chapitres sur les applications sont très complets, instructifs et bien référencés. Dans son ensemble, le livre est très instructif mais souffre d'une certaine redondance, que l'on rencontre souvent dans les livres rédigés par plusieurs auteurs.

Fethi Bedioui



#### **N<sub>4</sub>-macrocyclic metal complexes**

J.H. Zagal, F. Bedioui, J.-P. Dodelet (eds)

814 p., 139,95 €

Springer, 2006

Cet ouvrage, organisé en 14 chapitres, traite essentiellement des propriétés électrocatalytiques et photo(électro)

chimiques de métalloporphyrines, métallophthalocyanines et d'autres complexes de métaux de transition avec des ligands macrocycliques à quatre atomes d'azote donneurs (notamment cyclam et dérivés), en solution ou aux interfaces.

Le livre débute avec l'important problème de la réduction du dioxygène : depuis la respiration, avec la cytochrome *c* oxydase et ses modèles synthétiques, jusqu'aux applications, avec l'activité de catalyseurs pour piles à combustible, en passant par les aspects fondamentaux (réduction bi- ou tétraélectronique). L'examen des métalloporphyrines résistantes à la dégradation oxydante peut être mentionné dans ce contexte. La réduction d'autres petites molécules, comme les oxydes d'azote ou le dioxyde de carbone, leur détection et celle d'autres composés d'intérêt environnemental, sont aussi traitées. L'étude théorique de la réactivité des métalloporphyrines complète cet ensemble.

Le thème des électrodes modifiées avec des metallomacrocycles N<sub>4</sub> comprend les films obtenus par électropolymérisation, les films de phthalocyanines pour la photosensibilisation de semi-conducteurs et la caractérisation des films par spectroscopie vibrationnelle. Les transferts d'électrons à l'interface liquide/liquide sont aussi décrits.

Les systèmes hybrides et les multiporphyrines ne sont pas oubliés : électrocatalyse utilisant des pyridyl porphyrines tétramétallées et transferts d'énergie et d'électron intramoléculaires dans des assemblées multiporphyriniques. L'ensemble des chapitres est complété par un index, outil très utile pour la consultation de l'ouvrage. Le texte est bien illustré et de nombreux tableaux permettent de trouver rapidement des informations numériques, indispensables dans le domaine traité.

Cet ouvrage s'adresse à un public de spécialistes en électrochimie : chercheurs et enseignants-chercheurs, étudiants de 3<sup>e</sup> cycle (M2 et doctorat) intéressés par l'utilisation des

#### Bulletin de l'Union des professeurs de physique et de chimie (le « Bup »)



La rédaction de L'Actualité Chimique a sélectionné pour vous quelques articles. N° 910 (janvier 2009)

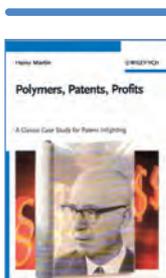
- L'initiation à la biochimie comme cours transversal de formation des enseignants de sciences physiques, par J.-F. Le Maréchal, M.-A. Gariel.
- Solide ou liquide ?, par S. Gruneisen-Vincent.
- Aider les élèves à ajuster les équations chimiques, par S. Gruneisen-Vincent.
- La culture scientifique des élèves français de quinze ans, par N. Coppens.

• Sommaires complets, résumés des articles et modalités d'achat sur <http://www.udppc.asso.fr>

métalloporphyrines et autres métallo-macrocycles  $N_4$  dans les nombreux problèmes que cette discipline permet de résoudre.

Le titre du livre est toutefois quelque peu réducteur, car ni le terme « métalloporphyrines » (objet principal de l'ouvrage), ni les matières traitées (en rapport avec le transfert d'électrons) n'y apparaissent de manière explicite. L'index n'est pas assez analytique et les mots-clés ne sont pas toujours très bien identifiés. Certains acronymes y sont définis, mais un glossaire complet placé en début de volume aurait été très utile. Il n'en reste pas moins que ce livre constituera un bon ouvrage de référence dans le domaine de l'électrochimie interfaciale.

**Jean-Claude Chambron**



**Polymers, patents, profits**  
**A classic case study**  
**for patent infringing**

H. Martin

273 p., 39,95 €

Wiley-VCH, 2007

Les polyoléfines sont aujourd'hui des polymères de très grande diffusion dont le marché est estimé à plus de 100 millions de tonnes. Le plus ancien est le polyéthylène qui a été produit industriellement dans les années 1930 par la firme anglaise ICI avec un procédé à haute température (200 °C) et sous très haute pression (plus de 1 000 bars), en présence de traces d'oxygène. Les applications de ce polyéthylène haute pression se sont rapidement développées mais ont cependant rencontré des limites en raison d'une température de ramollissement trop faible (inférieure à 100 °C).

À la fin des années 1950, l'introduction de systèmes catalytiques organométalliques dans les procédés de polymérisation a constitué un fait majeur de l'histoire des polymères industriels. En effet, il devenait alors possible d'opérer sous pression atmosphérique ou quelques bars seulement et surtout de contrôler de façon très fine la structure et la linéarité des macromolécules. On a pu ainsi non seulement accroître les performances du polyéthylène, mais aussi développer d'autres polyoléfines

comme le polypropylène dont la consommation est aujourd'hui du même ordre que celle du polyéthylène, ainsi que des élastomères « stéréoréguliers » de propriétés proches de celles du caoutchouc naturel.

Ces systèmes catalytiques à base d'aluminium (trialkyl aluminium) et d'autres métaux de transition comme le titane ( $TiCl_3$ ) sont connus sous le nom de catalyseurs de Ziegler-Natta. Leurs premiers effets sur la polymérisation de l'éthylène ont été découverts en 1953 par Karl Ziegler, un chimiste allemand de l'Institut Max Planck de Mülheim. Giulio Natta, de l'Institut polytechnique de Milan, avec lequel il avait établi une relation contractuelle, mit en évidence peu de temps après l'intérêt de certains de ces systèmes pour polymériser le propène et contrôler la cristallinité du polymère. Ces deux chercheurs se partagèrent le prix Nobel de chimie en 1963 pour leurs découvertes.

Les enjeux liés à l'exploitation de ces catalyseurs à des fins industrielles ont tout de suite été identifiés et ont rapidement attiré la convoitise des grands groupes industriels. Cela s'est traduit par une énorme demande d'achats de licences en provenance du monde entier (plus de 80 sociétés licenciées en 1970, dont Naphtachimie et la SNPA en France), mais aussi par de nombreuses tentatives pour s'affranchir des brevets, limiter leurs revendications et leurs domaines d'application ou minimiser les redevances associées à leur exploitation. K. Ziegler a brillamment fait face à cette situation en démontrant des qualités d'homme d'affaire assez exceptionnelles qui ont permis à l'Institut Max Planck de Mülheim de vivre pendant plus de 40 ans sur les revenus des brevets déposés en 1953/54.

Heinz Martin, l'auteur de l'ouvrage, a été l'un des plus proches collaborateurs de Karl Ziegler à Mülheim. Il a directement participé aux diverses actions que celui-ci, un pur chimiste, initialement très ignorant des arcanes juridiques, a dû engager partout dans le monde pour défendre les intérêts de son équipe et faire reconnaître tous ses droits. Son livre, parfaitement documenté, nous retrace dans le détail la naissance de l'invention de K. Ziegler et toutes les négociations, procès et arrangements commerciaux qui ont été associés à son exploitation industrielle et où ont été impliquées pratiquement toutes les grandes sociétés qui ont dominé l'industrie chimique mondiale dans la deuxième moitié du XX<sup>e</sup> siècle. Quelques passages relatant la recherche de preuves de contrefaçons ou d'espionnage industriel ne sont pas

sans rappeler certains romans policiers. Cet ouvrage s'adresse bien sûr aux spécialistes de la propriété industrielle qui y trouveront des cas d'école pour enrichir leur propre expérience. Il devrait aussi figurer en bonne place dans les bibliothèques des grandes écoles d'ingénieurs en vue de sensibiliser les élèves à l'importance que revêtent les brevets pour le développement d'une politique industrielle solide, dans un contexte de concurrence sévère. C'est un livre plein d'enseignements également pour les jeunes chercheurs, non seulement de l'industrie mais aussi de l'université : ils y découvriront de nombreux exemples particulièrement significatifs qui démontrent l'importance des cahiers-journaux et autres notes de laboratoire pour la défense d'une invention.

Pour ma part, c'est peut-être pour sa contribution à l'histoire des polymères que j'ai le plus apprécié ce livre et je terminerai en soulignant quelques points qui m'ont paru particulièrement intéressants sous cet aspect :

- la description des premiers travaux de l'équipe de K. Ziegler et de leur positionnement par rapport à ceux des autres équipes travaillant à la même époque dans le même domaine chez BASF (M. Fisher), DuPont (W.F. Gresham, W.N. Baxter), Montecatini (G. Natta), Phillips Petroleum..., ainsi que leur incidence sur la décision des examinateurs en matière de propriété intellectuelle ;
- la polémique soulevée dans les années 1970 à propos des droits d'exploitation des brevets pour la production du polybutadiène 1-4 cis, la question centrale portant sur la valeur des brevets de la société Phillips Petroleum faisant intervenir comme catalyseur du tétraiodure de titane associé à du trialkylaluminium. H. Martin nous fait assister en direct aux divers procès intentés à des sociétés françaises comme Michelin, ayant acquis une licence de Phillips. Il nous rapporte en détail les débats et les conclusions, et analyse leurs conséquences économiques ;
- les relations avec G. Natta et la société Montecatini, ainsi que la controverse à propos de l'invention du polypropylène solide cristallin. On apprendra ainsi que si G. Natta a bien été reconnu comme celui qui a le premier identifié la structure du polymère obtenu avec les catalyseurs de Ziegler, c'est en fait à deux chercheurs de la société américaine Phillips Petroleum (J.P. Hogan et R.L. Banks) qu'une décision judiciaire a attribué la première production de ce polymère (avec un autre procédé).

**Jean-Claude Daniel**

6-10 juillet 2009



## 14<sup>e</sup> Journées d'électrochimie

Sinaia (Roumanie)

Journées co-organisées par le groupe Electrochimie durant lesquelles deux prix seront remis à de jeunes chercheurs :

- Prix « Jeune chercheur en électrochimie 2009 » attribué par le groupe Electrochimie de la SCF (candidature à adresser à fethi-bedioui@enscp.fr) ;
  - Prix « SER 2009 » (candidature à adresser à je09@ubbcluj.ro).
- <http://www.JE09.org>

11-12 mars 2009

## Colloque de l'Observatoire des résidus de pesticides

Paris

- <http://www.observatoire-pesticides.gouv.fr/index.php?pageid=17&newsid=69&MDLCODE=news>

18-19 mars 2009



## Intermittent energies storage via chemicals

Le Bourget du Lac

- <http://www.ffc-asso.fr/energies-storage>

1-2 avril 2009



## EcoChem09

### Chemistry and ecodesign for a sustainable development

Montpellier

- [http://www.ffc-asso.fr/fichs/html/manifestations\\_ffc.html](http://www.ffc-asso.fr/fichs/html/manifestations_ffc.html)

7 avril 2009



## RCO 2009

### Rencontres de chimie organique

Paris

- <http://www.rco-idf.net>

21-22 avril 2009



## Électrochimie

### dans les nanosciences 3 Electrochemical microscopy: nanopatterned surfaces and interfaces, and molecular electronics

Paris

- <http://www.univ-paris-diderot.fr/elecnao>

21-23 avril 2009

## FET 09

### European future emerging technologies conference

Prague (Rép. Tchèque)

- [http://ec.europa.eu/information\\_society/events/fet/2009/index\\_en.htm](http://ec.europa.eu/information_society/events/fet/2009/index_en.htm)

7-8 mai 2009

## Research connection 2009

Prague (Rép. Tchèque)

Pour tout savoir sur le 7<sup>e</sup> programme cadre, les fonds structurels et le programme-cadre pour la compétitivité et l'innovation (2007-2013)

- <http://www.ec.europa.eu/research/rtd-2009>

10-14 mai 2009

## BES 2009

### XX<sup>th</sup> International symposium on bioelectrochemistry and bioenergetics

Sibiu (Roumanie)

Avec la célébration du 30<sup>e</sup> anniversaire de la Bioelectrochemical Society

- <http://www.bes2009.ro>

10-15 mai 2009

## 16<sup>e</sup> Réunion du Groupe Français des Peptides et Protéines (GFPP)

Albé

- <http://gfpp.free.fr/index.htm>

11-13 mai 2009



## SCF-BPL 2009

### Journées scientifiques de la section Bretagne-Pays de Loire

Trégastel

- <http://www.scf-bpl09.univ-rennes1.fr>

11-14 mai 2009



## Spectr'Atom 2009

Pau

- <http://www.spectratom.com>

17-20 mai 2009



## 15<sup>th</sup> International symposium on pollutant responses in marine organisms

Bordeaux

- <http://primo15.ism.u-bordeaux1.fr>

18-20 mai 2009



## JNOEJC 2009

### Journées nord-ouest européennes des jeunes chercheurs et Journées de l'École doctorale normande de chimie

Mont-Saint-Aignan

- [http://ircof.crihan.fr/V2/article.php3?id\\_article=521](http://ircof.crihan.fr/V2/article.php3?id_article=521)

25-28 mai 2009



## GECat'09

Journées du Groupe d'Étude en Catalyse (GECat) et de la division Catalyse de la SCF Ronce-les-Bains

- <http://www.gecat.fr>

26-28 mai 2009

## Sustainable development

### A challenge for European research

Bruxelles (Belgique)

- [http://ec.europa.eu/research/sd/conference/2009/index\\_en.cfm](http://ec.europa.eu/research/sd/conference/2009/index_en.cfm)

7-10 juin 2009

## 5<sup>th</sup> ECHEMS meeting

### Electrochemistry in... functional molecules and materials

Weingarten (Allemagne)

- <http://www.echem.uni-tuebingen.de/echems5>

14-19 juin 2009



## Carbon 2009

### World conference on carbon

Biarritz

- <http://www.gfec.net/spip.php?article35>

16-21 août 2009



## 60<sup>th</sup> Annual meeting of the International Society of Electrochemistry (ISE)

Pékin (Chine)

- <http://event09.ise-online.org>

4-9 octobre 2009

## 216<sup>th</sup> Meeting of the ElectroChemical Society (ECS)

Vienne (Autriche)

- <http://www.electrochem.org/meetings/biannual/216/216.htm>

25-28 octobre 2009

## Sensors 2009

### 8<sup>th</sup> Annual IEEE conference

Christchurch (Nouvelle-Zélande)

- <http://ieee-sensors2009.org>

26 septembre-1<sup>er</sup> octobre 2010

## 61<sup>th</sup> Annual meeting of the International Society of Electrochemistry

Nice

- <http://event10.ise-online.org>

Vous trouverez d'autres manifestations sur le site de la SCF : <http://www.sfc.fr>, rubrique Manifestations.

## Abonnement 2009 (numéros spéciaux inclus)

Pour l'abonnement électronique, voir tarifs sur le site

Cochez la case qui correspond à l'abonnement auquel vous voulez souscrire :

France	<input type="checkbox"/>	95 €	Particuliers	Étranger	<input type="checkbox"/>	100 €	Particuliers
	<input type="checkbox"/>	110 €	Lycées		<input type="checkbox"/>	130 €	Lycées
	<input type="checkbox"/>	195 €	Institutions		<input type="checkbox"/>	205 €	Institutions

## Complétez votre collection de numéros spéciaux

Les numéros spéciaux sont disponibles en version électronique sur le site à un tarif préférentiel

- Électrochimie & Art, Environnement, Santé, Nanosciences... (février-mars 2009) : 32 €
- Les cosmétiques. La science au service de la beauté (oct.-nov. 2008) : 32 €
- Chimie organique physique. Hommage à Jacques-Émile Dubois (juin-juillet 2008) : 32 €
- Chimie et patrimoine culturel, vol. II (avril 2008) : 24 €
- La photochimie pour transformer la matière (mars 2008) : 24 €
- Chimie et patrimoine culturel, vol. I (oct.-nov. 2007) : 32 €
- La photochimie pour mieux vivre (mai-juin 2007) : 32 €
- Fluor et produits fluorés à l'aube du XXI<sup>e</sup> siècle (oct.-nov. 2006) : 32 €
- Les matériaux carbonés (mars-avril 2006) : 32 €
- Chimie moléculaire et nanosciences (oct.-nov. 2005) : 30 €
- Sciences chimiques et déchets radioactifs (avril-mai 2005) : 30 €
- Le chimiste et le profane. Partager, dialoguer, communiquer, vulgariser, enseigner... (nov.-déc. 2004) : 15 €
- Chimie et environnement (août-sept. 2004) : 15 €
- La chimie dans les sciences médicales (nov.-déc. 2003) : 15 €
- Les isotopes stables (août-sept. 2003) : 15 €
- Quoi de neuf en chimie organique ? (avril-mai 2003) : 15 €
- La chimie des substances renouvelables (nov.-déc. 2002) : format papier épuisé
- La catalyse enzymatique (août-sept. 2002) : 15 €
- Quoi de neuf en catalyse ? (mai-juin 2002) : 15 €
- Les matériaux. Du fondamental aux applications (mars 2002) : 15 €
- L'hydrogène, carburant propre ? Fabrication, stockage, conversion en énergie (décembre 2001) : 15 €
- Magnétisme moléculaire. Un hommage à Olivier Kahn (juin 2001) : 15 €
- La femtochimie (février 2001) : 15 €
- Nourrir les hommes, hier et demain. Apport de la chimie (novembre 2000) : 15 €
- La chimie combinatoire (septembre 2000) : 15 €
- Chimie et vie quotidienne (novembre 1999) : 15 €



## Achat à l'unité (hors numéros spéciaux)

11 € pour les numéros avant 2005 ; 20 € à partir de 2005

(à partir de 2005, ces numéros sont également disponibles en version électronique sur le site)

Les sommaires de tous les numéros peuvent être consultés sur notre site <http://www.lactualitechimique.org>

## Bon de commande

Nom ..... Prénom ..... Fonction .....

Adresse (pour les particuliers, préciser l'adresse personnelle).....

.....

.....

Code Postal ..... Ville ..... Pays .....

Tél. .... Fax ..... Courriel .....

Montant total de la commande :

### Mode de règlement

- sur facturation (joindre obligatoirement le bon de commande)
- par chèque bancaire ou postal libellé à l'ordre de la SCF  souhaite recevoir une facture acquittée
- par virement bancaire ou postal

France Société Générale Paris Seine Amont, 03081/00037265820/87

CCP Paris 30041 Compte 070786U020/90

Étranger IBAN FR7630003030810003726582087 Swift.Sogefrpp

par carte bancaire (Visa, Eurocard Mastercard)  Validité

Cryptogramme visuel (les trois derniers chiffres du numéro imprimé au dos)

L'Actualité Chimique

SCF, service abonnements, 250 rue Saint-Jacques, 75005 Paris. Tél. : 01 40 46 71 66 - Fax : 01 40 46 71 61.

Courriel : [adhesion@sfc.fr](mailto:adhesion@sfc.fr) - Serveur : <http://www.lactualitechimique.org>

# L'Union des professeurs de physique et de chimie et la Société Chimique de France *Un pont entre l'enseignement et la recherche*

Pour connaître nos activités,  
le bulletin, le forum...

<http://www.udppc.asso.fr/>  
[secretariat.national@udppc.asso.fr](mailto:secretariat.national@udppc.asso.fr)

**ADHÉREZ**

**REJOIGNEZ  
L'ASSOCIATION**

**ABONNEZ-VOUS  
AU BUP**

**PARTICIPEZ  
AU CONGRÈS**

Toulouse  
24-27 octobre 2009

**ENVOYEZ  
DES  
ARTICLES**

[ichup.secretaire@udppc.asso.fr](mailto:ichup.secretaire@udppc.asso.fr)

**CONSULTEZ  
BUPDOC  
SUR LA TOILE**

<http://udppc.asso.fr/bupdoc/index.php>

**Siège social et courrier**

42, rue Saint-Jacques - CS 60504 - 75237 PARIS CEDEX 05

**Le site de l'Udppc** (adhésion et abonnement à partir du site)

<http://www.udppc.asso.fr/>

**Secrétariat administratif** (adhésion et abonnement)

Tél. / Fax : 01 40 46 83 80

