

l'actualité chimique

Le journal de la Société Chimique de France
Octobre-Novembre 2015 - N° 400-401

santé

analytique

énergie

procédés

environnement

patrimoine

matériaux

synthèse

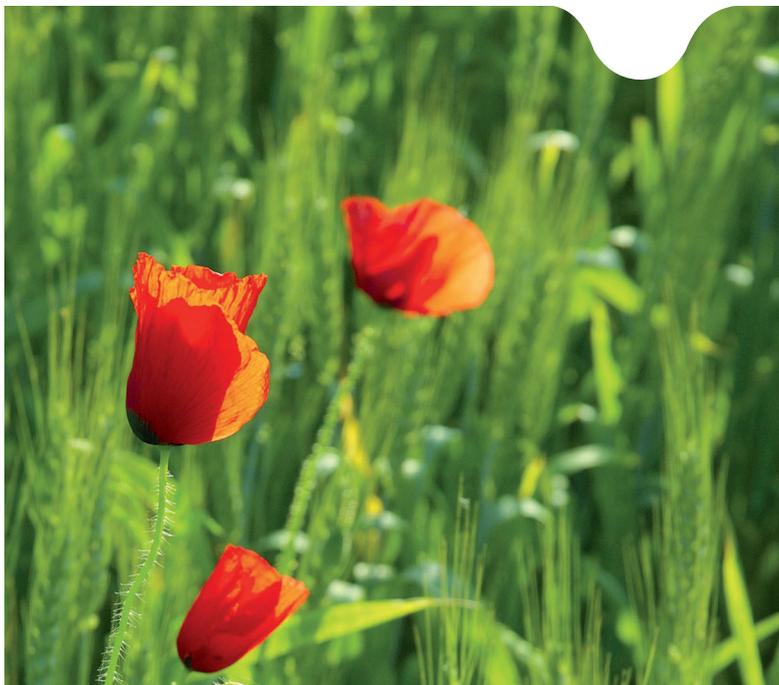
**L'ÉLECTROCHIMIE
AU CŒUR
DES SCIENCES**

**monde
durable**



Société Chimique de France





2015 - 2016

STAGES QUALIFIANTS

**PARCOURS
INDIVIDUALISÉS**

**FORMATIONS
SUR MESURE**

PHYSIQUE / CHIMIE

Chromatographie
Biochimie
Electrochimie
Rhéologie
Spectrométrie
Résonance magnétique nucléaire
Photonique
Laser

BIOLOGIE

Biologie médicale
Immunologie
Histologie - Microscopie
Imagerie
Biologie et technologie
végétales
Biologie animale
Biologie cellulaire
Génétique
Biologie moléculaire



UNE OFFRE MODULAIRE DES PRESTATIONS ADAPTÉES À VOS BESOINS INDIVIDUELS OU COLLECTIFS

Prestations sur mesure :
stages, conférences et séminaires, accueils en laboratoire. Un Pôle ingénierie de
formation se tient à la disposition des organismes.



Inscriptions :
01 44 27 82 82

UPMC
SORBONNE UNIVERSITÉS



Formation continue
Université Pierre & Marie Curie
4 Place Jussieu - Tour 14/24 - 5ème étage
75252 Paris Cedex 05

formation.continue@upmc.fr

RÉDACTION

Rédactrice en chef : Rose Agnès Jacquesy

Rédactrice en chef adjointe :

Séverine Bléneau-Serdel

Secrétaire de rédaction : Roselyne Messal

Chef de rubrique, Collection « L'Actualité

Chimique - Livres » : Minh-Thu Dinh-Audouin

Conseiller de la Rédaction : Jean-Pierre Foulon

Secrétariat : Martine Maman

Webmestre : Pierre Miquel

Comité des rubriques :

Recherche et développement : Rose Agnès Jacquesy, Industrie : Jacques Bousquet, Enseignement et formation : Katia Fajerweg, TP : Xavier Bataille, Un point sur : Jean-Pierre Foulon, Chimie des aliments et du goût : Hervé This, En bref : Séverine Bléneau-Serdel et Roselyne Messal, Actualités de la SCF et Agenda : Roselyne Messal, Livres et médias : Yves Dubosc

Comité de rédaction :

J. Belloni, E. Bordes-Richard, C. Cartier dit Moulin, G. Chatel, P. Colomban, C. de Novion, J. Fournier, N. Jaffezeic, R. Lescouezec, J. Livage, P. Massiani, M.-T. Ménager, C. Monneret, N. Moreau, J.-M. Paris, P. Pichat, A. Picot, J. Rangapanaiken, F. Rocquet, H. Toulhoat, L. Valade, P. Walter

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

Rédaction : 28 rue Saint-Dominique, 75007 Paris

Tél. : 01 40 46 71 64 - Fax : 01 40 46 71 63

redaction@lactualitechimique.org

www.lactualitechimique.org

Directeur de la publication : Olivier Homolle,

président de la Société Chimique de France

Imprimerie : Friedling Graphique, 68170 Rixheim

Maquette articles : e-Press, Casablanca

Technopark, Route de Nouaceur, Casablanca

(Maroc)

Maquette hors articles : Mag Design

www.magdesign.info

ISSN version papier 0151 9093

ISSN version électronique 2105 2409

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, www.edif.fr

Index des annonceurs : p. 53

© SCF 2015 - Tous droits réservés

Dépôt légal : octobre 2015

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 1^{er} 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 2015 - L'ACTUALITÉ CHIMIQUE

(11 numéros par an)

Abonnement papier + électronique

Particuliers : France 102 € - Étranger 107 €

Institutions : France 202 € - Étranger 215 €

Lycées : France 115 € - Étranger 135 €

Abonnement électronique seul (France/Étranger)

Particuliers : 55 € - **Institutions** : 155 € - **Lycées** : 70 €

Membres de la SCF : abonnement inclus

dans la cotisation ou à tarif préférentiel

Abonnement : SCF, Nadine Colliot

250 rue Saint-Jacques, 75005 Paris

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

abonnement@lactualitechimique.org

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

Contributions invisibles, succès visibles...

Le congrès SCF'15 *Chimie et transition énergétique* qui s'est tenu à Lille en juillet dernier a été bâti autour d'une thématique transversale d'actualité concernant l'innovation des systèmes énergétiques qui doit rendre effective cette transition énergétique. Tous les types de recherche : académique, technologique, industrielle, tous les types de vecteurs énergétiques et toutes les filières énergétiques ont été abordés et discutés. Ils ont montré que la chimie intervient dans ces dernières de très nombreuses manières : *via* les matériaux, les procédés, l'analyse, la synthèse, la catalyse, l'interaction rayonnement-matière, la simulation et la modélisation multi-échelle, l'électrochimie, etc. Ce furent trois journées riches d'enseignement qui feront l'objet d'un compte rendu détaillé dans le prochain numéro de *L'Actualité Chimique* et d'un numéro dédié en 2016.

Le président de l'Office parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques, Jean-Yves Le Déaut, qui n'a pu se rendre à Lille, en tire une belle conclusion dans le numéro du mois de septembre de *La Revue du Trombinoscope* : « ... la chimie est devenue un point de passage obligé : pas de véhicules électriques sans électrochimie, pas de pales d'éoliennes sans chimie des composites, pas de moteurs électriques sans chimie des terres rares, pas de panneaux photovoltaïques sans chimie des semi-conducteurs... »

Ce numéro double, en plaçant « l'électrochimie au cœur des sciences », se fait déjà l'écho de l'énergisante électrochimie évoquée au cours du congrès SCF'15. Le titre même – une devise ? –, la page de couverture et le sommaire de cet opus montre que l'innovation naît du croisement des connaissances, de l'interdisciplinarité, puis de toute la chaîne industrielle de développement et de

transferts conduisant d'un concept à la réalisation d'un objet répondant à une attente de notre société.

La récente « semaine Nobel » en offre deux exemples éloquentes avec les prix de médecine ou physiologie et de chimie, le premier récompensant l'emploi de deux molécules actives en traitement de maladies tropicales, l'ivermectine contre l'onchocercose et l'éléphantiasis, et l'artémisinine contre le paludisme ; le second, la mise en œuvre de la chimie en milieu biologique expliquant trois mécanismes distincts de réparation de l'ADN (voir p. 120). Les recherches entreprises indépendamment par William Campbell, Satoshi Omura, Youyou Tu et Tomas Lindahl, Paul Modrich, Aziz Sancar, illustrent cette nécessaire interdisciplinarité qui existait déjà à la charnière entre les XVIII^e et XIX^e siècles. Elles ont conduit au programme de donation d'ivermectine (Mectizan[®]) par le groupe MSD qui vient annuellement en aide à plus de 250 millions de personnes dans les régions touchées, et à la fourniture à prix coûtant de l'artémisinine par le groupe Sanofi pour faire face aux épidémies de paludisme avec 200 millions de cas et 500 000 décès par an.

Et la chimie s'y retrouve comme science centrale, ou pour reprendre l'image de Jean-Marie Lehn, comme le pont entre la physique et la biologie. Mais si les succès sont visibles, les contributions de la chimie sont trop souvent invisibles du grand public. À nous, *Réseau des chimistes*, de les révéler, en s'appuyant notamment sur l'hommage rendu à la Société Chimique de France par Bernard Bigot, président de la Fondation de la Maison de la Chimie, et Dominique Massiot, directeur de l'Institut de Chimie du CNRS, lors du congrès SCF'15 !

Le Bureau de la SCF

Merci au coordinateur de ce numéro thématique, Fethi Bedioui, président de la subdivision Electrochimie de la SCF, à tous les responsables des chapitres et aux auteurs, et à Jean-Pierre Foulon pour sa relecture attentive, pour cette belle plongée dans le monde de l'électrochimie.

Éditorial	1
Contributions invisibles, succès visibles..., par le Bureau de la SCF	1
Clin d'œil étymologique	6
À propos de l'yttrium, par P. Avenas	6
Chroniques	7
L'industrie chimique en 2014, par J.-C. Bernier	7
Le grain de sel du RJ-SCF	8
Que pensent-ils donc de <i>L'Actualité Chimique</i> ?, par M. Rossato et G. Chatel	8



L'électrochimie au cœur des sciences

11-119

Coordinateurs : Fethi Bedioui

Couverture :
Conception graphique Mag Design - www.magdesign.info

Introduction, par **F. Bedioui** 11

Photo et spectroélectrochimie (resp. F. Miomandre) 12

Couplage électrochimie-luminescence : développement instrumental et systèmes électrofluorochromes, par **F. Miomandre et P. Audebert** 12
 Applications biologiques du couplage de la microscopie de fluorescence et de l'électrochimie, par **F. Lemaître et M. Guille-Collignon** 17
 Applications analytiques de l'électrochimiluminescence, par **L. Bouffier, A. Kuhn et N. Sojic** 20
 Photoélectrochimie, photocatalyse et énergie, par **M.-N. Collomb et J. Fortage** 22

Électrochimie moléculaire et électrosynthèse organique (resp. J.F. Fauvarque et A. Jutand) 24

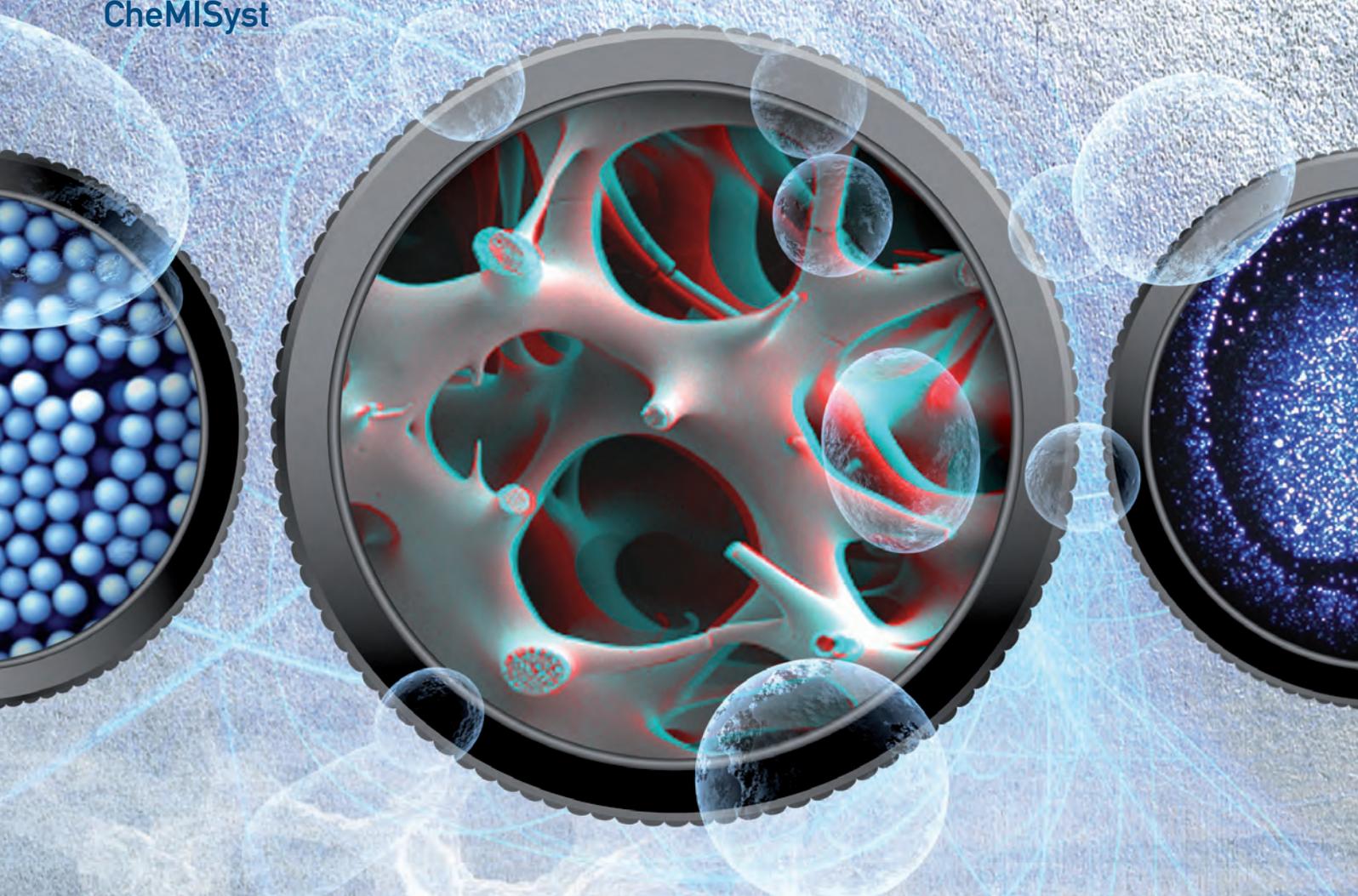
Catalyse électrochimique moléculaire, par **C. Costentin** 24
 Électrosynthèse d'acides et d'esters boroniques, par **S. Olivero et E. Duñach** 29
 Une voie simple et originale d'obtention d'oligoporphyrines par électrosynthèse, par **L. Ruhlmann** 31
 Activation électrochimique de molécules chloro-difluoroacétylées et réaction tandem pour la synthèse de composés *gem*-difluorométhylés, par **M. Médebielle** 33

Électroanalyse, capteurs et laboratoires sur puces (resp. A. Walcarius et N. Jaffrezic)	35
Électrochimie analytique : potentiels et limitations, par J.-M. Kauffmann	35
Des outils pour de nouvelles perspectives en électrochimie analytique, par L. Thouin	40
Capteurs ampérométriques en flux sur électrodes poreuses, par F. Geneste	42
Électroanalyse et laboratoire sur puce, par I. Ait Ali et R. Ferrigno	44
Électrochimie et nanosciences (resp. F. Bedioui, P. Hapiot et J.C. Lacroix)	46
Électrochimie et nanosciences, par J.C. Lacroix , F. Bedioui et P. Hapiot	46
Imageries électrochimiques et surfaces fonctionnelles, par S. Griveau et F. Kanoufi	51
Rendre fonctionnels des matériaux carbonés grâce à l'électrochimie, par S. Le Vot , R. Cornut et B. Jusselme	54
Mésosstructuration d'interfaces et immobilisation de protéines et de bactéries par électrogénération sol-gel pour des applications analytiques, par M. Etienne et G. Herzog	56
Électrochimie et énergie : batteries, supercondensateurs et piles à combustible (resp. H. Perrot et G. Bidan)	58
Accumulateurs et supercondensateurs : quels nouveaux systèmes pour des applications diversifiées ?, par T. Brousse et M. Morcrette	58
Les atouts de la chimie redox organique : premiers pas vers des accumulateurs à plus faible empreinte environnementale ?, par P. Poizot et F. Dolhem	65
Y-a-t-il de la place pour les piles à combustible dans la transition énergétique ?, par O. Sel et C. Laberty-Robert	68
Applications présentes et futures des batteries, par A. de Guibert	70
Bioélectrochimie, biocapteurs et biopiles (resp. P. Gros et C. Innocent)	73
La bioélectrochimie : une interface entre les sciences pour l'ingénieur et les sciences du vivant, par C. Innocent et P. Gros	73
L'électrochimie comme outil d'exploration du vivant, par S. Marinesco et S. Arbault	79
Biopiles enzymatiques et microbiennes, par Y. Holade , M. Oliot , A. Bergel et K. Servat	81
Électroporation et électrochimiothérapie, par M. Breton , A. Azan et L.M. Mir	83
Génie électrochimique : recyclage et procédés hydrométalliques (resp. J.F. Fauvarque)	85
Génie des procédés électrochimiques : introduction et quelques tendances récentes, par F. Lopicque	85
L'électrodialyse au cœur de la production du lithium : une alternative compétitive aux procédés conventionnels, par F. Bailleul et F. Lutin	90
Procédés électrochimiques en sels fondus pour la préparation de terres rares métalliques, par P. Chamelot , L. Massot et M. Gibilaro	93
Électrochimie, corrosion, revêtements et traitements des surfaces (resp. N. Pebère et V. Vivier)	96
Apport de l'électrochimie pour l'étude de la corrosion : cas des alliages de magnésium et d'aluminium, par N. Pébère et V. Vivier	96
L'électrochimie à la sauvegarde du patrimoine culturel métallique, par E. Guilminot	102
La biocorrosion : nouvelles approches, par M.F. Libert et O. Bildstein	105
La corrosion en milieu pétrolier, par J. Kittel	108
Électrochimie industrielle (resp. J.F. Fauvarque)	110
Introduction à l'électrochimie industrielle, par J.F. Fauvarque	110
Les technologies d'électrolyse de l'eau, par A.A. Mofakhami	115
L'électrolyse chlore-soude, par J.-C. Millet	118
En bref	120
Livres et médias	122
Agenda	126
Actualités de la SCF	127



LabEx
CheMISyst

Balard Chemistry Conferences



Prospects in Porous Materials

5-8th April 2016

Montpellier - South of France

www.balard-conferences.fr

PRESENTATION OF CONFERENCES

The second edition of the Balard Conferences, dedicated to porous materials, will be held in Montpellier from 5 to 8 April 2016.

As for the previous edition, which was held in La Grande Motte in autumn 2014, this Conference is organized by the Balard chemistry Centre, with the financial supports of the CheMISyst LabEx and the Balard Foundation.

These scientific meetings are organized to offer the PhD students, post-PhD students, young researchers and confirmed researchers, the opportunity to exchange views on the research advances on a cutting edge topic of chemistry and physico-chemistry. The theme chosen for this second edition by the local committee of organization is "Prospects in Porous Materials".

The role of the liquid-solid interface in the synthesis and the applications will be stressed. Chemical synthesis, modification of surface, confinement effects etc., all fundamental and practical aspects will be tackled, as well as the various applications, ranging from catalysis and separation, energy and electrochemistry, to health.

WHEN 5-8th April 2016

- ◆ First Conference: April 5 - 14h
- ◆ End of Event: April 8 - 14h

CONGRESS VENUE Montpellier - France

Located between the Rhône valley and the Pyrenees, at only 10 minutes from the Mediterranean coast, **Montpellier** is a millennium city in the heart of the southern wine-producing region. It has become a major commercial, cultural and tourist hub, and offers an exceptional conference place.

Maison des Étudiants "Aimé Schoenig"

Bât. B - Espace Richter
Rue Vendémiaire - CS 19519
34960 Montpellier cedex 2, France

KEY DATES

Deadline for abstracts submission: 15th January 2016

Notification of acceptance: 22nd February, 2015

Call for registration: 15th October, 2015

Special price for student and early registration.

REGISTRATION & FEES

Before February 28th, 2016 **360 euros**
After February 28th, 2016 **480 euros**

Student Registration

Before February 28th, 2016 **250 euros**
After February 28th, 2016 **330 euros**

Costs do not include accommodation. Costs include the attendance to the 4-days conference, all the coffee-breaks and lunches, the poster buffet and the conference dinner.

TOPICS

Abstracts can be submitted for the following topics:

Fundamentals

- ◆ Synthesis
- ◆ Post-synthesis treatments
- ◆ Liquids in pores: confinement effects/dynamics

Application

- ◆ Porous materials for health applications
- ◆ Porous materials for energy & electrochemistry
- ◆ Porous materials for catalysis & separation

CONFERENCE SCHEDULE

9 invited speakers, 6 sessions, 1 poster session

CONFIRMED INVITED LECTURES

Lydéric BOCQUET	École Normale Supérieure Paris	France
John BRENNAN	McMaster University	Canada
Jean-Pierre DATH	Total research and technology	Belgium
Michael FRÖBA	University of Hamburg	Germany
Kazuyuki KURODA	Waseda University	Japan
Michaela KLOTZ	Saint-Gobain CREE	France
Christian SERRE	Institut Lavoisier	France
Arne THOMAS	TU Berlin	Germany
Jeffrey ZINK	UCLA	USA

SCIENTIFIC COMMITTEE

◆ Nicolas BATS	IFPEen	France
◆ Jean Pierre DATH	Total research and technology	Belgium
◆ Kazuyuki KURODA	Waseda University, Tokyo	Japan
◆ Marco MAZOTTI	ETH Zurich	Switzerland
◆ Caroline TARDIVAT	Saint-Gobain CREE	France
◆ Daniel URFFER	Senior Expert Mineral Materials	France
◆ Bernd SMARSLY	Universität Giessen	Germany

POLE BALARD ORGANIZING COMMITTEE

IBMM	Hervé COTTET
ICGM	Sabine DEVAUTOUR-VINOT - Anne GALARNEAU Peter HESEMANN - Vasile HULEA - Bénédicte PRELOT - Fabrice SALLES - Jerzy ZAJAC
ICSM	Julien CAMBEDOUZOU - Damien BOURGEOIS
IEM	Mikhael BECHELANY - Martin DROBEK Damien QUEMENER
L2C	Lucyna FIRLEJ - Martin IN
Coordination unit	Mathilde MANDELBAUM - André VIOUX



contact@balard-conferences.fr



À propos de l'yttrium

L'yttrium (Y) fait partie de la famille des *terres rares*, qui sont en fait des métaux de transition extraits de minerais (anciennement des *terres*) considérés comme *rares*. Les 17 terres rares dessinent une sorte d'équerre dans la classification périodique : le scandium, l'yttrium et le lanthane en colonne, et les 14 lanthanides en ligne, du cérium au lutécium, une famille dans laquelle nous allons découvrir des liens de parenté très forts...

Colonne 3

21	44.956																												
Sc																													
SCANDIUM																													
39	88.906																												
Y																													
YTRIUM																													
Ligne 6																													
57	138.91	58	140.12	59	140.91	60	144.24	61	(145)	62	150.36	63	151.96	64	157.25	65	158.93	66	162.50	67	164.93	68	167.26	69	168.93	70	173.04	71	174.97
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu															
LANTHANE																													
CERIUM																													
PRASEODYME																													
NEODYME																													
PROMETHIUM																													
SAMARIUM																													
EUROPIUM																													
GADOLINIUM																													
TERBIUM																													
DYSPROSIUM																													
HOLMIUM																													
ERBIUM																													
THULIUM																													
YTTERIUM																													
LUTETIUM																													

Les 17 terres rares, dont les 10 trouvées dans la pierre d'Ytterby (en gris).

Au commencement était une pierre noire suédoise



Ytterby, village situé à 20 km au nord-est du centre de Stockholm, sur l'île de Resarö, l'une des nombreuses îles de l'archipel de Stockholm.

Les terres rares, chimiquement très proches les unes des autres, sont souvent intimement associées dans les mêmes minerais. C'est ainsi que l'yttrium, et neuf autres éléments ensuite, ont été découverts dans une même pierre noire trouvée en 1788 tout près du petit village d'Ytterby, proche de Stockholm : une origine minéralogique commune qui va se traduire par une parenté exceptionnelle entre les noms de ces dix éléments, ou de presque tous.

C'est le minéralogiste finlandais Johan Gadolin (1760-1852) qui a identifié dans cette roche d'Ytterby un nouvel oxyde, nommé à partir de *Ytter* (by), *yttria*, d'où le nom du métal, l'*yttrium* (1816). Ce n'était qu'un début car, grâce à la ténacité de plusieurs générations de chercheurs, la roche d'Ytterby délivrera ensuite, sur un siècle d'histoire, neuf autres éléments nouveaux...

Et Ytterby engendra trois autres noms de terres rares...

Les deux premiers ont été mis en évidence par le chimiste suédois Carl Gustaf Mosander, qui a adopté une démarche « linguistique » assez originale : d'Ytterby, déjà à l'origine d'*yttrium*, il a tiré en 1843 les noms de deux nouveaux oxydes : la *terbine* et l'*erbine*. Suite à une confusion, le métal de l'erbine fut nommé finalement *terbium* et celui de la terbine, *erbium*, mais en tout état de cause, on aboutissait ainsi à trois éléments nommés à partir d'un même nom de village, ce qui ne s'était jamais vu.

Et pourtant, ce record est battu en 1878, lorsque le chimiste suisse Jean Charles Galissard de Marignac découvre à partir de l'erbium (donc impur) un nouvel élément, qu'il nomme carrément *ytterbium*, la forme la plus explicitement dérivée d'Ytterby. En termes de linguistique, on peut dire que, rétroactivement, *terbium* et *erbium* semblent provenir d'une succession de deux aphèreses (élimination d'une ou plusieurs lettres au début d'un mot) :

ytterbium → (yt) *terbium* → (t) *erbium*,

cependant qu'*yttrium* est formé sur *Ytter*, venant aussi d'Ytter(by) mais par une apocope (élimination de lettres à la fin d'un mot).

... puis encore d'autres terres rares suivirent aux alentours

On n'ira pas au-delà de quatre noms tirés d'Ytterby, ce qui reste un record absolu. Les inventeurs ont puisé ensuite dans le registre géographique entourant Ytterby. Sont apparus ainsi en 1879 les noms de l'*holmium*, de *Holmia*, l'ancien nom latin de Stockholm, le *scandium*, de *Scandia*, le nom latin de la Scandinavie, et le *thulium*, de *Thulé*, le nom ancien et mythologique de la Scandinavie, un nom connu surtout aujourd'hui grâce au poème de Goethe, *Le roi de Thulé* (1782).

Pour nommer un 8^e élément trouvé dans la pierre d'Ytterby, en 1886, Marignac s'écarte cette fois de la géographie, tout en restant dans l'histoire d'Ytterby avec le nom *gadolinium*, honorant Gadolin, le pionnier de toute cette saga.

Des chimistes français, pour finir la série

La pierre d'Ytterby, apparemment inépuisable, livrera encore une 9^e et une 10^e terres rares, nommées par deux chimistes français, qui se sont éloignés délibérément d'Ytterby et de la Scandinavie. D'abord le *dysprosium*, nommé en 1886 par Lecoq de Boisbaudran qui, en bon helléniste, précise son inspiration : « *De Δυσπρόσιτος : d'un abord difficile* ». En effet, l'adjectif grec *dusprositos* contient le préfixe *dus-*, « dys- », qui exprime la difficulté, et l'élément *-prositos*, du verbe *prosiemai*, « s'approcher ». Boisbaudran nous informe ainsi du mal qu'il s'est donné pour mettre en évidence cet élément.

Cependant, le nom le plus inattendu est sans doute celui de la dernière terre rare de cette histoire, donné par le chimiste français Georges Urbain dans une note à l'Académie des sciences de 1907 sous le titre « *Un nouvel élément : le lutécium, résultant du dédoublement de l'ytterbium de Marignac* ». Urbain revenait à la géographie, mais en passant directement d'Ytterby au Quartier latin à Paris. Il y avait mené ses travaux, à l'ESPCI (de la ville de Paris) puis à Normale Sup, non loin des vestiges des arènes de Lutèce, qui lui ont peut-être inspiré le choix de *lutécium*.

Épilogue

Un même minerai à l'origine de dix éléments, qui plus est de dix terres rares... Plus que rare, ce cas est unique ! Or il existe sept autres terres rares et, chose étonnante, elles proviennent également pour la plupart d'un même minerai, la célite cette fois, découverte aussi en Suède dans des mines situées à environ 200 km vers l'ouest de Stockholm. Mais cela, c'est une autre histoire, à découvrir dans un prochain numéro.



Pierre Avenas a été directeur de la R & D dans l'industrie chimique.

Courriel : pier.avenas@orange.fr

L'industrie chimique en 2014

Deux récents rapports parus en juillet dernier, d'abord de la DGE (Direction générale des entreprises) puis de l'UIC (Union des industries chimiques), viennent de donner un éclairage intéressant sur la santé de l'industrie en général pour le premier, et de la chimie en France en 2014 pour le second.

La production manufacturière en Europe a progressé et s'est stabilisée en France après deux années de baisse. Elle a profité de contextes favorables : l'effondrement du prix du pétrole entre juin 2014 et janvier 2015 (près de 50 %), et la dépréciation de l'euro vis-à-vis du dollar (11 % fin 2014 et 21 % en mars 2015) (figure 1).

Ce contexte et l'attaque des marchés extérieurs ont dopé la production de certaines industries : l'automobile (+ 4 %, après deux ans de marasme), et la chimie : + 3,5 %, grâce à la reprise des exportations, en particulier des produits agrochimiques vers les États-Unis et le Brésil. Il faut noter que depuis 2010, le dynamisme de croissance de la chimie est régulier : + 14 % en quatre ans (figure 2).

Pour sa part, l'UIC rappelle que la chimie française, avec un chiffre d'affaires de 82,4 milliards d'euros (Md€), figure au 2^e rang européen et au 6^e mondial. Si le déficit de la balance commerciale de la France s'est heureusement stabilisée (34,7 Md€ en 2014), avec une amélioration de 460 M€ par rapport à 2013, la chimie a pris sa part à ce progrès avec 54,7 Md€ à l'exportation et un solde positif de 7,4 Md€.

Ces résultats économiques témoignent d'une amélioration de la compétitivité sur les prix des produits. Toutes les industries ne bénéficient pas de cette double conjonction – baisse du baril de pétrole et dépréciation de l'euro –, en fonction de la dépendance du prix de fabrication du produit au pétrole et des composantes importées en dehors de la zone euro. Ainsi pour le raffi-

nage, le - 42 % est partiellement compensé par le + 19 % dû à la dépréciation de l'euro. De même, pour la chimie qui consomme une part importante de matières premières issues des produits raffinés (le naphta), le gain de - 15 % est à mettre en balance avec le + 8,5 % dû à la dépréciation de l'euro sur les marchés. L'équilibre est moins favorable pour la pharmacie où la baisse de - 4,3 % ne compense pas la hausse à répercuter de + 7 %.

Globalement pour l'industrie manufacturière, les économistes montrent que l'impact combiné de la baisse du prix du pétrole et de l'euro de juin 2014 à mars 2015 sur les prix de production est quasi nul (- 0,3 %). Cependant, sur les marchés extérieurs, la hausse des prix a mieux profité aux industries traditionnellement exportatrices comme l'automobile et la chimie, même si certains producteurs peuvent avoir été tentés par une prise de bénéfices immédiate en augmentant leurs prix en euro.

Quelle évolution pour les marges ? Avec les effets combinés du prix du pétrole et de l'euro s'ajoutent deux évolutions. Tout d'abord, une hausse modérée du coût horaire dans l'industrie : + 0,8 %/an entre 2012 et 2014, contre 2,4 %/an de 2008 à 2012. En 2014, les coûts industriels salariaux français et allemands sont revenus à égalité (37 €/h), alors qu'en 2012 l'écart était de 1,2 € ; ils restent cependant parmi les plus élevés d'Europe.

La seconde évolution tient aux premiers effets modérateurs des charges dues au CICE (Crédit d'impôt pour la compétitivité et l'emploi). Elles sont les facteurs positifs d'un redressement des marges qui s'établit à 32,6 % en moyenne, proche du taux d'avant crise (33 %). Pour la chimie et la plasturgie, on passe d'environ 29 % en 2013 à 31,5 % en 2014. Ces améliorations, confortées par une baisse des taux d'intérêt, permettent de renouer avec

l'investissement qui avait stagné au-dessous des niveaux d'avant crise et a augmenté globalement de 1,6 % en 2014 ; il est de 2,6 % pour la chimie où il représente 3,1 Md€, soit 18 % de la valeur ajoutée.

Reste un point noir dans ces bilans : alors que l'emploi des salariés s'est redressé en Europe (+ 34 000 en Allemagne, + 13 000 en Espagne...), il s'est replié en France, avec une perte de 42 000 emplois directs, faiblement compensée par une reprise de l'intérim (+ 9 000). La plupart des secteurs concernés, dont l'automobile (- 11 000 postes avec un recul de 5,1 %). La chimie (156 000 salariés) perd environ 1 200 postes (0,8 %), mais elle a par ailleurs 4 500 jeunes en contrat professionnalisant ou d'apprentissage. Il faut noter qu'en France l'emploi est peu sensible à l'activité, alors que dans tous les autres pays européens, quand la production s'accélère, la dynamique de l'emploi l'accompagne. Faut-il y voir une exception et la complexité française du droit du travail ?

L'UIC pointe du doigt une pression fiscale excessive (près de 45 % des marges de l'industrie), les prélèvements obligatoires représentant en France 25,8 % de la valeur ajoutée (16,5% au Royaume-Uni, 15 % en Allemagne). L'inflation réglementaire, non seulement européenne, et les transpositions hexagonales plus contraignantes se montent maintenant à plusieurs milliers de textes, entraînant un coût cumulé compris entre 200 et 400 M€ annuels et une rigidité mortifère à la création de nouvelles unités. On peut affirmer que le secteur de la chimie est fragile, avec une compétitivité des coûts face aux États-Unis à restaurer, une innovation industrielle faible, et une dispersion des sites en France souvent de tailles critiques.

Jean-Claude Bernier

Août 2015

Évolution du taux de change de l'euro par rapport au dollar



Figure 1 - Dépréciation de l'euro et variation du prix du pétrole en 2014 (source : Insee). © DGE.

Évolution du prix du baril de pétrole et des produits raffinés en France

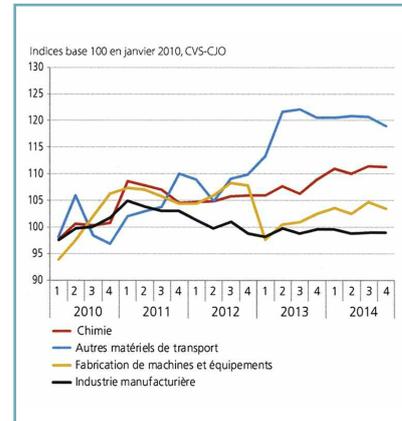
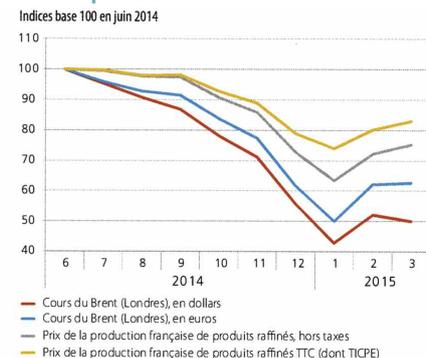


Figure 2 - Branches industrielles en croissance (2010-2014). © DGE.

Que pensent-ils donc de *L'Actualité Chimique* ?

Le Réseau des Jeunes chimistes de la Société Chimique de France, le RJ-SCF, a lancé au printemps dernier une grande enquête en ligne destinée aux membres de la SCF de moins de 35 ans afin de recueillir leur avis et leur vision sur la SCF, le RJ-SCF, le site Internet, les réseaux sociaux, mais également sur *L'Actualité Chimique* ! Attention, un verdict sans censure des résultats concernant le journal de la SCF... 3, 2, 1... Lisez !

Une enquête représentative

Deux cent trente participants ont répondu à l'enquête proposée durant vingt jours en avril dernier. Ce taux de participation, très satisfaisant, avec une bonne représentativité des jeunes membres en termes d'âges, de situations professionnelles et de sections régionales d'affiliation, montre l'intérêt que les jeunes chimistes portent au RJ-SCF et plus globalement à la SCF (figure 1).

L'abonnement... c'est pas automatique !

Seuls 30 % des membres de moins de 35 ans interrogés sont abonnés à *L'Actualité Chimique*. Afin de comprendre pourquoi, la situation professionnelle des membres abonnés et non abonnés a été comparée (figure 2).

Ainsi, plus d'un tiers des abonnés sont des doctorants (essentiellement parce que la plupart des membres du RJ-SCF sont des doctorants). Cependant, on constate que la part des jeunes professionnels est plus importante chez les abonnés (enseignants-chercheurs/chercheurs dans les secteurs académiques et industriels, 29 % et 14 % respectivement, soit un total de 43 %). De même, la proportion des doctorants non abonnés est très grande (66 % vs. 36 % pour les abonnés). Ces chiffres indiquent que peu de doctorants s'abonnent lors de

leur adhésion à la SCF, alors qu'une partie plus importante de jeunes, une fois en poste, souscrit à *L'Actualité Chimique* de façon régulière.

Nous avons donc essayé de comprendre pourquoi la grande majorité des jeunes membres n'étaient pas abonnés, à travers quelques questions (voir tableau). Les réponses démontrent que le taux de « mécontents » du journal de la SCF reste très limité, puisque 85 % des sondés ne sont pas abonnés, soit parce que l'abonnement n'est pas compris dans la cotisation SCF pour les jeunes (67 %), soit parce qu'ils ne connaissent pas le journal (18 %). Seuls 6 % expliquent que le contenu ne correspond pas à leurs attentes. Il reste donc à réfléchir à comment inciter les jeunes à s'abonner, en plus d'adhérer à la SCF. Le RJ-SCF souhaite travailler avec l'équipe de *L'Actualité Chimique* pour communiquer sur le journal au sein des laboratoires, des universités et des écoles (18 % ne le connaissent pas !) et sur l'intérêt que peuvent trouver les jeunes en le lisant. De plus, la gratuité d'un numéro en décembre (en papier ou en ligne) pourrait inciter de jeunes chimistes à s'abonner en janvier (26 % + 45 %, soit 71 %).

Version papier vs. version électronique

Ah la grande question ! Les jeunes, toujours collés à leur ordinateur, smartphone ou tablette, préfèrent-ils la version papier ou la version électronique ?

La question a été clairement posée (figure 3). D'abord, aux non-abonnés pour lesquels la moitié apprécie le mode de diffusion actuel (versions papier et électronique), même si un gros tiers préférerait la version électronique. En revanche, du côté des lecteurs réguliers, la grande majorité (49 %) est attachée à la version papier. Ces chiffres sont la

preuve que les jeunes aussi apprécient « l'objet » *L'Actualité Chimique*, pour l'avoir facilement sous la main, le transporter et le feuilleter pendant leurs temps libres. Et en leur demandant clairement ce qu'ils souhaitent pour la suite, la réponse est sans équivoque, puisque 84 % souhaitent que le mode de diffusion demeure dans sa forme actuelle. Alors gardons notre beau papier !

Quelle lecture de *L'Actualité Chimique* par les jeunes membres ?

La grande majorité apprécie particulièrement le rythme de diffusion du journal (91 %), la longueur adaptée des articles (89 %), le format et l'aspect de la couverture (80 % d'avis favorables). De manière générale, les remarques négatives traduisent un besoin d'améliorer et de moderniser le journal. Le RJ-SCF a donc fait remonter ces informations au Comité de rédaction afin d'envisager quelques corrections et modifications pour répondre encore mieux aux attentes des plus jeunes lecteurs.

Globalement, les jeunes membres passent peu de temps à lire *L'Actualité Chimique* (52 % y consacrent moins de 30 minutes) et privilégient la lecture de certaines rubriques (60 %), avec un intérêt plutôt professionnel que personnel (54 % vs. 37 %). Les articles qui les intéressent le plus concernent la rubrique « Recherche et développement ». Les rubriques « Histoire de la chimie » et « Parcours de chimiste » sont également très appréciées et correspondent aux besoins des jeunes exprimés à plusieurs reprises dans cette enquête d'avoir des retours d'expériences et des témoignages pour mieux appréhender l'avenir du métier de chimiste, et par conséquent le leur. Enfin, à noter que la rubrique « Enseignement » suscite aussi un grand intérêt auprès des jeunes enseignants et enseignants-chercheurs (figure 4).



Figure 1

Pourquoi n'êtes-vous pas abonné à <i>L'Actualité Chimique</i> ?	
« L'abonnement n'est pas compris dans la cotisation SCF »	67 %
« Je ne sais pas ce que c'est »	18 %
« Le contenu ne correspond pas à mes attentes »	6 %
« Je n'ai pas le temps de le lire »	4 %
« Mon laboratoire, mon encadrant ou mon CdJ est déjà abonné »	4 %
« Je compte m'y abonner »	1 %

Est-ce qu'un numéro gratuit pourrait vous inciter à vous abonner ?	
« Oui »	26 %
« Peut-être »	45 %
« Non »	29 %

Tableau

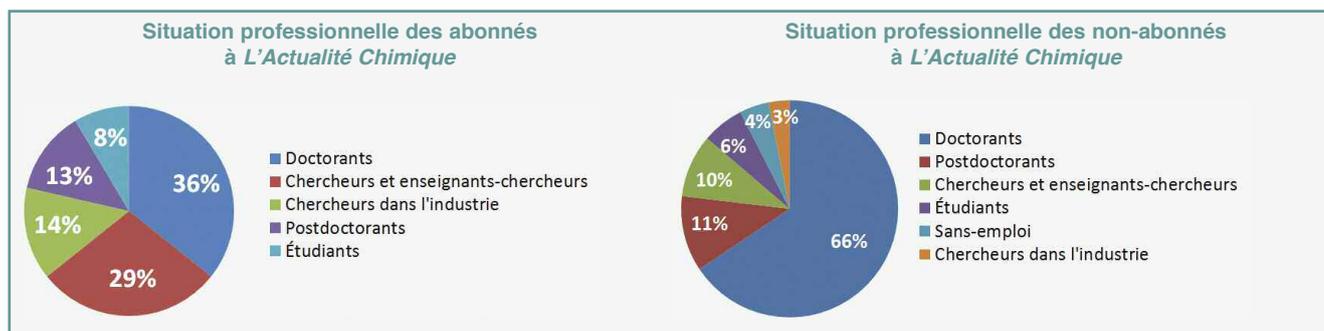


Figure 2

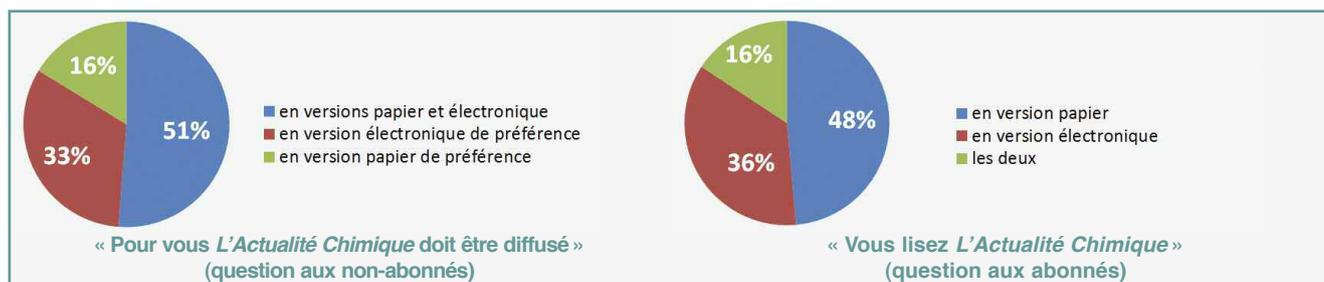


Figure 3



Figure 4

Quelles suggestions pour la suite ?

De nouvelles rubriques et thématiques ont été proposées, telles que « procédés et industrie », « entreprises », « chimie internationale » et « chimie verte ».

Des questions concernant le site Internet du journal ont également été posées. Même si la facilité de retrouver des articles dans les archives a été soulignée plusieurs fois, très peu de jeunes utilisent le site de façon régulière. Afin de favoriser l'échange entre le lectorat et l'équipe de rédaction, le RJ-SCF suggère de faciliter le dépôt de questions et réflexions sur le site afin d'alimenter une rubrique « Courrier des lecteurs » qui pourrait être publiée dans les pages de *L'Actualité Chimique*.

Enfin, peu de jeunes ont déjà publié

un article dans *L'Actualité Chimique*, car souvent ils ne connaissent pas le mode de fonctionnement pour publier (ils pensent qu'il faut être invité à le faire) ou à cause de la supposée faible valorisation du travail au niveau des dossiers de carrières scientifiques. Fort heureusement, plusieurs commentaires de l'enquête montrent qu'ils aimeraient pouvoir le faire !

Un bilan largement positif !

L'image de *L'Actualité Chimique* est très bonne (77 % des remarques sont positives !) et le concept de vulgarisation scientifique adressé à la communauté francophone semble convenir à la plus large majorité (77 % des sondés !), voire même être réclamée pour des articles concernant des thématiques dans lesquelles ils n'ont pas

de connaissances approfondies. Le commentaire suivant, recueilli pendant l'enquête, résume bien le sentiment général des jeunes concernant le journal : « Ouvert à tous, accessible pour tous les horizons scientifiques, même sans s'y connaître au premier abord. *L'Actualité Chimique* m'a permis de publier en français et de vulgariser mes recherches : c'est génial ! »

Prochaine étape pour le RJ-SCF et l'équipe de *L'Actualité Chimique* : faire connaître le journal au plus grand nombre et les solliciter pour participer à la lecture et à l'écriture des futurs articles !

Maxime Rossato et Grégory Chatel

• Pour toutes questions, suggestions, ou même précisions sur cette enquête : rj-scf@societechimiquedefrance.fr

Abonnement 2016 (numéros spéciaux inclus)

Cochez la case qui correspond à l'abonnement auquel vous voulez souscrire :

	Abonnement papier + électronique*		Abonnement électronique seul*	Abonnement multiple**
	France	Étranger	France / Étranger	France / Étranger
Particuliers	<input type="checkbox"/> 105 €	<input type="checkbox"/> 110 €	<input type="checkbox"/> 55 €	(pour les lycées et les institutions) <input type="checkbox"/> 420 € <input type="checkbox"/> 420 €
Lycées	<input type="checkbox"/> 120 €	<input type="checkbox"/> 140 €	<input type="checkbox"/> 70 €	
Institutions	<input type="checkbox"/> 205 €	<input type="checkbox"/> 220 €	<input type="checkbox"/> 155 €	

* Courriel obligatoire ** Adresse IP obligatoire (cet abonnement correspond à un abonnement papier + dix abonnements électroniques + l'accès aux archives de la revue)

Complétez votre collection

Les sommaires de tous les numéros peuvent être consultés sur notre site www.lactualitechimique.org

Tous les articles et numéros de plus de cinq ans sont téléchargeables gratuitement

Numéros spéciaux également disponibles en **version électronique** sur le site à un tarif préférentiel

- L'électrochimie au cœur des sciences (oct.-nov. 2015) : 32 €
 - La chimie fête la lumière (juin-juil. 2015) : 32 €
 - Chimie organique et moléculaire : les défis du XXI^e siècle (fév.-mars 2015) : 32 €
 - La chimie et la ville de demain. Colloque Recherche de la Fédération Gay-Lussac (nov. 2014) : 24 €
 - 2014, Année internationale de la cristallographie (juil.-août-sept.-oct. 2014) : 32 €
 - Modéliser et simuler la chimie (fév.-mars 2014) : 32 €
 - La chimie mène l'enquête, saison 2 (oct.-nov. 2013) : 32 €
 - Biotechnologies et chimie : nouveaux développements (juin-juil.-août 2013) : 32 €
 - CO₂, où en sommes-nous ? (fév.-mars 2013) : 32 €
 - Toxicologie environnementale et humaine (oct.-nov. 2012) : 32 €
 - Danses avec les spins. La résonance magnétique nucléaire en chimie (juin-juil.-août 2012) : 32 €
 - Fibres et textiles chimiques : matériaux du XXI^e siècle (fév.-mars 2012) : 32 €
 - Le rayonnement synchrotron, une lumière pour comprendre la chimie (oct.-nov. 2011) : 32 €
 - Chimie et société : construire un dialogue (sept. 2011) : 24 €
 - La chimie prépare notre avenir, vol. 2 (juin-juil.-août 2011) : 32 €
 - La chimie prépare notre avenir, vol. 1 (janv.-fév. 2011) : 32 €
 - La chimie mène l'enquête (juin-juil.-août 2010) : 15 €
 - Chimie et développement durable. L'engagement des écoles de la Fédération Gay-Lussac (fév.-mars 2010) : 15 €
- Retrouvez tous les numéros thématiques précédents sur www.lactualitechimique.org



Achat à l'unité hors numéros spéciaux

11 € pour les numéros avant 2012 ; 20 € à partir de 2012 (également disponibles en version électronique sur le site)

Numéro(s) souhaité(s) :

Hors-séries "L'Actualité Chimique - Livres", co-édités et diffusés par EDP Science

Dernières parutions :

- Chimie et cerveau (sept. 2015) : 25 €
- Chimie et expertise : sécurité des biens et des personnes (janv. 2015) : 25 €
- Chimie et technologies de l'information (sept. 2014) : 25 €
- Chimie et transports (janvier 2014) : 24 €
- Chimie et enjeux énergétiques (sept. 2013) : 24 €
- La chimie et la nature (oct. 2012) : 24 €
- La chimie et l'habitat (oct. 2011) : 24 €
- La chimie et le sport (janv. 2011) : 24 €

À commander
chez votre libraire
ou directement sur
laboutique.edpsciences.fr



Bon de commande

Nom Prénom
 Adresse (pour les particuliers, préciser l'adresse personnelle)
 Code Postal Ville Pays.....
 Tél Fax Courriel
 Adresse IP (pour l'abonnement multiple)

Montant total de la commande (frais de port inclus) :

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 Abonnement, 250 rue Saint-Jacques, 75005 Paris. Tél. : 01 40 46 71 66 - Fax : 01 40 46 71 61.
abonnement@lactualitechimique.org - www.lactualitechimique.org

L'électrochimie, au cœur des sciences

Depuis plus d'un siècle, l'électrochimie, *science des transformations chimiques provoquées par, ou qui provoquent, du courant électrique*, offre à l'industrie chimique 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 réside dans sa pluridisciplinarité. Elle est aujourd'hui au cœur de toutes les autres sciences : la santé et le vivant, les matériaux, les énergies sous toutes leurs formes et en particulier les énergies renouvelables, l'analyse, l'environnement, le recyclage etc. Ainsi, elle explore continuellement de nouveaux développements méthodologiques et théoriques pour intervenir de manière unique et pertinente dans de nouvelles voies d'application et des domaines très divers. Ce numéro spécial offre quelques exemples significatifs, permettant d'illustrer la manière avec laquelle l'électrochimie a su adapter ses approches pour éveiller la curiosité des chercheurs des autres disciplines et enrichir leurs expertises. Ces exemples sont actuels et en fort développement pour des raisons théoriques (complexité des couplages de phénomènes), pratiques (originalité et diversité des applications...) et socioéconomiques. D'autre part, sur le plan de la formation, l'électrochimie permet aujourd'hui de consolider les cursus universitaires en physico-chimie et les thèmes qu'elle aborde.

En France, la subdivision Électrochimie (voir *encadré*) de la Société Chimique de France regroupe des acteurs majeurs de cette science. Le Bureau de cette subdivision a décidé de distinguer les différentes thématiques traitées au cours de ses ateliers et « Journées d'électrochimie » dans un numéro thématique de *L'Actualité Chimique*, afin de présenter quelques domaines d'application significatifs et novateurs et illustrer la pluridisciplinarité de cette science et son puissant engagement actuel dans tous les domaines socio-scientifiques.

Nous vous proposons ainsi un volume agencé en neuf grands chapitres, chacun regroupant un article introductif à la thématique abordée (description de l'état de l'art et des grands principes) et deux à trois courts articles présentant des résultats nouveaux illustrant des applications concrètes. Sont donc abordés les implications de l'électrochimie dans de multiples sciences comme la photochimie, la synthèse organique, l'analyse, les laboratoires sur puce, les nanosciences, la (bio)énergie, le recyclage, les procédés hydrométalliques, la corrosion, les revêtements et les traitements de surface, sans ignorer quelques exemples de ses grandes applications industrielles.

Au nom du Bureau, merci aux responsables de ces chapitres et aux nombreux auteurs qui ont fait en sorte que ce document soit d'une très grande qualité pédagogique et scientifique et illustre la manière avec laquelle l'électrochimie se place au cœur des sciences.

Fethi Bedioui,
président de la subdivision Électrochimie,
coordinateur du numéro

La subdivision Électrochimie

Les activités de la subdivision Électrochimie⁽¹⁾ de la SCF sont organisées par un Bureau constitué de membres élus par les adhérents et qui sont chargés d'animer des manifestations scientifiques particulières et remarquables autour de l'électrochimie. Quelques-unes de ses principales actions sont décrites ci-dessous.

Entre 2008 et 2015, six ateliers thématiques (avec 80 à 100 participants en moyenne) ont ainsi été organisés : « Électrochimie et modélisation » (2008), « Électrosynthèse organique » (2009), « Électrochimie et liquides ioniques » (2010), « Électrochimie et corrosion » (2012), « Électrochimie industrielle » (2013) et « Électrochimie et catalyse » (2015). En 2008, la subdivision a également participé à l'organisation du colloque « Électrochimie et nanosciences » à Grenoble, qu'elle a transformé en 2009 en « ElecNano »⁽²⁾, colloque international ayant eu lieu à trois reprises à Paris, avec le soutien des électrochimistes de l'ITODYS de l'Université Paris Diderot et en particulier de l'équipe « nanoélectrochimie » (2009, 2011 en association avec la Conférence ECHEMS, et 2014 sous l'égide de Rudolph A. Marcus, prix Nobel de chimie 1992), et à Bordeaux en 2013 grâce au soutien du Groupe Nanosystèmes Analytiques de l'ENSCP.

Le Bureau de la subdivision attribue le **prix Jeune Chercheur en Électrochimie**⁽³⁾ lors des « Journées d'électrochimie ». Ces Journées sont organisées depuis quelques années sous l'égide du Bureau de la subdivision, qui a des représentants au conseil scientifique. Elles ont lieu tous les deux ans et rassemblent environ 400 électrochimistes de France, Belgique, Suisse, Maroc, Tunisie, Canada et d'autres francophiles d'Espagne, Portugal, Roumanie et Italie.

Depuis 2011, la subdivision parraine le **prix Enseignement pratique de l'électrochimie** remis par la société ORIGALYS sous forme d'un équipement lors des Journées d'électrochimie. L'appel à candidatures s'adresse aux jeunes enseignants chercheurs (30 à 40 ans) engagés dans l'enseignement pratique de l'électrochimie en France.

Elle a aussi créé en 2014 les **prix annuels pour la promotion de l'électrochimie au niveau de l'enseignement licence et master**⁽³⁾, destinés à récompenser les meilleurs travaux de fin d'étude présentés par des étudiants d'universités et de grandes écoles françaises.

En outre, elle parraine divers symposiums comme celui sur la spectroscopie d'impédance électrochimique qui a lieu chaque année à Paris.

(1) www.societechimiquedefrance.fr/1/electrochimie-26.html

(2) www.elecnano.fr

(3) Voir les prix 2015 dans les « Actualités » p. 128.



Couplage électrochimie-luminescence

Développement instrumental et systèmes électrofluorochromes

Fabien Miomandre et Pierre Audebert

Résumé L'électrofluorochromisme est l'activation électrochimique de la luminescence, concept analogue à l'électrochromisme en remplaçant l'absorption de lumière par l'émission. Cet article décrit l'instrumentation permettant d'étudier les mécanismes de l'électrofluorochromisme, ainsi que les systèmes moléculaires et nano-objets pouvant donner lieu à ce phénomène de manière réversible. Les applications envisagées dans le domaine de l'affichage sont également abordées.

Mots-clés **Électrofluorochromisme, luminescence, microscopie de fluorescence, spectroélectrochimie.**

Abstract **Electrochemistry and luminescence coupling: instrumental set-up and electrofluorochromic systems** Electrofluorochromism is the electrochemical tuning of luminescence, a concept similar to electrochromism when light absorption is replaced by emission. This article describes the instrumental set-up allowing the investigation of the mechanisms responsible for electrofluorochromism, as well as the molecular systems and nano-objects likely to exhibit this phenomenon in a reversible way. Applications in the field of displays are also a matter of discussion.

Keywords **Electrofluorochromism, luminescence, fluorescence microscopy, spectroelectrochemistry.**

L'électrochimie est connue depuis de nombreuses années pour son aptitude à activer des modifications de structure et/ou de réactivité qui peuvent être suivies, entre autres, par des techniques spectroscopiques [1]. De son côté, la luminescence, phénomène basé sur l'émission de photons, est restée longtemps reliée à l'électrochimie dans l'unique cadre des phénomènes d'électrochimiluminescence (ECL), c'est-à-dire lorsque l'émission de lumière est induite par la réaction électrochimique, généralement *via* la formation d'une espèce moléculaire à l'état excité (voir l'article de N. Sojic *et coll.* p. 20). Cette technique analytique a connu un vif succès, notamment en immunologie ou couplée à des techniques de séparation comme la chromatographie.

L'idée de coupler la photoluminescence (excitation photonique) avec l'électrochimie comme signal déclencheur (sorte d'interrupteur « on/off ») n'est apparue qu'au début des années 1990, notamment sous l'impulsion des travaux de R. Compton [2]. Il s'agissait alors de développer une spectroélectrochimie d'émission sur un modèle analogue à la spectroélectrochimie d'absorption, à la fois du point de vue instrumental (utilisation de cellules en couche mince), mais aussi du point de vue des objectifs (analyse des espèces électrogénérées). Une revue traitant de ces aspects sous l'appellation « spectroélectrochimie de luminescence » est d'ailleurs apparue peu de temps après ces premiers travaux [3].

Cependant, la luminescence est loin de se limiter à son aspect spectroscopique : le développement des techniques de microscopie de fluorescence a donné lieu à une nouvelle

imagerie, associant la résolution spatiale des techniques de microscopie *via* la focalisation de l'excitation au travers d'un objectif de microscope et l'excellente sensibilité de la fluorescence. La résolution spatiale a d'ailleurs été rapidement accrue grâce à l'utilisation des techniques confocales d'une part et d'excitation en mode de réflexion totale (TIRF*) d'autre part, sur lesquelles nous reviendrons plus en détail dans la suite de cet article. Le champ d'application des techniques de microscopie de fluorescence est vaste mais se situe principalement dans des problématiques biochimiques, *via* le marquage de cellules à l'aide de fluorophores spécifiques (voir l'article de F. Lemaître et M. Guille-Collignon p. 17). Aussi le couplage de stimuli électrochimiques avec la microscopie de fluorescence a-t-il notamment été introduit dans le but de contrôler différentes interactions comme l'adsorption de protéines sur des surfaces, la relation anticorps-antigène ou streptavidine-biotine, afin de pouvoir par exemple régénérer des biocapteurs dont la détection utilisait la luminescence [4].

En parallèle, l'idée selon laquelle il était possible d'allumer et d'éteindre de manière réversible la luminescence en fonction de l'état redox d'une molécule s'est également développée et le couplage électrochimie-luminescence y trouve tout naturellement une place prépondérante. Afin de donner un aperçu des connaissances actuelles dans ce domaine, nous passerons donc en revue à la fois les aspects de développement instrumental qui ont permis les progrès dans le domaine de la résolution spatiale et de l'analyse temporelle des phénomènes, mais également la recherche de composés molé-

lares, macromoléculaires ou de nano-objets susceptibles de présenter des propriétés de contrôle électrochimique de la luminescence efficaces et stables dans le temps.

Systèmes électrofluorochromes

On définira un système électrofluorochrome (EF) comme un système présentant au moins deux états redox stables, dont l'un au moins est fluorescent⁽¹⁾. La plupart de ces systèmes fonctionnent selon un mode « on/off », c'est-à-dire qu'ils sont susceptibles de basculer entre un état allumé et un état éteint par activation électrochimique. On voit ainsi l'analogie avec les systèmes électrochromes, mais avec en plus le bénéfice d'utiliser la couleur d'émission plutôt que l'absorption, et donc d'obtenir un bien meilleur contraste ou une bien meilleure sensibilité selon l'utilisation (afficheur ou capteur).

Le phénomène d'allumage-extinction peut se faire de manière directe, lorsque l'entité électroactive et l'entité fluorescente ne font qu'un. Il suffit alors que l'espèce électrogénérée ne soit pas émissive, ce qui est le cas dans l'immense majorité des cas, dès lors que la réaction électrochimique ne fait intervenir qu'un transfert monoélectronique (pas de réaction chimique couplée) : en effet, les espèces de type ion-radical ne présentent généralement pas de luminescence notable⁽²⁾. Le phénomène peut également avoir lieu de manière indirecte : en effet l'extinction de luminescence (quenching*) fait fréquemment appel à des mécanismes de transfert d'électrons ou de transfert d'énergie. Dans le cas du transfert d'électrons, on imagine aisément que la réaction électrochimique est capable de s'opposer à ce transfert, empêchant ainsi l'extinction de se produire, d'où le contrôle électrochimique de l'état émissif. Dans le cas du transfert d'énergie, l'une des conditions nécessaires à ce transfert est

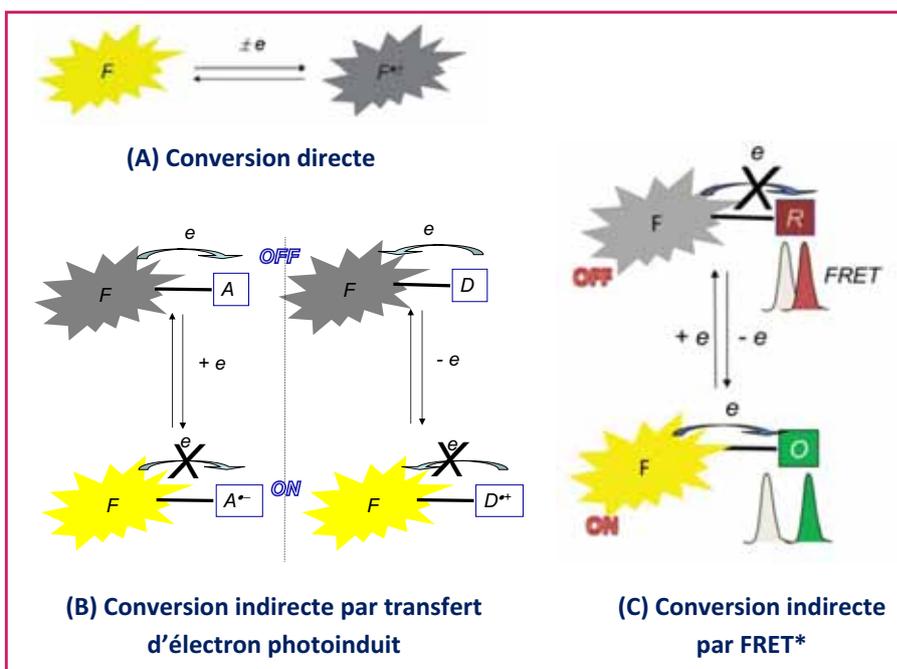


Figure 1 - Principe de la modulation électrochimique de la fluorescence.

le recouvrement spectral entre l'émission de l'état excité (donneur) et l'absorption de l'accepteur (qui joue le rôle de « quencher »*). Un décalage spectral de ce dernier induit par un changement d'état redox aboutit là encore à un contrôle électrochimique de l'état émissif. L'ensemble des différents cas est représenté sur la figure 1.

On dispose ainsi d'une certaine modularité dans la structure moléculaire des systèmes EF permettant au chimiste d'imaginer des compositions variées et plus ou moins complexes. Néanmoins, un certain nombre de briques de base pouvant jouer le rôle soit de fluorophore, soit d'espèce électroactive, soit les deux à la fois, peuvent être identifiées et sont présentées ci-après.

Systèmes moléculaires à conversion directe

• Composés organiques

Les fluorophores organiques les plus courants présentent des structures polycycliques aromatiques souvent conjuguées (figure 2), dans lesquels l'introduction d'hétéroatomes ou de groupements électroattracteurs ou électrodonneurs est susceptible de stabiliser l'ajout d'une charge négative ou positive. On peut ainsi espérer moduler réversiblement la luminescence présente dans la molécule initiale, soit par réduction comme dans le cas des pérylènediimides (PDI) [5], des tétrazines (TZ) [6], ou de colorants comme le violet de crésyl [7], soit par oxydation comme pour les dérivés de la triphénylamine (TPA) [8]⁽³⁾. Après des premiers travaux de conversion redox opérée par voie chimique, divers exemples de conversion électrochimique sont apparus au cours des dix dernières années. L'utilisation de l'électrochimie pour la conversion d'un fluorophore présente en effet deux avantages notables :

- Il devient possible de regarder précisément en fonction du potentiel l'évolution de la fluorescence (et de l'absorption), ce qui permet de garantir éventuellement l'unicité de l'espèce formée par l'apparition d'un point isoémissif (équivalent du point isobestique en absorption).
- L'analyse des durées de vie de fluorescence en fonction du potentiel devient possible et permet de différencier la

Glossaire

Les termes suivis d'un astérisque* dans le texte sont définis ci-dessous.

FRET (« Forster resonant energy transfer ») : mode de transfert d'énergie entre une molécule à l'état excité et un accepteur, conduisant généralement à une extinction de luminescence.

ITO (« indium tin oxide », $\text{SnO}_2\text{-In}_2\text{O}_3$) : matériau semi-conducteur transparent constitutif des électrodes utilisées en spectroélectrochimie.

OTTE (« optically transparent thin layer electrodes ») : type de cellules utilisées en spectroélectrochimie dans lesquelles une couche mince de solution est insérée entre deux supports transparents dont l'un se comporte comme une électrode de travail.

Quantum dot : nanoparticule inorganique semi-conductrice, constituée d'un oxyde ou chalcogénure métallique, présentant des propriétés quantiques se matérialisant par une forte dépendance de l'absorption et de l'émission de lumière en fonction de la taille et de la forme de la particule.

Quencher : espèce conduisant à une désexcitation non radiative et donc à une extinction de luminescence, généralement par transfert d'énergie ou d'électrons.

TIRF (« total internal reflection fluorescence ») : mode d'excitation de la fluorescence utilisant l'onde évanescente associée à la réflexion totale à l'interface entre le substrat et la solution.

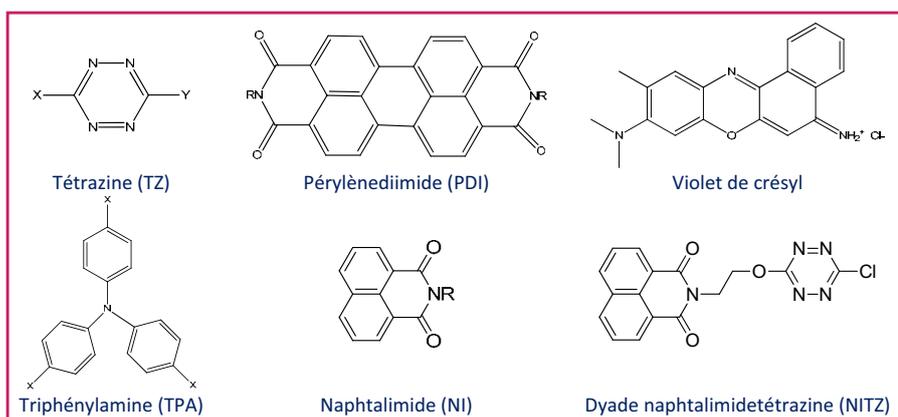


Figure 2 - Exemples de molécules organiques électrofluochromes.

diminution intrinsèque de la fluorescence de celle liée à la désactivation mutuelle, issue de l'échange électronique entre les espèces neutres encore présentes (fluorescentes) et l'ion-radical formé⁽⁴⁾.

• Complexes organométalliques

Déjà connus pour être à la base de nombreux systèmes électrochimiluminescents, les complexes métalliques à ligands azotés (polypyridine, phénantroline, porphyrine...) sont de bons candidats pour les propriétés EF, notamment grâce aux couples redox Ru(II)/Ru(III) ou Ir(III)/Ir(IV). Ces deux systèmes conduisent donc à une extinction de luminescence lors de l'oxydation du centre métallique, luminescence qui peut être récupérée quasi intégralement lors de la réduction [9-10]. Cependant, la sensibilité au dioxygène de leur luminescence et leur coût dans le cas de l'iridium restent des handicaps à surmonter en vue d'applications. En revanche, ils présentent souvent un important décalage de la longueur d'onde d'émission par rapport à l'absorption (décalage de Stokes) qui peut être utilement mis à profit.

Dyades à conversion indirecte

Le choix des molécules EF s'étend notablement dans le cas des dyades, puisque le fluorophore et l'entité redox sont désormais distincts et peuvent être associés de façons diverses. On retrouve alors de nombreux exemples dans lesquels les systèmes redox à transfert d'électron rapide comme le ferrocène [11] ou les quinones [12] se trouvent associés à diverses entités luminescentes *via* des espaceurs conjugués ou non. En effet, la plupart des fluorophores organiques sont en général plutôt riches en électrons, et par conséquent leur état excité sera un réducteur fort. Le partenaire idéal pour la désactivation par transfert d'électron est alors un oxydant modéré, et les quinones ont été très utilisées dans ce sens. En revanche, lorsque le fluorophore est un accepteur d'électrons tel que PDI ou TZ (cas plus rare), il est intéressant d'utiliser comme partenaire un réducteur monoélectronique (oxydant) modéré, comme un ferrocène par exemple.

Polymères

Dans ce domaine comme dans celui des petites molécules, on peut distinguer le cas des polymères à la fois luminescents et électroactifs comme le polyparaphénylènevinylène (PPV) ou le polyfluorène, deux composants bien connus des diodes électroluminescentes, et celui des polymères électroactifs porteurs de groupements fluorescents comme substituants

sur la chaîne principale. Dans le premier cas, l'influence du taux de dopage du polymère sur la luminescence, suivi *via* une expérience couplée, a permis de mettre en évidence le rôle des changements structuraux du polymère (gonflement, rétractation) [13]. Ces études permettent de mieux comprendre les mécanismes intervenant dans la propagation des excitons et leur désactivation par séparation de charge, une problématique au cœur du fonctionnement des cellules photovoltaïques organiques. Dans le second cas, il s'agit de démontrer la possibilité de contrôler la luminescence du substituant *via* l'état redox de la chaîne principale, ce qui est réalisé d'autant plus facilement dans le cas des polymères conjugués que ce changement d'état redox s'accompagne d'un changement important de conductivité. En outre, de nombreux polymères conjugués possédant également des propriétés électrochromes, on peut ainsi obtenir un contrôle électrochimique à la fois de la couleur absorbée et de la couleur émise, comme dans le cas du couplage du polyéthylènedioxythiophène (dont la couleur change du bleu au transparent) avec le polymère du 9-méthylantracène (qui émet du bleu sous irradiation UV) [14]. Ce concept ouvre la voie à des cellules pouvant soit offrir une large palette de couleurs, soit fonctionner en mode jour-nuit (vide infra).

Nano-objets

Ce champ reste encore largement à explorer. Une tentative de modulation électrochimique de la luminescence de « quantum dots »* (nanoparticules de CdS) déposés sur des couches ultraminces d'or a bien été réalisée [15], mais il s'agit plutôt d'une modulation par le champ interfacial induit que d'une vraie conversion redox. La réalisation de nano-objets luminescents organiques demande déjà un travail d'ingénierie, le passage à l'état solide étant souvent réhibitore pour le maintien de rendements de luminescence élevés. Y adjoindre une composante électroactive et déposer l'ensemble sur la surface d'une électrode restent encore des défis à relever.

Le développement instrumental du couplage électrochimie-luminescence

Les premiers exemples de développement instrumental dans ce domaine concernent l'aspect spectroélectrochimique. Par analogie avec la spectroélectrochimie d'absorption, des cellules spécifiques de type « couche mince » (OTTLE*) ont été utilisées et adaptées à la configuration requise pour une spectroélectrochimie d'émission. Typiquement, il s'agit d'exciter le fluorophore contenu dans une couche mince de solution électrolytique (de quelques centaines de microns d'épaisseur) entre l'électrode de travail et une fenêtre transparente, puis de récolter la luminescence généralement dans une direction perpendiculaire à l'excitation. Au début des années 1990, des cellules à circulation ont été développées par le groupe de Compton, permettant notamment un contrôle de la fluorescence par voltamétrie hydrodynamique [16]. Puis, au début des années 2000, le concept de cellules spectroélectrochimiques multifonctions est apparu, permettant, moyennant quelques adaptations, d'enregistrer aussi bien les variations de spectres d'absorption UV-visible, proche IR ou

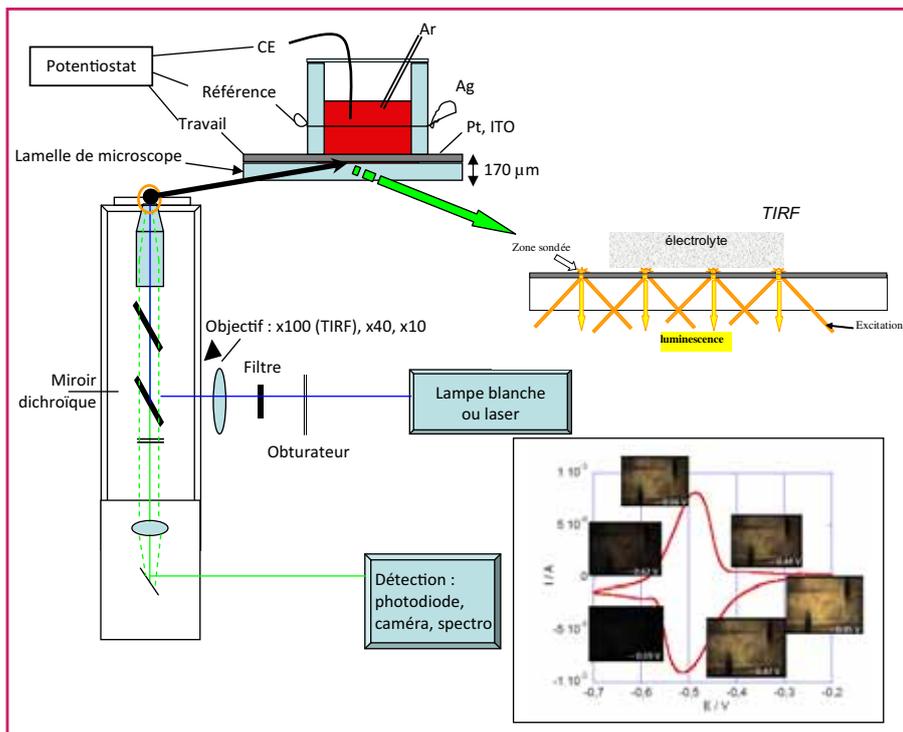


Figure 3 - Schéma d'un montage de microscopie de fluorescence en excitation TIRF couplé à une cellule électrochimique. L'excitation (en bleu) est focalisée via l'objectif de microscope sur l'interface avec un angle d'incidence supérieur à l'angle critique (réflexion totale). La luminescence induite (en vert) repasse par l'objectif et est séparée de l'excitation grâce au miroir dichroïque. La détection se fait grâce à un compteur de photons ou une caméra CCD et peut être synchronisée avec l'acquisition du signal électrochimique. En encart : images de fluorescence enregistrées au cours d'un balayage cyclique de potentiel en cellule « couche mince » d'une solution contenant un dérivé de la tétrazine (d'après [19]).

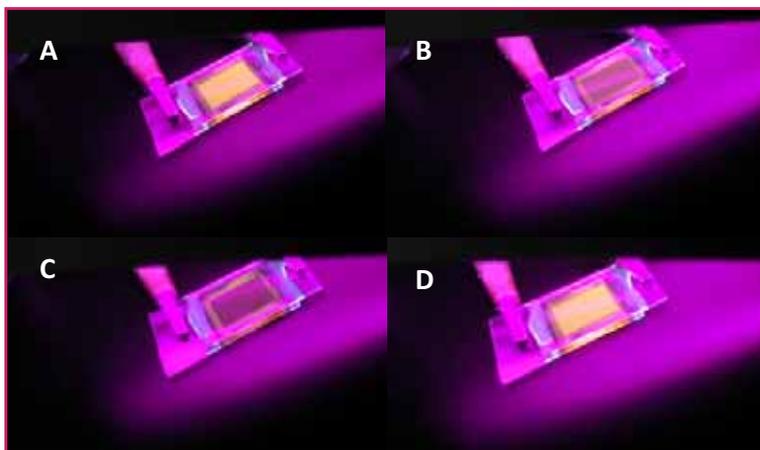


Figure 4 - Exemple d'afficheur électrofluorochrome. On observe la modulation de fluorescence en fonction de la tension appliquée : A) 0 V ; B) -1,25 V ; C) -3 V ; D) +1 V (d'après [20]).

de fluorescence induits par un signal électrochimique. On peut notamment citer les cellules en deux parties avec excitation et détection par fibres optiques mises au point par le groupe de E. Levillain [5]. Ce type de cellules, également de type couche mince mais d'épaisseur variable, est particulièrement bien adapté pour une détection optimale de la modulation de luminescence, comme cela a pu être démontré avec des dérivés de PDI.

Un autre aspect du couplage électrochimie-luminescence concerne l'utilisation des techniques microscopiques, qui

permettent à la fois une excitation et une détection dans une zone de l'espace de dimension réduite. Ainsi est-il possible d'associer très simplement une cellule électrochimique dans un environnement de microscopie de fluorescence en utilisant la lamelle de microscope sur laquelle est focalisé le faisceau excitateur comme électrode de travail. Ceci requiert bien entendu une étape préalable de dépôt sur la lamelle d'un matériau conducteur soit transparent (ITO*), soit semi-transparent (platine, or en faible épaisseur). Une fois cette électrode mise en présence d'une solution d'un fluorophore électroactif, il est possible d'enregistrer la modulation électrochimique de la fluorescence en temps réel. Un contraste de quasiment 100 % entre l'état allumé et l'état éteint peut être obtenu de deux manières :

- soit en confinant l'espèce dans une couche mince de solution en utilisant une cellule spectroélectrochimique (OTTLE*) adaptée [17]. Dans ce cas, une modulation lente du potentiel permet d'activer l'ensemble des molécules ;
- soit en confinant l'excitation dans la couche de diffusion de l'électrode au moyen de la configuration TIRF* [6]. Cette configuration permet d'utiliser l'onde évanescente associée pour exciter la fluorescence au voisinage immédiat (quelques centaines de nanomètres) de l'interface, ce qui permet une détection très sensible même pour des modulations rapides du potentiel (figure 3).

Outre l'apport en termes de résolution spatiale, l'avantage des techniques de microscopie de fluorescence réside dans la détermination simultanée de plusieurs paramètres : intensités, images, spectres, durées de vie. L'utilisation des techniques de fluorescence résolue en temps via une excitation laser pulsée permet par exemple d'enregistrer la modulation électrochimique de la durée de vie de fluorescence, qui renseigne sur le mécanisme à l'origine des variations d'intensité ; ainsi, lorsqu'une modulation électrochimique est observée, l'espèce électro-générée peut contribuer au mécanisme d'extinction, via un transfert d'électron avec l'état excité de la forme neutre, entraînant une modulation électrochimique de la durée de vie. C'est typiquement ce que l'on observe avec les fluorophores électroactifs comme les TZ [6].

Applications : des afficheurs au codage de l'information

Parmi les applications potentielles de l'EF, on trouve l'affichage. La réalisation d'afficheurs EF est moins simple que leurs analogues électrochromes, du fait de la nécessité de contrôler assez précisément le potentiel appliqué à l'électrode active et d'éviter la présence d'espèces désactivantes (quencher*). Kim et Audebert ont réalisé en 2006 le premier afficheur EF [18] (figure 4). Ce dernier est un sandwich entre deux électrodes transparentes d'ITO*, comportant sur l'une des électrodes une fine couche d'un gel électrolyte contenant la substance active (chlorométhoxytétrazine) et sur l'autre une couche un peu plus épaisse d'un gel électrolyte préalablement réticulé sous irradiation à 160 nm⁽⁵⁾. Les deux électrodes

sont assemblées avec soin (en excluant les bulles) et on peut observer la modulation réversible de la fluorescence en fonction de la tension appliquée entre les deux électrodes, sous irradiation à 365 nm avec une classique lampe UV de laboratoire.

Récemment, les mêmes auteurs ont publié le premier dispositif contrôlable à trois couleurs, comportant deux fluorophores complémentaires à base de naphthalimide (NI) [19] (figure 2) : NI émet de la lumière bleue avec un rendement modéré (~ 8 %) tandis que la dyade NITZ émet de la lumière jaune avec un meilleur rendement (~ 40 %). Les deux fluorophores ont en outre le même coefficient d'absorption dans l'UV, car dans le cas de la dyade, c'est l'imide qui joue le rôle de collecteur de lumière et qui transfère ensuite l'énergie à TZ de manière quasi quantitative. D'autre part, les deux fluorophores n'ont pas le même potentiel redox, TZ étant réduite vers - 0,7 V alors que l'imide l'est vers - 1,3 V. Ainsi en circuit ouvert, le système émet un mélange de bleu et de jaune, donc de la lumière blanche. Lorsque TZ est réduite, l'émission jaune est neutralisée et la cellule émet de la lumière bleue. Enfin, en-deçà du potentiel de réduction de l'imide, les deux fluorophores sont éteints et la cellule est non émissive (noire). Le système est donc capable d'émettre trois « couleurs » en fonction de la sollicitation en potentiel.

Un autre exemple digne d'intérêt est la cellule duale électrochrome-EF publiée par le groupe de Kobayashi [20]. Basée sur une combinaison de composés électrochromes (méthylviologène) et d'un luminophore inorganique (complexe d'euporium), la cellule fonctionne sur le principe de la conversion indirecte par transfert d'énergie : lorsque le composé électrochrome change d'état, le luminophore s'allume ou s'éteint. La cellule fonctionne globalement sur un mode dual : réflectif pour une vision de jour (auquel cas seul le composé électrochrome est actif) et émissif pour une vision de nuit.

D'autres applications plus prospectives peuvent être imaginées, notamment dans le codage de l'information, dont la révélation se ferait lors de l'application d'une tension qui rendrait le fluorophore émissif. Enfin, l'introduction d'autres propriétés optiques que la luminescence, notamment les propriétés plasmoniques, peut permettre d'étendre le concept de la modulation électrochimique indirecte. L'activation des propriétés plasmoniques peut agir comme un deuxième interrupteur vis-à-vis de la luminescence et ainsi conduire à des combinaisons plus sophistiquées. Un contrôle électrochimique des propriétés plasmoniques et par voie de conséquence des propriétés de luminescence est également envisageable.

Conclusion

À n'en pas douter, l'électrofluorochromisme reste un champ à explorer, que ce soit pour le chimiste, grâce à la synthèse de structures moléculaires originales adaptées, ou pour le physico-chimiste via la mise au point d'instruments permettant une analyse fine des phénomènes, avec une résolution spatiale et temporelle toujours meilleure. L'essor des ultramicroélectrodes ouvre la voie au couplage des microscopies électrochimiques et de fluorescence, afin de bénéficier des avantages des deux techniques : l'identification des espèces redox et leur suivi spatial (diffusion) pour la première, la sensibilité et l'imagerie « visuelle » pour la seconde. Du point de vue des applications dans le domaine de l'affichage, l'adressage électrochimique peut offrir des avantages en termes de durée de vie (il est moins coûteux d'éteindre la lumière via l'interrupteur électrochimique que d'éteindre

directement la source, tout en conservant de meilleurs rendements qu'avec l'électroluminescence), et on pourrait imaginer faire varier la longueur d'onde d'émission à l'aide du potentiel plutôt qu'en utilisant des émetteurs différents. Ceci pourrait permettre aux systèmes électrofluorochromes de s'offrir un avenir radieux et à l'électrochimie de trouver un nouveau terrain de développement.

Notes et références

- (1) Nous pouvons étendre le concept à la modulation électrochimique de luminescence, qui évoque un cadre plus large que les désexcitations radiatives singulet-singulet associées au phénomène de fluorescence proprement dit.
 - (2) Il y a une croyance partagée que des radicaux (systèmes dits « à couche ouverte ») ne doivent pas être fluorescents. Cela est vrai dans l'ensemble bien qu'un petit nombre de radicaux (faiblement) fluorescents soient connus. Le cas des ions-radicaux est différent et plus complexe, car les radicaux ont une orbitale semi-occupée (SOMO) en général non dégénérée, alors que les ions-radicaux, justement à cause de la délocalisation mutuelle du spin et de la charge, ont une SOMO toujours dégénérée. Toutefois, les rares travaux décrivant la fluorescence d'ions-radicaux les montrent, soit non fluorescents, soit dans de rares cas (pérylène, dihydrodiméthylphénazine) très faiblement fluorescents. La règle de la (quasi) non-fluorescence des ions-radicaux ne souffre donc pas d'exception à ce jour. Cette règle ne s'applique plus lorsque les espèces électrogénérées résultent d'un transfert biélectronique.
 - (3) Nous n'évoquerons ici que les cas de molécules présentant une fluorescence notable dans le visible et dont la conversion redox est au moins partiellement réversible. Le choix est donc relativement restreint, de nombreuses espèces organiques ayant tendance à dimériser une fois qu'elles ont gagné ou perdu un électron.
 - (4) Par exemple, dans le cas des tétrazines (Tz), la désactivation mutuelle s'opère selon la réaction $Tz^+ + Tz^{2-} \rightarrow Tz^{2-} + Tz$.
 - (5) Il n'est pas possible d'irradier tout le dispositif car cela détruirait le fluorophore ; aussi le gel contenant le fluorophore est-il simplement aplani avec une lame égalisatrice (« doctor-blading ») et laissé sécher.
- [1] Bard A.J., Faulkner L.R., Spectroelectrochemistry and other coupled characterization methods, in *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, 2nd ed., Wiley, 2001.
 - [2] Compton R.G., Fisher A.C., Wellington R.G., *Electroanalysis*, 1991, 3, p. 27.
 - [3] Kirchoff J.R., *Current Separations*, 1997, 16 p. 11.
 - [4] Asanov A.N., Wilson W.W., Odham P.B., *Anal. Chem.*, 1998, 70, p. 1156.
 - [5] Dias M., Hudhomme P., Levillain E., Perrin L., Sahin Y., Sauvage F.X. et al., *Electrochem Commun.*, 2004, 6, p. 325.
 - [6] Miomandre F., Lepicier E., Munteanu S., Galangau O., Audibert J.F., Meallet-Renault R. et al., *ACS Appl. Mater. Int.*, 2011, 3, p. 690.
 - [7] Lei C., Hu D., Ackerman E.J., *Chem. Commun.*, 2008, p. 5490.
 - [8] Quinton C., Alain-Rizzo V., Dumas-Verdes C., Miomandre F., Clavier G., Audebert P., *RSC Advances*, 2014, 4, p. 34332.
 - [9] Miomandre F., Pansu R.B., Audibert J.F., Guerlin A., Mayer C.R., *Electrochem. Commun.*, 2012, 20, p. 83.
 - [10] Miomandre F., Stancheva S., Audibert J.-F., Brosseau A., Pansu R.B., Lepeltier M. et al., *J. Phys. Chem. C*, 2013, 117, p. 12806.
 - [11] Zhang R.L., Wang Z.L., Wu Y.S., Fu H.B., Yao J.N., *Org. Lett.*, 2008, 10, p. 3065.
 - [12] Illos R.A., Shamir D., Shimon L.J.W., Zilbermann I., Bittner S., *Tet. Lett.*, 2006, 47, p. 5543.
 - [13] Montilla F., Mallavia R., *J. Phys. Chem. B*, 2006, 110, p. 25791.
 - [14] Kim Y., Kim J., You J., Kim E., *Mol. Cryst. Liquid. Cryst.*, 2011, 538, p. 39.
 - [15] Cameron P.J., Zhong X.H., Knoll W., *J. Phys. Chem. C*, 2009, 113, p. 6003.
 - [16] Compton R.G., Fisher A.C., Wellington R.G., Winkler J., *J. Phys. Chem.*, 1992, 96, p. 8153.
 - [17] Miomandre F., Allain C., Clavier G., Audibert J.F., Pansu R.B., Audebert P. et al., *Electrochem. Commun.*, 2011, 13, p. 574.
 - [18] Kim Y., Kim E., Clavier G., Audebert P., *Chem. Commun.*, 2006, p. 3612.
 - [19] Seo S., Kim Y., Zhou Q., Clavier G., Audebert P., Kim E., *Adv. Funct. Mater.*, 2012, 22, p. 3556.
 - [20] Kanazawa K., Nakamura K., Kobayashi N., *Chem. Asian J.*, 2012, 7, p. 2551.



F. Miomandre

Fabien Miomandre (auteur correspondant) et **Pierre Audebert** sont professeurs au Laboratoire de photo-physique et photochimie supramoléculaires et macromoléculaires (PPSM) à l'École Normale Supérieure de Cachan*.



P. Audebert

* Laboratoire PPSM, UMR CNRS 8531, École Normale Supérieure de Cachan, Université Paris Saclay, 61 avenue du Président Wilson, F-94235 Cachan. Courriels : mioman@ens-cachan.fr ; audebert@ens-cachan.fr

Applications biologiques du couplage de la microscopie de fluorescence et de l'électrochimie

Frédéric Lemaître et Manon Guille-Collignon

Résumé Chacune à leur façon, fluorescence et électrochimie ont pour but de convertir une information chimique en un signal, respectivement optique ou électrique. Ces deux techniques analytiques sont ainsi particulièrement adaptées à l'étude de phénomènes biologiques. En effet, cellules ou protéines peuvent être marquées par des fluorophores tandis que nombre de molécules d'intérêt biologique sont électroactives. C'est pourquoi cet article décrit de manière non exhaustive le couplage entre ces deux outils analytiques à des fins biologiques. À travers l'exemple de l'exocytose, est posée notamment la question de la construction d'une telle combinaison.

Mots-clés **Électrochimie, microélectrodes, fluorescence, TIRFM, exocytose, cellule unique.**

Abstract **Bioanalytical applications of the fluorescence-electrochemistry combination**
Both fluorescence and electrochemistry techniques aim at converting a chemical signal into an optical or an electrical one respectively. Particularly, they correspond to appropriate techniques for investigating biological phenomena due to the electroactivity of many biomolecules while cells or proteins can be labeled with fluorophores. Therefore, this article is a non exhaustive presentation of the coupling between electrochemistry and fluorescence for biological investigations. By focusing on exocytosis, it also raises the question of the implementation of such a combination.

Keywords **Electrochemistry, microelectrodes, fluorescence, TIRFM, exocytosis, single cell.**

La microscopie de fluorescence et l'électrochimie ont pour principe de transcrire une information chimique (concentration) en données optiques (émission de lumière) ou électriques (courant ou potentiel). Depuis plusieurs années, ces méthodes sont des outils de choix pour l'analyse de phénomènes biologiques, via l'utilisation de fluorophores – protéines fluorescentes comme la GFP (« green fluorescent protein ») ou l'acridine orange... – pour le marquage sélectif cellulaire (membranes, compartiments...) et de l'ADN, ou la détection de neurotransmetteurs et de courants ioniques à travers les membranes cellulaires. Leur combinaison apparaît donc comme complémentaire et prometteuse pour sonder différentes facettes d'un même objet/phénomène. La notion de couplage proprement dit reste toutefois à définir, et ce dernier présentera un intérêt par rapport aux deux techniques prises séparément si les informations sont recueillies simultanément et sur le même endroit de l'objet biologique.

Couplage(s) fluorescence-électrochimie

Association de techniques pour l'étude de protéines

Dans de nombreux cas, les propriétés spectrales des protéines dépendent de l'état d'oxydation du site redox actif [1]. Greffer un fluorophore à l'extrémité de la protéine doit donc

permettre d'établir un transfert d'énergie par résonance de type Förster (FRET) entre le fluorophore et le centre redox. Ainsi, l'évolution de l'émission de fluorescence donne accès à la modification de l'état redox de la protéine réalisée par électrochimie et permet d'en extraire les paramètres thermodynamique et cinétique, comme dans le cas de l'azurine (une protéine de cuivre) modifiée avec une cyanine fluorescente (Cy5) [2] (*figure 1*). La protéine, comme la thiorédoxine SoxS, peut déjà contenir une sonde fluorescente (un résidu tryptophane) dont l'extinction de fluorescence est induite par le transfert électronique initié par électrochimie [3]. Ce type d'association constitue un couplage en raison d'acquisitions simultanées des données électrochimiques et de fluorescence et d'une distance centre redox-sonde fluorescente suffisamment faible et sans « barrière physique » pour permettre leur communication.

Association de techniques pour l'analyse de cellule(s) vivante(s)

La présence de la membrane cellulaire, « barrière » entre l'intérieur (où a lieu le marquage par les sondes fluorescentes) et l'extérieur de la cellule (où est localisée l'électrode qui détecte les espèces électroactives émises par l'organisme), influe sur la pertinence et la construction du couplage fluorescence-électrochimie. L'association indépendante et non simultanée des deux techniques est déjà en soi riche d'informations. Ainsi, l'internalisation d'un anticancéreux (la daunorubicine)

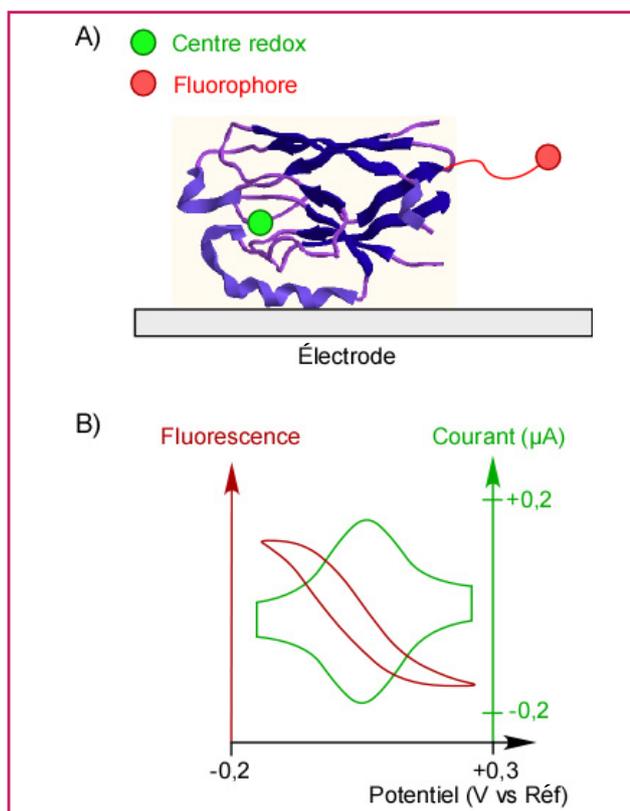


Figure 1 - A) Principe d'une mesure fluorescence-électrochimie sur protéine. Cette dernière possède une sonde fluorescente (en rouge) et est fixée sur une électrode. Le degré d'oxydation du centre redox (en vert) est modulé à travers le contrôle du potentiel de l'électrode de travail par rapport à une électrode de référence. B) Exemple d'une mesure combinée en épifluorescence et voltammétrie cyclique (adapté de [2]).

par des cellules cancéreuses peut être visualisée par le biais de quantum dots et bénéficier d'une analyse complémentaire par voltammétrie du milieu de culture [4]. Des dispositifs microfluidiques pour la capture et la détection spécifique de cellules tumorales circulantes permettent soit d'identifier les cellules par fluorescence, soit de quantifier la concentration de cellules par ampérométrie [5]. L'adhésion de cellules endothéliales peut être étudiée par microbalance à cristal de quartz et complétée par des analyses par microscopie de fluorescence mettant en jeu le marquage de l'actine [6]. Des études de détection d'espèces réactives de l'oxygène (ERO) sur cellule unique sont également recensées. Dans cet exemple, la fluorescence sonde la production *intracellulaire* quand la microscopie électrochimique (SECM) permet, avec une ultramicroélectrode (UME), de détecter la production des ERO au *sommet* de la même cellule (mais non simultanément) [7]. Dans ces exemples, un couplage électrochimie-fluorescence au sens strict n'a pas forcément grand intérêt. Il constituera une « plus-value » si la même zone d'intérêt est sondée avec les deux techniques comme dans le cas de l'exocytose à l'échelle de la cellule unique.

Le cas de l'exocytose

L'exocytose illustre l'intérêt et la difficulté d'élaborer un couplage électrochimie-fluorescence sur cellule unique. Mécanisme fondamental de la communication cellulaire, elle

permet à une cellule de libérer dans le milieu extracellulaire des (bio)molécules messagères nommées neurotransmetteurs qui sont préalablement encapsulés dans des vésicules de sécrétion. En présence du stimulus approprié, ces dernières migrent puis fusionnent avec la membrane cellulaire, occasionnant la formation d'un pore de fusion et son éventuelle expansion (figure 2A). Le mécanisme global de l'exocytose est bien identifié mais de nombreuses questions subsistent, liées au contrôle de la libération ou à l'existence d'autres étapes (exocytose composée, « baiser volé », figure 2A-c). Dans ce contexte, électrochimie et fluorescence permettent l'acquisition de données expérimentales *en temps réel*, à l'échelle de la *cellule unique* et de l'*événement exocytotique individuel*. L'ampérométrie sur UME (figure 2B) est une méthode adaptée par les dimensions comparables du capteur et de l'objet biologique, le temps de réponse à l'échelle de la milliseconde, la sensibilité du courant à la variation de concentration en neurotransmetteurs, et un excellent rapport signal sur bruit [8]. En positionnant une UME de carbone (diamètre 7 μm , polarisée à un potentiel permettant d'oxyder les neurotransmetteurs électroactifs) au voisinage d'une cellule isolée, chaque événement individuel de libération vésiculaire correspond à un pic de courant qui donne accès à la cinétique de libération, à la quantité de neurotransmetteurs expulsés et à l'analyse du pore de fusion [9]. L'exocytose peut aussi être suivie par microscopie de fluorescence *via* le marquage des vésicules (milieu intravésiculaire ou membrane vésiculaire) par des sondes fluorescentes appropriées. Le déplacement vésiculaire dans le cytoplasme peut être visualisé ainsi que le lieu de chaque événement de libération (extinction ou flash de fluorescence). En pratique, la technique de choix est le TIRFM (« total internal reflection fluorescence microscopy ») qui présente des résolutions temporelle (~ 30 ms) et spatiale en x-y (~ 150 nm) adaptées. Brièvement, la cellule isolée et déposée au fond d'une boîte de Petri est illuminée de façon à ce que la réflexion à l'interface verre-eau soit *totale* (figure 2C). Se crée alors une onde évanescente de faible profondeur (quelques centaines de nm) qui n'illumine que les vésicules au voisinage de la membrane cellulaire, augmentant ainsi le rapport signal/bruit (aucune détection des vésicules situées loin de la membrane) entre autres avantages (limitation des dommages cellulaires par illumination et du photoblanchiment).

Le couplage TIRFM-ampérométrie a pour but de connaître pour un même événement d'exocytose sa localisation et ses caractéristiques dynamiques en temps réel, ce qui implique d'adapter le dispositif expérimental. Ainsi, la détection couplée doit se faire au même endroit de la cellule (*en dessous*). Ceci nécessite un matériau transparent et conducteur comme l'oxyde d'indium dopé à l'étain (ITO) [10-11], ou l'or fin qui a de meilleures propriétés électrochimiques que l'ITO mais avec une transmission dans le visible moindre (40 % contre 90 % pour l'ITO). À ce jour, deux types de couplage ont été référencés dans la littérature : sur or fin avec des cellules chromaffines (sondes électrochimie et fluorescente : catécholamines et acridine orange respectivement) [12], et l'autre avec des cellules entérochromaffines BON (sérotonine et GFP en tant que sondes respectivement électrochimie et fluorescente) sur ITO [13]. L'acquisition d'événements couplés montre la faisabilité du couplage qui n'est toutefois pas encore totalement abouti. La présence d'événements « orphelins » (pic ampérométrique sans flash ou le contraire) pose en effet des questions sur le choix du modèle cellulaire et des sondes électroactives ou fluorescentes. Mais ceci est une autre histoire...

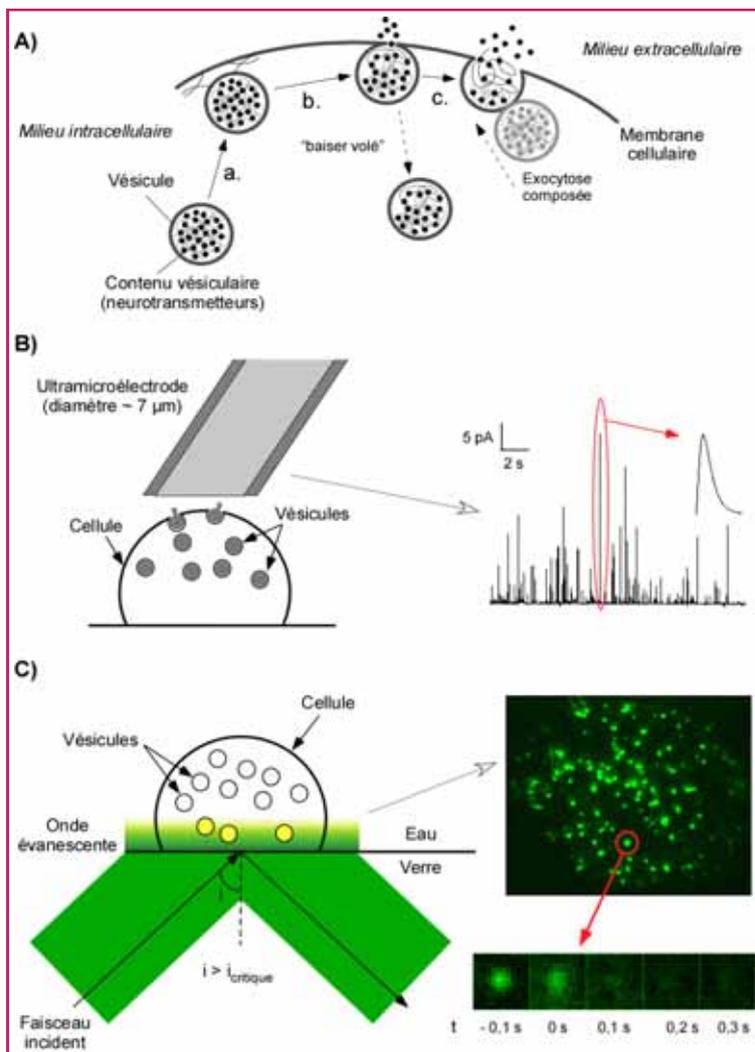


Figure 2 - A) Description schématique d'un événement d'exocytose : a) la vésicule s'arrime à la membrane cellulaire ; b) la fusion des membranes cellulaire et vésiculaire occasionne la formation d'un pore de fusion qui permet une première libération dans le milieu extracellulaire ; c) le pore peut exposer et conduire à une libération plus marquée ou éventuellement se fermer et conduire au retour de la vésicule dans le cytoplasme (« baiser volé » ou « kiss and run »). Une autre vésicule peut fusionner sur une vésicule en cours de relargage (« exocytose composée »). B) Schéma de principe de la détection de l'exocytose par ampérométrie. C) Principe de la détection en TIRFM.

Conclusion

La complémentarité de la microscopie de fluorescence et de l'électrochimie pour l'étude de phénomènes biologiques est réelle. Le degré d'association de ces deux techniques semble lié à la nature de l'objet biologique, *a fortiori* s'il s'agit d'une cellule unique. Le couplage en question devient alors un couplage « sur mesure » dont les caractéristiques (choix des techniques, nature des sondes, détection simultanée ou non...) sont fixées par l'objectif de l'étude et par la conciliation des contraintes qui sont propres aux deux techniques.

Références

- [1] Patil A.V., Davis J.J., *Coord. Chem. Rev.*, **2011**, 255(17-18), p. 1970.
- [2] Salverda J.M. *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, 49(33), p. 5776.
- [3] Voicescu M. *et al.*, *Biochemistry*, **2011**, 50(1), p. 17.
- [4] Zhou Y. *et al.*, *Biomaterials*, **2010**, 31(18), p. 4958.
- [5] Wu Y., Xue P., Hui K.M., Kang Y., *ChemElectroChem*, **2014**, 1(4), p. 722.
- [6] Marx K.A. *et al.*, *Biosens. Bioelectron.*, **2001**, 16(9-12), p. 773.
- [7] Salamifar S.E., Lai R.Y., *Anal. Chem.*, **2013**, 85(20), p. 9417.
- [8] Amatore C., Arbault S., Guille M., Lemaître F., *L'Act. Chim.*, **2011**, 348-349, p. 25.
- [9] Amatore C., Arbault S., Guille M., Lemaître F., *Chem. Rev.*, **2008**, 108, p. 2585.
- [10] Amatore C., Arbault S., Chen Y., Crozatier C., Lemaître F., Verchier Y., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, 45(24), p. 4000.
- [11] Meunier A., Fulcrand R., Darchen F., Guille-Collignon M., Lemaître F., Amatore C., *Biophys. Chem.*, **2012**, 162, p. 14.
- [12] Kislser K. *et al.*, *J. Biomater. Nanobiotechnol.*, **2012**, 3, p. 243.
- [13] Meunier A., Jouannot O., Fulcrand R., Fagnet I., Bretou M., Karatekin E., Arbault S., Guille M., Darchen F., Lemaître F., Amatore C., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, 50(22), p. 5081.



Manon Guille-Collignon et Frédéric Lemaître (*auteur correspondant*) sont maîtres de conférences à l'Université Pierre et Marie Curie*.



M. Guille-Collignon * École Normale Supérieure-PSL Research University, Département de Chimie, Sorbonne Universités/UPMC Université Paris 6, CNRS UMR 8640 Pasteur, 24 rue Lhomond, F-75005 Paris.
Courriels : manon.guille@ens.fr ; frederic.lemaitre@ens.fr

edif
les éditions d'île de france

102 avenue Georges Clemenceau - 94700 MAISONS ALFORT
Tél. : 01 43 53 64 00 - Fax : 01 43 53 48 00
edition@edif.fr - www.edif.fr

Applications analytiques de l'électrochimiluminescence

Laurent Bouffier, Alexander Kuhn et Neso Sojic

- Résumé** La compréhension fine de la complexité des processus électrochimiluminescents (ECL) permet de proposer de nouvelles stratégies analytiques basées sur des nanoélectrodes ou des objets originaux remplissant une fonction analytique, tels que des « nageurs » luminescents. Ce propos est illustré dans cet article par quelques travaux s'inscrivant dans cette dualité féconde de l'ECL entre la photochimie et l'électrochimie.
- Mots-clés** **Électrochimiluminescence, immunodosage, photochimie, électrochimie bipolaire.**
- Abstract** **Analytical applications of electrochemiluminescence**
Electrochemiluminescence (ECL) processes are complex but their fine understanding allows the conception of new analytical methods based on nano-objects or smart analytical devices such as light-emitting « swimmers ». In this article, ECL potential is illustrated with a selection of recent works. This highlights well the duality of ECL taking benefit from the combination of photochemistry and electrochemistry.
- Keywords** **Electrochemiluminescence, immunoassay, photochemistry, bipolar electrochemistry.**

L' électrochimiluminescence (ECL) est un phénomène d'émission de lumière par un luminophore porté à l'état excité suite à une réaction électrochimique initiale [1] ; elle associe donc intimement l'électrochimie et la photochimie. L'ECL a trouvé de nombreuses applications bioanalytiques du fait de ses caractéristiques intrinsèques remarquables : grande sensibilité, linéarité du signal, sélectivité, génération *in situ* des réactifs [2]. Le luminophore est classiquement utilisé comme marqueur pour le diagnostic médical.

Plus de 150 immunotests basés sur l'ECL sont actuellement commercialisés⁽¹⁾ pour des pathologies variées allant de maladies cardiaques à la détection de marqueurs tumoraux, etc. [2a]. Dans ces immunodosages de type sandwich, des billes magnétiques sont utilisées pour attacher un anticorps de capture [3]. En présence de l'antigène cible, un anticorps de détection est reconnu et un dérivé d'un complexe de ruthénium est utilisé comme marqueur (*figure 1a*). Les systèmes modèles ECL sont constitués d'un luminophore tel que le complexe de $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ et de la tri-*n*-propylamine (TPra) comme co-réactif sacrificiel. L'oxydation de ces deux composés induit une cascade de réactions, impliquant des radicaux à courtes durées de vie et de différents potentiels redox, qui va conduire *in fine* à la formation de l'état excité.

Différentes voies mécanistiques ont été proposées pour expliquer les observations expérimentales [4]. Cependant, ces mécanismes ne permettent pas d'expliquer l'excellente sensibilité des immunodosages utilisant des billes micrométriques comme support. Une voie alternative proposée par Bard *et coll.* implique seulement l'oxydation électrochimique du co-réactif TPra [4a]. Les radicaux ainsi produits, $\text{TPra}^{\bullet+}$ et TPra^\bullet , diffuseraient sur des distances micrométriques pour générer l'état excité plus loin de l'électrode.

Afin d'extraire des informations optiques et cinétiques pertinentes sur ces immunodosages, notre approche a

reposé sur l'imagerie 3D de la distribution de l'intensité ECL [5]. Nous avons pu montrer que la bille se comportait optiquement comme une lentille [6] et focalisait l'intensité lumineuse en son centre, d'où une concentration du signal ECL (*figure 1b*). À partir de la distribution de l'intensité ECL observée de profil (*figure 1c*), nous avons pu remonter, en collaboration avec F. Kanoufi (Laboratoire ITODYS, Paris), à la durée de demi-vie du radical cation $\text{TPra}^{\bullet+}$ (0,24 ms) qui gouverne la formation des gradients de concentration de $\text{TPra}^{\bullet+}$ et de TPra^\bullet . Ces deux espèces peuvent diffuser et réagir avec le luminophore immobilisé [5]. L'intensité maximum est atteinte dans la zone réactive où les concentrations de ces deux radicaux sont simultanément les plus importantes. Seuls les luminophores situés dans la région de 3 μm de distance à l'électrode peuvent être excités par cette voie mécanistique. Cela définit la dimension optimale pour les billes utilisées en immunodosage ECL avec ce co-réactif modèle.

La compréhension de ce mécanisme ECL nous a permis de développer un nouveau type d'immunodosage pour lequel nous avons séparé spatialement la zone où les biomolécules sont immobilisées de la zone où les réactions électrochimiques se produisent. Nous avons ainsi utilisé des réseaux de nanoélectrodes d'or préparés à partir de membranes « track-etched » de polycarbonate (PC). Les biomolécules s'adsorbent spontanément sur le PC [7]. En collaboration avec P. Ugo (Université de Venise), nous avons développé un test d'immunodosage fondé sur cette stratégie analytique pour le diagnostic de la maladie de cœliaque [8]. Il s'agit d'une pathologie auto-immune qui se manifeste par une intolérance au gluten. Le but est de détecter le niveau de l'anticorps anti-transglutaminase (anti-tTG) dans le sérum sanguin. La protéine de capture utilisée est la transglutaminase (tTG) qui est directement immobilisée sur le PC en une seule étape. Le réseau est ensuite mis en présence de l'échantillon sanguin contenant l'analyte cible (*i.e.* anti-tTG). Un anticorps secondaire

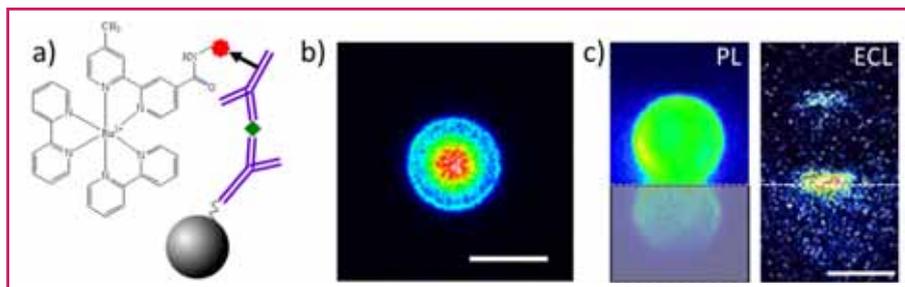


Figure 1 - a) Immunodosage de type sandwich réalisé au niveau de billes micrométriques. b) Image ECL d'une bille de 6 μm de rayon en vue de dessus. c) Images en photoluminescence (PL) et en ECL d'une même bille en vue de profil. La zone hachurée représente la réflexion de la PL de la bille sur la surface de l'électrode. Barre d'échelle : 10 μm .

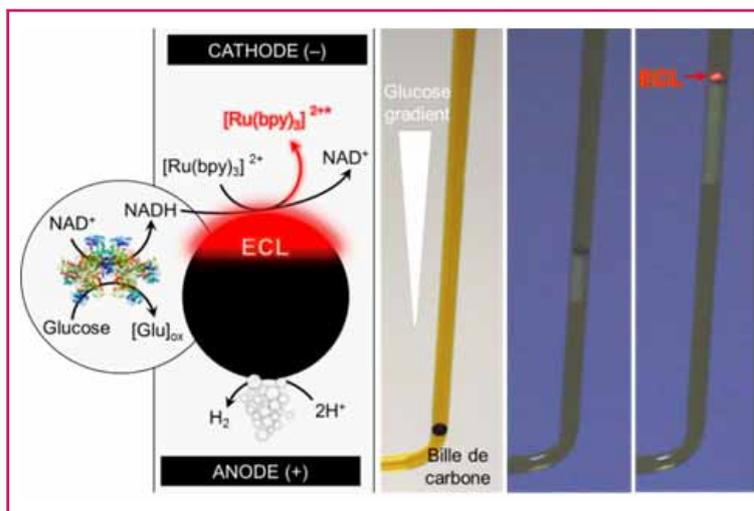


Figure 2 - « Nageurs ECL » bipolaires couplés à une réaction enzymatique pour explorer et analyser un gradient de concentration de glucose.

biotinylé sert de relais dans la chaîne de biorecognition. Enfin, une streptavidine fonctionnalisée par un marqueur dérivé de $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ permet d'accrocher le marqueur ECL dans le cas d'un échantillon positif contenant l'anticorps cible anti-tTG. L'oxydation de la TPrA au niveau des nanoélectrodes d'or génère des flux locaux importants de $\text{TPrA}^{\bullet+}$ et de TPrA^\bullet qui réagissent avec le marqueur immobilisé et induisent le signal ECL. Ce dispositif d'analyse a donné des résultats remarquables sur des échantillons de sérum de patients avec une réponse linéaire en concentration entre 1 ng/mL et 10 $\mu\text{g/mL}$.

Le développement d'objets miniaturisés capables de s'auto-propulser de façon autonome et éventuellement d'accomplir des fonctions analytiques a attiré l'intérêt de la communauté scientifique au cours de la dernière décennie [9]. En associant l'électrochimie bipolaire (EBP) [10] et l'ECL, nous avons récemment montré qu'il était également possible de concevoir des « nageurs ECL » (figure 2) capables d'analyser une solution présentant un gradient de concentration en analyte (glucose) [11]. L'EBP consiste à appliquer un champ électrique suffisamment grand pour déclencher des réactions électrochimiques asymétriques de part et d'autre d'une bille de carbone, qui se comporte donc comme une électrode bipolaire. Le dessous de la bille devient une cathode où les protons sont réduits en dihydrogène. Ces bulles de gaz poussent naturellement la bille vers le haut du capillaire, d'où le terme de « nageur ». Le dessus de la bille se comporte comme

une anode où l'ECL est générée [11]. L'idée ici est d'utiliser comme co-réactif ECL une espèce dont la production dépend directement de la concentration locale en glucose. En effet, une enzyme de type déshydrogénase est ajoutée en solution car elle oxyde le glucose en utilisant comme co-facteur le NAD^+ , lequel est transformé en NADH (figure 2). En solution, seul le NADH permet d'initier le mécanisme ECL. De ce fait, la bille n'émet de la lumière qu'à partir d'une position haute dans le capillaire où le glucose est présent [12]. Ce couplage original entre ECL et EBP permet d'envisager de nombreuses applications pour la détection en temps réel et l'imagerie de gradients moléculaires.

Note et références

- (1) 1,3 milliard d'analyses immunologiques basées sur la technologie ECL ont été réalisées en 2013. Source : Roche Diagnostics, Business Overview Report.
- [1] Bard A.J., *Electrogenerated Chemiluminescence*, M. Dekker, **2004**.
- [2] a) Miao W., *Chem. Rev.*, **2008**, *108*, p. 2506 ; b) Rampazzo E. *et al.*, *Coord. Chem. Rev.*, **2012**, *256*, p. 1664.
- [3] Deiss F., LaFratta C.N., Symer M., Blicharz T.M., Sojic N., Walt D.R., *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, p. 6088.
- [4] a) Miao W., Choi J.-P., Bard A.J., *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, p. 14478 ; b) Klymenko O.V., Svir I., Amatore C., *ChemPhysChem*, **2013**, *14*, p. 2237.
- [5] Sentic M., Milutinovic M., Kanoufi F., Manojlovic D., Arbault S., Sojic N., *Chem. Sci.*, **2014**, *5*, p. 2568.
- [6] Aouani H., Deiss F., Wenger J., Ferrand P., Sojic N., Rigneault H., *Opt. Express*, **2009**, *17*, p. 19085.
- [7] Bottari F., Oliveri P., Ugo P., *Biosens. Bioelectron.*, **2014**, *52*, p. 403.
- [8] Habtamu H.B., Sentic M., Silvestrini M., De Leo L., Not T., Arbault S., Manojlovic D., Sojic N., Ugo P., *soumis*.
- [9] a) Duan W. *et al.*, *Annu. Rev. Anal. Chem.*, **2015**, *8*, p. 311 ; b) Ismagilov R.F., Schwartz A., Bowden N., Whitesides G.M., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, *42*, p. 652.
- [10] a) Fosdick S.E., Knust K.N., Scida K., Crooks R.M., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**, *52*, p. 10438 ; b) Mavrè F. *et al.*, *Anal. Chem.*, **2009**, *81*, p. 6218 ; c) Loget G., Zigah D., Bouffier L., Sojic N., Kuhn A., *Acc. Chem. Res.*, **2013**, *46*, p. 2513.
- [11] a) Sentic M., Loget G., Manojlovic D., Kuhn A., Sojic N., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, *51*, p. 11284 ; b) Bouffier L., Zigah D., Adam C., Sentic M., Fattah Z., Manojlovic D., Kuhn A., Sojic N., *ChemElectroChem*, **2014**, *1*, p. 95.
- [12] Sentic M., Arbault S., Goudeau B., Manojlovic D., Kuhn A., Bouffier L., Sojic N., *Chem. Commun.*, **2014**, *50*, p. 10202.



L. Bouffier



A. Kuhn



N. Sojic

Laurent Bouffier est chargé de recherche au CNRS, **Alexander Kuhn** et **Neso Sojic** (auteur correspondant), professeurs à l'INP Bordeaux, Institut des Sciences Moléculaires, Équipe « Nanosystèmes analytiques »*.

* Institut des Sciences moléculaires, UMR CNRS 5255, Équipe « Nanosystèmes analytiques », ENSCBP, Université de Bordeaux, 16 avenue Pey Berland, F-33607 Pessac.
Courriels : Laurent.Bouffier@enscbp.fr ; Alexander.Kuhn@enscbp.fr ; Neso.Sojic@enscbp.fr

Photoélectrochimie, photocatalyse et énergie

Marie-Noëlle Collomb et Jérôme Fortage

Résumé Dans le contexte énergétique actuel, la construction de dispositifs photoélectrochimiques (PEC) pour la conversion de l'énergie solaire en carburant à fort potentiel énergétique comme le dihydrogène (H_2) est un domaine en plein essor. Parmi les nombreux développements proposés, sont présentés ici des exemples récents de systèmes photocatalytiques de production de H_2 en solution homogène à base de composés moléculaires, puis de cellules PEC de dissociation de l'eau élaborées par l'association de composés moléculaires et de semi-conducteurs d'oxydes métalliques.

Mots-clés Cellule photoélectrochimique, hydrogène, photo-dissociation de l'eau, catalyseur moléculaire, photosensibilisateur, semi-conducteur.

Abstract Photoelectrochemistry, photocatalysis and energy

In the global energy context, the construction of photo-electrochemical devices (PECs) for the conversion of solar energy into fuel with a high energy potential such as hydrogen (H_2) is a growing field of research. Among the numerous systems developed, this article presents some recent examples of homogeneous photocatalytic systems for H_2 production based on molecular compounds, and then of PEC cells for dissociation of water combining molecular compounds and metal oxide based semi-conductors.

Keywords Photo-electrochemical cell, hydrogen, photo-induced water-splitting, molecular catalyst, photosensitizer, semi-conductor.

Le dihydrogène (H_2) est l'un des vecteurs d'énergie du futur présentant une bonne alternative aux combustibles fossiles [1]. Une approche « durable » pour produire ce combustible « propre » consiste à dissocier l'eau en utilisant l'énergie solaire. La photodissociation de l'eau peut être réalisée par l'intermédiaire d'une cellule photoélectrochimique (PEC) qui associe une photoanode permettant d'oxyder l'eau en O_2 (« oxygen evolution reaction », OER) et fournissant les électrons et les protons à une photocathode pour la production de H_2 (« hydrogen evolution reaction », HER), toutes deux immergées dans un électrolyte aqueux. La construction de tels dispositifs photoélectrocatalytiques demeure encore au stade de la recherche exploratoire et la plupart des cellules PEC élaborées ne comportent qu'une seule photoélectrode couplée à une simple contre-électrode en platine et ont besoin d'électricité pour fonctionner.

Le développement de photoélectrodes uniquement à base de matériaux semi-conducteurs (SC) [2] se heurte à la difficulté de disposer d'un SC qui puisse à la fois absorber efficacement la lumière visible et présenter un niveau d'énergie suffisant pour catalyser les réactions OER et HER. Adsorber un colorant ou photosensibilisateur moléculaire à la surface d'un SC permet d'étendre l'absorption dans le visible, et utiliser un catalyseur à base de métaux de transition, d'activer les réactions OER et HER. Cette approche moléculaire pour la construction de cellules PEC (ou « dye-sensitized-PEC », DS-PEC) de dissociation de l'eau – également applicable à la réduction du CO_2 – est un axe de recherche émergent qui s'inspire de la technologie des cellules photovoltaïques à colorant (« dye-sensitized solar cells », DS-SC). Jusqu'à présent, les avancées en chimie moléculaire ont essentiellement consisté à développer des systèmes photocatalytiques en solution homogène pour la production de H_2 ou de O_2 , les électrons étant fournis ou prélevés au système par des composés chimiques sacrificiels, réducteurs ou oxydants. Nous présentons dans cet article des exemples de ce type de systèmes pour la production de H_2 développés dans notre groupe [3], puis de dispositifs DS-PEC pour la dissociation de l'eau utilisant l'approche moléculaire issus d'autres laboratoires [4].

Systèmes moléculaires photocatalytiques pour la production de H_2 en solution homogène

Une approche très étudiée ces dernières années consiste à générer H_2 en solution homogène par l'intermédiaire d'un « système

à trois composants », comportant un photosensibilisateur (PS) – complexe de métaux de transition ou colorant organique –, un catalyseur (Cat) – complexe métallique ou nanoparticule – et un donneur d'électrons sacrificiel (DS) présent en large excès dans le milieu réactionnel (*figure 1*) [3, 5]. L'absorption de photons par le PS induit une cascade de transferts d'électrons entre les différents composants permettant d'aboutir à la réduction du catalyseur (*figure 1*). Ce dernier est alors en mesure de réagir avec l'eau (ou les protons) pour produire H_2 via un intermédiaire de type hydrure.

Les recherches actuelles s'orientent vers l'élaboration de systèmes opérant efficacement en milieu purement aqueux en vue de les appliquer à des dispositifs PEC. Par exemple, notre groupe a mis au point de tels systèmes qui combinent des complexes de ruthénium et de rhodium comme PS et Cat, et l'ascorbate de sodium comme DS (*figure 1*) [6-9]. Le couplage du PS et Cat par des liaisons covalentes facilite le transfert d'électrons entre les deux unités et permet d'améliorer significativement les performances [9]. Ce composé constitue le premier exemple d'assemblage supramoléculaire très efficace pour la production de H_2 dans l'eau. Afin d'éviter l'utilisation de métaux rares, un catalyseur à base de cobalt et à ligand macrocyclique a remplacé celui au rhodium ; il s'avère plus actif et plus stable dans l'eau [7]. Enfin, un semi-conducteur de type quantum dot (à base de CdTe) peut également remplacer avantageusement le PS moléculaire, ce système « hybride » produisant très efficacement H_2 dans l'eau [8]. Les recherches récentes portant sur l'intégration de ces systèmes moléculaires dans des dispositifs PEC permettront de s'affranchir des composés sacrificiels.

Cellules DS-PEC pour la photodissociation de l'eau à base de composants moléculaires

Les processus photochimiques qui régissent le fonctionnement d'une cellule DS-PEC comportant une photoélectrode couplant semi-conducteur (SC), PS et Cat, sont similaires à ceux des systèmes photocatalytiques en milieu homogène (*figure 2*). L'absorption de photons par le PS induit une séparation de charges à la surface du SC (paire électron/trou), par injection soit d'un trou dans sa bande de valence (SC de type *p*, photocathode), soit d'un électron dans sa bande de conduction (SC de type *n*, photoanode). Les charges créées dans le matériau SC migrent par le circuit extérieur vers la

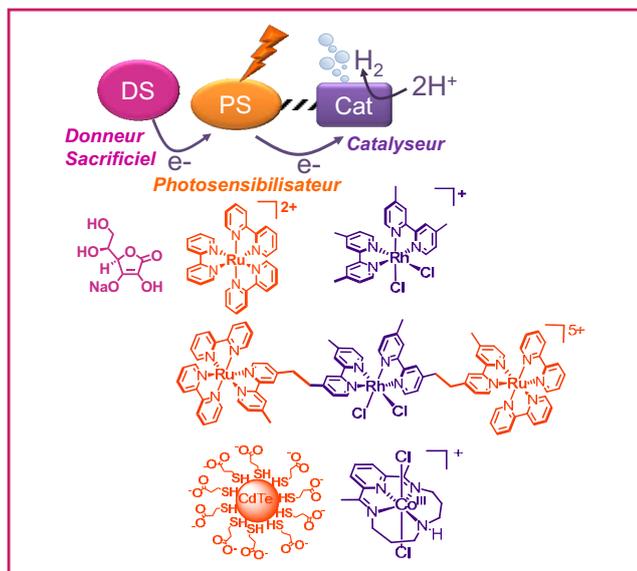


Figure 1 - Système photocatalytique à trois composants pour la production de H₂ en milieu homogène.

contre-électrode, par l'application d'un potentiel électrique dans le cas d'une cellule PEC à une photoélectrode, ou par l'association avec une photoélectrode complémentaire. Les charges portées par les PS servent à réduire le catalyseur HER ou à oxyder le catalyseur OER afin de promouvoir respectivement les réactions de réduction ou d'oxydation de l'eau. Il n'existe à ce jour que quelques exemples dans la littérature de cellules DS-PEC pour la photodissociation de l'eau à base de composants moléculaires [4]; nous présentons ici trois exemples récents :

- Mallouk [10] a publié en 2009 la première cellule DS-PEC fonctionnelle qui comporte une photoanode de TiO₂ photosensibilisée par un assemblage complexe de Ru/nanoparticules de IrO₂ (catalyseur OER) et une contre-électrode de platine (*figure 2A*). Sous lumière visible à pH 5,8, l'application d'un faible potentiel -- 0,13 V vs ESH (« electrode standard à hydrogène ») -- conduit à un photocourant de 13 μA/cm² et au dégagement de O₂ à l'anode et de H₂ à la cathode.

- Plus récemment, Wu a rapporté un exemple de photocathode à base de NiO et de Al₂O₃, fonctionnalisée par une dyade ruthénium-cobaloxime (catalyseur HER) (*figure 2B*) qui génère H₂ à pH 7,0 avec une bonne stabilité et un rendement faradique de 68 % (photocourant de 9 μA/cm² avec un potentiel appliqué de 0,1 V vs ESH) [11].

- Enfin, en 2014, le premier exemple de cellule DS-PEC, dite « tandem », couplant photoanode et photocathode à base de systèmes moléculaires a été conçue par Sun [12] (*figure 2C*). Sous illumination, un photocourant de 25 μA/cm² est produit sans apport d'électricité. Un co-greffage du photosensibilisateur (Ru) et du catalyseur (Ru pour OER et Co pour HER) à la surface du SC a été utilisé à la fois pour la conception de la photoanode de TiO₂ et de la photocathode de NiO, sans indication cependant de rendement.

Si ces différents exemples démontrent la faisabilité de l'approche moléculaire pour la construction de DS-PEC de photodissociation de l'eau, leur efficacité demeure encore limitée par une cinétique de recombinaison des charges entre SC et PS plus rapide que celle des réactions catalytiques multielectroniques d'oxydation et de réduction de l'eau. Les efforts futurs devront se concentrer sur ce point, ainsi que sur l'amélioration de la stabilité des composés moléculaires et l'utilisation de métaux plus abondants.

Les auteurs remercient l'Agence nationale pour la recherche pour le financement de leurs travaux (projet « H2Photocat » du LABEX ARCANE (ANR-11-LABX-0003-01) et projet HeteroCop (ANR-09-BLAN-0183-01)). Ces travaux ont également été soutenus par l'Institut de Chimie moléculaire de Grenoble (ICMG FR 2067) et le programme COST CM1202 (PERSPECT H2O).

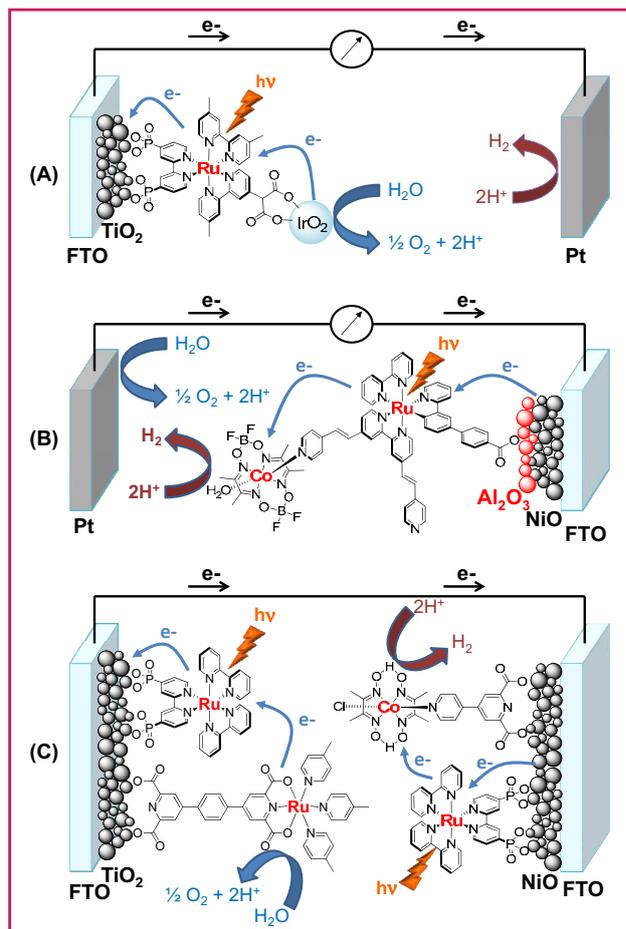


Figure 2 - Cellules DS-PEC à base de composés moléculaires de dissociation photo-induite de l'eau : (A) photocathode, (B) photoanode et (C) photocathode et photoanode couplées.

Références

- [1] Armaroli N., Balzani V., *ChemSusChem*, **2011**, 4, p. 21.
- [2] Prévot M.S., Sivula K., *J. Phys. Chem. C*, **2013**, 117, p. 17879.
- [3] Stoll T., Castillo C.E., Kayanuma M., Sandroni M., Daniel C., Odobel F., Fortage J., Collomb M.-N., *Chem. Rev.*, **2015**, 304-305, p. 20.
- [4] Yu Z., Li F., Sun L., *Energy Environ. Sci.*, **2015**, 8, p. 760.
- [5] Artero V., Chavarot-Kerlidou M., Fontecave M., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, 50, p. 7238.
- [6] Stoll T. *et al.*, *Chem. Eur. J.*, **2013**, 19, p. 782.
- [7] Varma S., Castillo C.E., Stoll T., Fortage J., Blackman A.G., Molton F., Deronzier A., Collomb M.-N., *PhysChemChemPhys*, **2013**, 15, p. 17544.
- [8] Gimbert-Surinach C., Albero J., Stoll T., Fortage J., Collomb M.-N., Deronzier A., Palomares E., Llobet A., *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, 136, p. 7655.
- [9] Stoll T., Gennari M., Fortage J., Castillo C.E., Rebarz M., Sliwa M., Poizat O., Odobel F., Deronzier A., Collomb M.-N., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **2014**, 53, p. 1654.
- [10] Youngblood W.J. *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, p. 926.
- [11] Ji Z.Q. *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, 135, p. 11696.
- [12] Fan K. *et al.*, *PhysChemChemPhys*, **2014**, 16, p. 25234.



M.-N. Collomb

Marie-Noëlle Collomb (*auteur correspondant*) est directrice de recherche au CNRS et **Jérôme Fortage** est chargé de recherche au CNRS au Département de Chimie moléculaire (DCM), Université Joseph Fourier-Grenoble 1*.



J. Fortage

* Département de Chimie moléculaire (DCM), UMR CNRS/UJF 5250, Laboratoire de Chimie Inorganique Redox (CIRE), 301 rue de la chimie, Bâtiment C, Université Grenoble Alpes, Université Joseph Fourier-Grenoble 1, BP 53 38041, Grenoble Cedex 9.
Courriels : marie-noelle.collomb@ujf-grenoble.fr ; jerome.fortage@ujf-grenoble.fr

Catalyse électrochimique moléculaire

Cyrille Costentin

Résumé Les enjeux énergétiques contemporains engendrent la nécessité d'établir une conversion efficace d'un flux d'électron en énergie chimique (et réciproquement), requérant donc la catalyse de réactions électrochimiques. Les performances des catalyseurs moléculaires utilisés à cet effet doivent être évaluées et comparées. L'électrochimie moléculaire et ses outils s'avèrent particulièrement adaptés à cette fin et sont présentés dans cet article. Des exemples concernant la production de dihydrogène et la conversion électrochimique de CO₂ en CO sont discutés.

Mots-clés **Électrochimie moléculaire, catalyse, voltammétrie cyclique.**

Abstract **Electrochemical molecular catalysis**

Modern energy challenges require efficient conversion of electricity into chemicals and vice-versa thus dealing with electrochemical molecular catalysis. Benchmarking of catalysts appears as a priority task and molecular electrochemistry offers useful tools to this endeavor as presented in this paper. Examples related to hydrogen production and CO₂ to CO conversion are discussed.

Keywords **Molecular electrochemistry, catalysis, cyclic voltammetry.**

La transformation électrochimique de petites molécules (H₂O, CO₂, N₂...) en molécules énergétiquement valorisables (H₂, CO, CH₃OH, CH₄, NH₃...) [1] à des vitesses appréciables requiert une dépense énergétique importante, ce qui se traduit par l'existence d'une surtension. Pour réduire cette surtension, une approche consiste en l'utilisation de catalyseurs moléculaires qui pourront être en solution – on parlera de catalyse électrochimique moléculaire homogène –, ou bien immobilisés sous forme d'un film poreux à la surface de l'électrode [2].

L'étude de réactions électrochimiques catalysées par des catalyseurs moléculaires est apparue dès les premières heures du développement de l'électrochimie moléculaire et les bases de l'analyse par voltammétrie cyclique de tels processus ont été établies il y a plusieurs décennies [3]. Toutefois, un regain d'intérêt pour ces processus est manifeste ces dernières années et des développements permettant de faciliter rationaliser les facteurs de mérite comparés des catalyseurs [4] ainsi que la prise en compte de mécanismes complexes impliquant des réactions à plusieurs électrons sont apparus [5-6]. Ces développements, ainsi que les travaux pionniers, s'appuient sur une méthode de choix pour l'étude de réactions en électrochimie moléculaire : la voltammétrie cyclique.

Nous nous proposons donc dans cet article de rappeler les principes de l'étude par voltammétrie cyclique de la catalyse électrochimique moléculaire homogène, tout d'abord dans le cas d'un mécanisme simple. Dans un second temps, nous étendrons les concepts mis en avant à des schémas mécanistiques plus complexes (deux transferts électroniques et deux étapes chimiques). Nous détaillerons ensuite quelques exemples expérimentaux illustrant différents aspects de la catalyse électrochimique moléculaire homogène et pour finir, nous indiquerons les phénomènes complémentaires à considérer dans le cas de la catalyse électrochimique moléculaire supportée.

Catalyse électrochimique moléculaire homogène

Cas d'un mécanisme simple

Le processus envisageable le plus simple pour la catalyse électrochimique moléculaire est celui représenté sur la *figure 1* où la réduction du substrat A en produit B est catalysée par le catalyseur P via une étape irréversible caractérisée par une constante de vitesse k_{cat} après que la forme active du catalyseur Q ait été générée à l'électrode (la transposition à une réaction d'oxydation est triviale). Le catalyseur est donc caractérisé par deux constantes intrinsèques que sont le potentiel standard $E_{P/Q}^0$ et la constante de vitesse k_{cat} .

L'efficacité du catalyseur P quant à sa capacité à catalyser la transformation de A en B doit a priori être jugée à partir de la mesure du courant obtenu en fonction du potentiel dans une expérience d'électrolyse au cours de laquelle on prendrait soin d'approvisionner le système en substrat A, de sorte que sa consommation ne soit pas limitante et que sa concentration demeure constante dans toute la solution. Dans une telle expérience, la réaction catalytique a lieu dans une couche de diffusion-réaction à proximité de l'électrode. Au-delà de cette couche se développe une couche de diffusion-convection dépendant de l'agitation de la solution et beaucoup plus grande que la couche de réaction si la catalyse est rapide (si tel n'est pas le cas, l'étude du catalyseur est sans intérêt), puis se trouve le sein de la solution dans lequel va s'accumuler le produit B. Il apparaît donc nécessaire d'exprimer le courant en fonction des caractéristiques du catalyseur et des conditions opératoires. L'étude par voltammétrie cyclique d'une solution contenant le substrat A et le catalyseur P en offre l'opportunité via une expérience simple et rapide à réaliser.

Les différents types de voltammogrammes que l'on peut obtenir lors d'un processus tel que celui décrit sur la *figure 1*

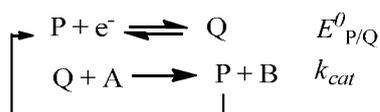
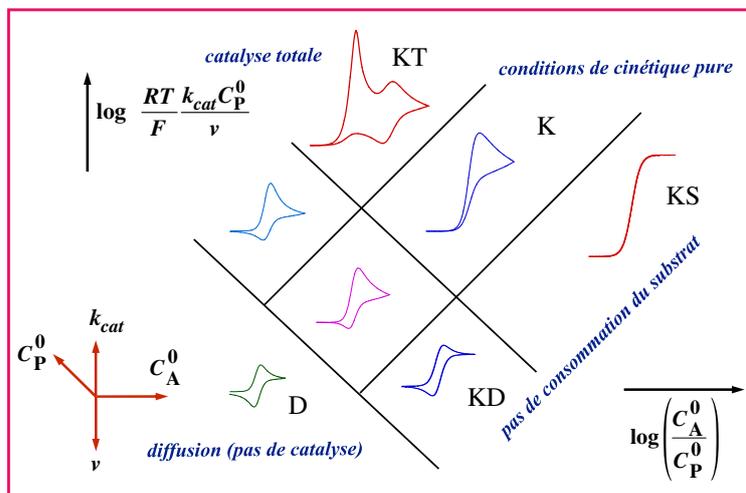
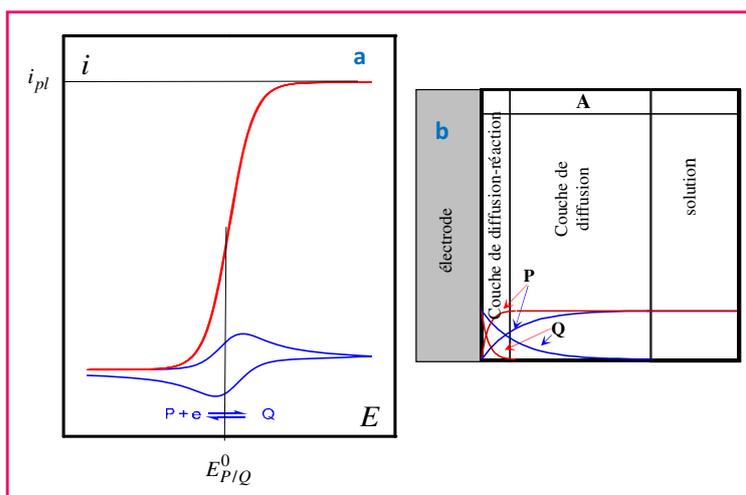


Figure 1 - Mécanisme catalytique simple.

Figure 2 - Diagramme de zone correspondant au schéma de la figure 1. v est la vitesse de balayage.Figure 3 - a) Voltammogramme du catalyseur seul (bleu) et voltammogramme correspondant au schéma de la figure 1 (rouge) dans des conditions catalyse canonique. b) Profils de concentration pour un potentiel correspondant à $E \ll E_{\text{P/Q}}$ pour le catalyseur seul (bleu) et pour une réaction catalytique correspondant au schéma de la figure 1 (rouge) montrant que les profils sont alors dans une couche de diffusion-réaction.

sont rassemblés dans le diagramme de zone simplifié de la figure 2 [7].

La situation qui nous intéresse et que l'on considérera comme atteinte dans la suite (sauf mention contraire) est la zone notée KS correspondant à une catalyse rapide et un substrat en excès suffisant pour que sa consommation soit négligeable. Ces conditions sont identiques à celles décrites plus haut dans une expérience d'électrolyse avec absence de consommation du substrat ; elles conduisent à une expression simple de la relation courant-potentiel correspondant à un voltammogramme stationnaire, *i.e.* indépendant de la vitesse de balayage, en forme de sigmoïde (figure 3).

On montre alors que la vitesse d'accumulation du produit dépend des caractéristiques intrinsèques du catalyseur ($E_{\text{P/Q}}^0$ et k_{cat}), du paramètre opératoire E et de paramètres physiques tels que le coefficient de diffusion du catalyseur D_{P} et de la « profondeur de cellule » V/S . L'obtention d'un facteur de mérite intrinsèque au catalyseur en vue d'une comparaison raisonnée des catalyseurs requiert donc la définition d'une grandeur autre que le simple courant. On introduit ainsi la fréquence de renouvellement *TOF* (pour « turnover frequency ») :

$$\text{TOF}(\text{s}^{-1}) = \frac{d\text{mol}(\text{B}^{\text{sol}})/dt}{\text{mol}(\text{Q})}$$

avec $\text{mol}(\text{Q})$ le nombre de molécules de catalyseurs actifs impliqués dans la production de B. Ce nombre est pris égal au nombre maximal de catalyseurs actifs pouvant être générés lorsque le potentiel est suffisamment négatif pour que tous les catalyseurs P atteignant l'électrode soient réduits. Il s'agit donc du nombre de catalyseurs Q dans la couche de diffusion-réaction. Ceci conduit au tracé d'une « courbe de Tafel catalytique » reliant la fréquence de renouvellement du catalyseur à la surtension (figure 4).

On obtient, comme recherché, une représentation permettant de visualiser les mérites comparés de différents catalyseurs sur la base de leurs propriétés intrinsèques indépendamment des caractéristiques de la cellule utilisée. Cette représentation rend compte, pour un catalyseur donné, du lien entre l'énergie dépensée (surtension) et la rapidité du processus (*TOF*) : dans la partie ascendante du graphique, l'obtention plus rapide du produit nécessite une surtension plus importante. Le tracé de la « courbe de Tafel catalytique » nécessite, outre le potentiel standard $E_{\text{A/B}}^0$, la connaissance du potentiel standard du catalyseur $E_{\text{P/Q}}^0$ et la constante de vitesse de la réaction catalytique k_{cat} . Cette constante de vitesse est directement obtenue *via* le courant de plateau en voltammétrie cyclique dans les conditions de catalyse canonique.

Toutefois, il peut s'avérer que l'obtention de ce plateau ne soit pas chose aisée en raison de phénomènes secondaires tels que l'inhibition de la surface de l'électrode par un produit, la désactivation du catalyseur, ou bien tout simplement la consommation du substrat. Dans ce dernier cas, une stratégie pour atteindre le plateau consiste à augmenter la

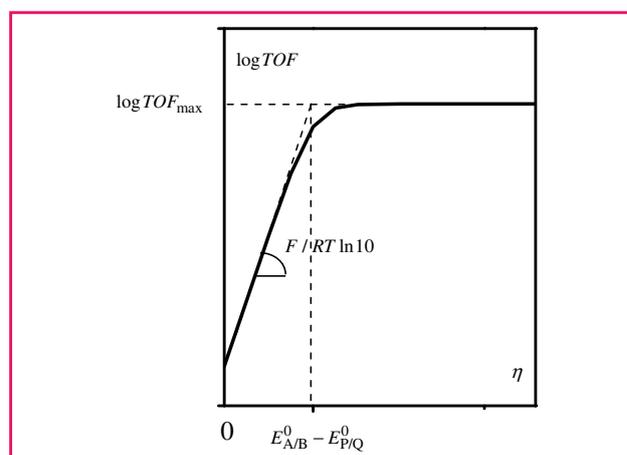


Figure 4 - Courbe de Tafel catalytique.

vitesse de balayage. En effet, comme on le voit sur le diagramme de zone de la *figure 2*, l'augmentation de la vitesse de balayage permet de passer des zones KT (catalyse totale) à K puis KS (catalyse canonique). Notons également que l'augmentation de la vitesse de balayage limite les effets des processus secondaires tels que l'inhibition et la désactivation du catalyseur puisque la charge passée lors du voltammogramme diminue lorsque la vitesse de balayage augmente. Cependant, cette stratégie peut s'avérer insuffisante et une alternative peut être envisagée : la méthode de l'analyse du pied de la vague catalytique [4].

Aux côtés des caractéristiques intrinsèques d'efficacité catalytique d'un catalyseur vis-à-vis d'une réaction électrochimique donnée, d'autres facteurs de mérite doivent être considérés : d'une part, la sélectivité du catalyseur mesurée *via* la détermination du rendement faradique (FE) et nécessitant l'analyse de la distribution des produits d'électrolyse, et d'autre part, la stabilité du catalyseur. Ce dernier aspect conduit à introduire la notion de nombre de cycles limite ou TON_{lim} (pour « limiting turnover number ») correspondant au nombre maximal de cycles que peut effectuer une molécule de catalyseur avant sa dégradation. Dans le cas d'un catalyseur idéal, parfaitement stable, ce nombre est infini. Malheureusement, cette situation n'est que très rarement rencontrée en pratique et il convient de caractériser la durabilité des catalyseurs en mesurant TON_{lim} . Cette grandeur peut être déterminée en effectuant une électrolyse sur un temps long jusqu'à dégradation complète du catalyseur. Toutefois, si l'on considère un processus de dégradation simple, la croissance temporelle de la charge passée lors d'une électrolyse suit la loi :

$$q \approx \frac{FVC_P^0}{TON_{lim}} \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{t_{chem}}\right) \right]$$

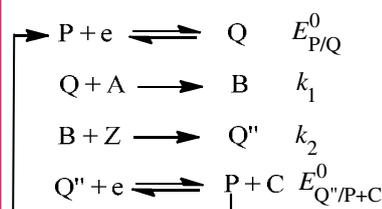
avec t_{chem} , caractéristique temporelle du système dépendant à la fois des caractéristiques du catalyseur mais aussi de la cellule et des conditions opératoires (agitation, potentiel appliqué) [8]. L'analyse de la charge au cours du temps permet ainsi d'estimer TON_{lim} sans qu'il soit nécessaire de faire une électrolyse exhaustive.

La présente analyse a permis de mettre en évidence les différents facteurs de mérite à considérer pour un catalyseur moléculaire électrochimique et la mise en œuvre de la voltammétrie cyclique pour les déterminer. Cependant, les réactions électrochimiques d'intérêt pour la transformation de petites molécules (H_2O , CO_2 , N_2 ...) en molécules énergétiquement valorisables (H_2 , CO , CH_3OH , CH_4 , NH_3 ...) sont des processus plus complexes que le mécanisme simple considéré jusqu'à présent. Il est donc nécessaire d'étendre les concepts ci-dessus à des processus multi-électroniques. Dans de nombreux cas, ceux-ci peuvent se ramener à un processus simple moyennant la prise en compte d'un facteur stœchiométrique. Il convient également de noter que la méthodologie développée ici exclut les cas où le catalyseur ne serait pas un couple nernstien. Des adaptations sont bien évidemment possibles pour prendre en considération la lenteur du transfert, mais elles dépassent le cadre de cet article [9].

Processus multi-électroniques

Nous limiterons ici la discussion aux mécanismes impliquant deux électrons et deux réactions chimiques ; il est cependant possible d'étendre le traitement à des situations

Processus hétérolytique ECCE avec le second transfert plus facile que le premier :



Processus homolytique :

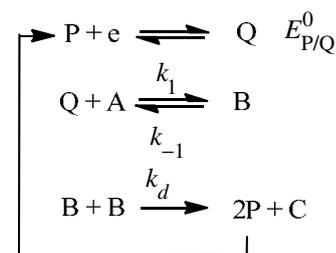


Figure 5 - Schémas mécanistiques pour une réaction à deux électrons.

plus complexes. Le traitement de processus biélectroniques est classique en électrochimie moléculaire car bien souvent un transfert d'électron à une électrode (considérons par ex. une réduction) déclenche une réaction chimique (par ex. une rupture de liaison ou une protonation) conduisant à un produit (par ex. un radical) plus facilement réductible que la molécule de départ. Ce second transfert d'électron aura lieu à l'électrode (mécanisme dit ECE) ou bien en solution (mécanisme dit DISP). La dichotomie ECE/DISP a été très largement étudiée, notamment par voltammétrie cyclique, y compris dans le cadre de processus catalytiques [3].

Différents schémas mécanistiques sont en principe à considérer [5]. Pour plus de clarté, nous limiterons la description à deux mécanismes typiques représentés sur la *figure 5*. Dans chaque cas, A est le substrat, P/Q le couple redox catalyseur, C le produit et Z un co-substrat. Les étapes chimiques ne sont pas nécessairement des étapes élémentaires mais peuvent être une association de plusieurs étapes équivalentes à une étape irréversible.

Pour le mécanisme hétérolytique ECCE, l'expression du voltammogramme, en condition de catalyse canonique, est analogue à l'équation obtenue dans le cas d'un mécanisme simple (vague à plateau de type sigmoïde), mais le courant de plateau et le potentiel standard sont remplacés par des expressions adéquates dépendant des constantes de vitesses des deux étapes chimiques [5]. De même, l'expression du TOF est du type :

$$TOF = \frac{TOF_{max}}{1 + \exp\left[\frac{F}{RT}(E - E_{1/2})\right]}$$

$$\text{avec } TOF_{max} = \frac{k_1 C_A^0 \times k_2 C_Z^0}{k_1 C_A^0 + k_2 C_Z^0} \quad [5].$$

Le tracé de la courbe de Tafel catalytique correspondante nécessite donc désormais la mise en œuvre d'une stratégie pour déterminer k_1 et k_2 (sauf si l'une ou l'autre des constantes est prédominante). Cette stratégie repose essentiellement sur l'analyse de la variation des courants de plateau ou des pieds de vague avec les concentrations de A et Z. Le processus impliquant une dimérisation, du fait de son second ordre, conduit à des expressions singulières du courant et du TOF [5].

Il est remarquable de constater que quel que soit le mécanisme, l'efficacité intrinsèque du catalyseur est mise en évidence, comme dans le cas du mécanisme simple, *via* une courbe de Tafel catalytique bâtie à partir de paramètres qu'il est possible d'extraire d'une étude par voltammétrie cyclique.

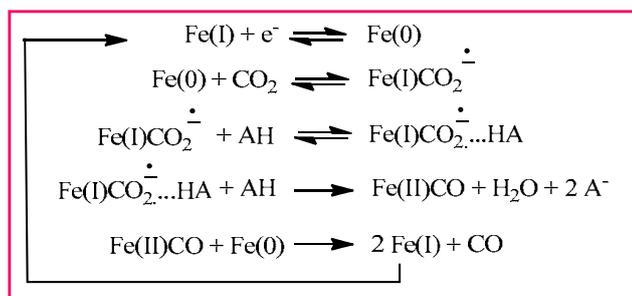


Figure 6 - Mécanisme simplifié de la réduction du CO₂ en CO par Fe(0)TPP.

Applications

Les catalyseurs utilisés actuellement pour effectuer la transformation d'acide en dihydrogène sont à base de métaux nobles et, même si le coût actuel du catalyseur dans les électrolyseurs n'est pas le handicap majeur à leur développement, la recherche de catalyseurs alternatifs peut s'avérer intéressante [10]. Dans ce cadre, de nombreux travaux, à caractères fondamentaux, sont menés pour synthétiser des catalyseurs moléculaires à base de métaux abondants capables de réduire efficacement des acides en dihydrogène. Notons que nombre de ces catalyseurs sont inspirés des sites actifs des hydrogénases [11]. Une comparaison de leur activité est nécessaire et ceci a récemment été proposé sur la base des concepts présentés précédemment pour une série de catalyseurs à base de métaux de transition réduisant des acides de force variable en milieu organique [12]. Il apparaît que le catalyseur le plus performant est un complexe de cobalt de type bis-cobaloxime. Toutefois, cette comparaison ne rend pas compte de la stabilité des différents catalyseurs et il a été montré que les cobaloximes présentent une certaine instabilité en milieu acide [13]. La tétraphénylporphyrine de fer (FeTPP) fait figure d'exception parmi les catalyseurs comparés dans cette étude quant au mécanisme considéré. À vrai dire, il s'agit d'un des rares cas pour lequel le mécanisme ait été établi en détail [14]. Dans le cas des cobaloximes notamment, le mécanisme suivi fait toujours l'objet d'interrogations. La formation du dihydrogène peut en effet résulter de la réaction d'un hydruire intermédiaire avec une seconde molécule d'acide (mécanisme hétérolytique) ou bien de la dimérisation de l'intermédiaire (mécanisme homolytique). Cette compétition dépend bien évidemment de l'hydricité de l'intermédiaire, mais une étude mécanistique détaillée de cette compétition hétérolytique vs. homolytique a montré qu'il ne s'agit pas uniquement d'une propriété intrinsèque du catalyseur, mais que la voie mécanistique suivie résulte d'une compétition contrôlée par les constantes de vitesse intrinsèques et les concentrations en acide et catalyseur [15].

Outre la réduction des protons pour former du dihydrogène, une autre réaction présente un fort intérêt pour le stockage de l'électricité en énergie chimique ; il s'agit de la réduction du CO₂ qui permet d'obtenir de petites molécules à haute valeur énergétique comme le monoxyde de carbone, le formiate, le méthanol ou le méthane [16]. En particulier,

le monoxyde de carbone, en association avec le dihydrogène, permet de former un mélange d'hydrocarbures de synthèse *via* le procédé Fischer-Tropsch. La réduction du CO₂ à une électrode inerte par sphère externe *via* la formation du radical anion CO₂^{•-} est particulièrement difficile [17]. La réaction peut être catalysée par le matériau d'électrode (électrocatalyse) mais la sélectivité est en général médiocre, un mélange de produits étant obtenu [18]. Divers catalyseurs homogènes ont été proposés conduisant à une grande sélectivité vis-à-vis de la production de monoxyde de carbone en solvant aprotique [19]. Parmi ceux-ci, les porphyrines de fer(0) électrogénérées ont été particulièrement étudiées et un mécanisme a été proposé dans le cas de la tétraphénylporphyrine de fer (FeTPP) montrant le rôle important d'acides présents dans le milieu [20]. Le mécanisme a pu être établi grâce à la détermination des ordres réactionnels en CO₂ et en acide ajouté (co-substrat) [21]. Le mécanisme simplifié fait apparaître plusieurs phases (*figure 6*) : la génération de l'espèce catalytique active Fe(0), la fixation du CO₂, la formation d'une liaison hydrogène avec une première molécule d'acide, la rupture de la liaison C-O *via* un transfert d'électron interne concerté avec l'addition d'une seconde molécule d'acide, et enfin la libération de CO *via* une réduction en solution.

Ayant montré que l'étape clé du processus est la rupture de la liaison C-O, rendue possible par un mécanisme de type « push-pull » *via* l'action d'un acide présent en solution, il apparaît pertinent de s'intéresser au rôle possible d'une fonction acide judicieusement positionnée sur le catalyseur lui-même. Les deux catalyseurs, 5,10,15,20-tétrakis(2',6'-diméthoxyphényl)-porphyrine de fer (CAT) et 5,15-bis(2',6'-dihydroxyphényl)-10,20-bis(pentafluorophényl)-porphyrine de fer (FCAT), portant des fonctions phénol, ont donc été étudiés dans cette optique en présence d'un acide externe, le phénol [22]. L'introduction de ces fonctions modifie le mécanisme *via* une stabilisation par liaison hydrogène de l'adduit formé après addition du CO₂ sur le centre métallique. Il en résulte que l'initiation de la catalyse nécessite l'injection d'un électron supplémentaire à un potentiel plus négatif (*figure 7*), conduisant à un mécanisme de type ECCE [23]. Outre son rôle dans la

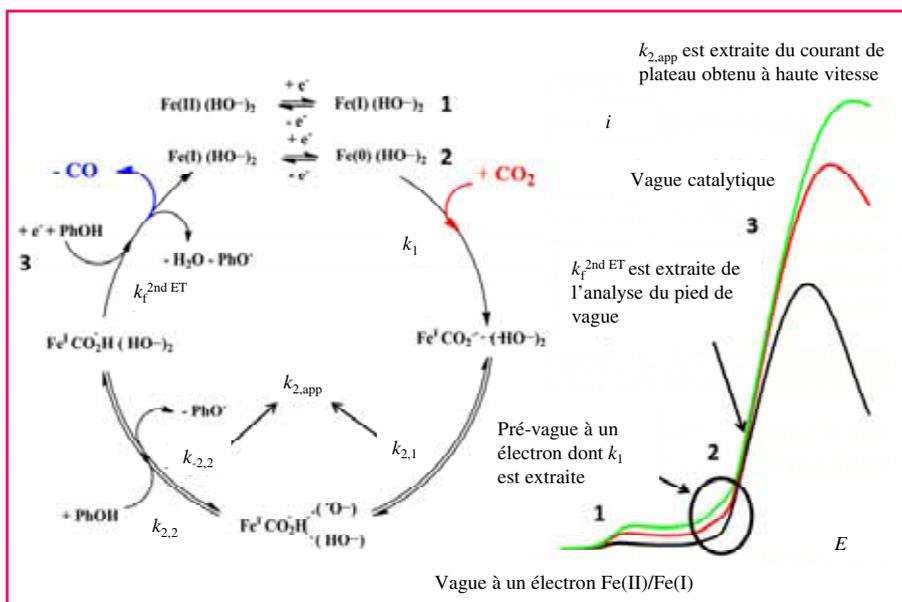


Figure 7 - Cycle catalytique simplifié présentant les différentes constantes de vitesse associées au mécanisme de réduction du CO₂ par CAT et FCAT (symbolisés par Fe (HO)₂) et la façon dont elles sont déterminées. Les voltammogrammes obtenus avec FCAT à différentes vitesses de balayage en présence de CO₂ sont représentés sur la droite de la figure [23].

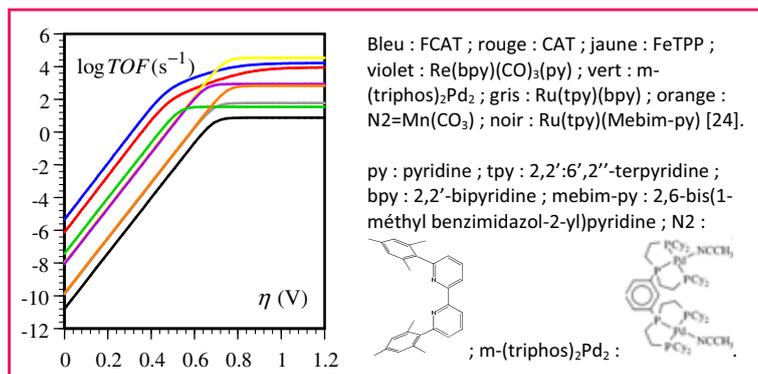


Figure 8 - Courbe catalytique de Tafel pour la comparaison des catalyseurs de la réduction de CO₂ en CO [24].

stabilisation de l'intermédiaire, la fonction acide locale permet que le second transfert d'électron soit concerté avec la rupture de la liaison C-O grâce à une protonation concomitante.

Les mécanismes étant connus, il est alors possible de procéder à une comparaison de ces catalyseurs FeTPP, CAT et FCAT sur la base de l'efficacité catalytique décrite par les courbes de Tafel catalytiques. Ces porphyrines peuvent également être comparées à d'autres catalyseurs moléculaires permettant la réduction de CO₂ en CO en solvant aprotique (figure 8) [24]. On notera toutefois que pour les autres catalyseurs, le mécanisme n'a pas été établi avec précision et donc l'établissement des facteurs de mérite requiert des hypothèses. Il apparaît néanmoins que le catalyseur FCAT, en présence de 3M de phénol, est un bon catalyseur de la réduction du CO₂ en CO. Cette propriété se conjugue avec une excellente sélectivité et une bonne stabilité.

Catalyse électrochimique moléculaire supportée

L'un des buts ultimes de la catalyse électrochimique moléculaire consiste en l'utilisation de catalyseurs moléculaires au sein de dispositifs permettant la conversion d'énergie électrique (éventuellement issue d'une conversion de l'énergie solaire) en énergie chimique et vice-versa. Pour ce faire, il apparaît raisonnable d'envisager une immobilisation du catalyseur sur l'électrode. Ceci peut notamment se faire via l'immobilisation du catalyseur dans une matrice poreuse déposée sur l'électrode ; on parle alors d'électrode modifiée et de catalyse électrochimique moléculaire supportée. L'analyse complète de tels assemblages dépasse le cadre de cet article, aussi nous nous bornerons ici à rappeler les phénomènes physico-chimiques à considérer pour adapter l'analyse présentée plus haut. En plus de la réaction catalytique et de la diffusion du substrat au sein de la solution, il convient désormais de prendre en compte non pas la diffusion du catalyseur puisque celui-ci est désormais immobile, mais le déplacement des électrons au sein du film électrocatalytique. Ce déplacement peut se faire par un processus de transfert d'électron entre molécules de catalyseur (processus dit de « hopping ») ou bien par conduction si le film électrocatalytique est imprégné d'un conducteur ; des phénomènes de percolation peuvent être à considérer entre microdomaines conducteurs. Enfin, la diffusion du substrat au sein du film peut également intervenir. La compétition entre ces différents phénomènes gouverne la réponse cinétique (i.e. le courant catalytique) et il convient de séparer les contributions des différents phénomènes pour d'une part optimiser le film (notamment en ce qui concerne son épaisseur), et d'autre part

dégager les caractéristiques propres à chaque catalyseur afin d'établir une comparaison des performances. Les bases de l'analyse cinétique de tels films ont été développées dans le cadre de la technique stationnaire de l'électrode tournante il y a une trentaine d'années en se limitant au courant de plateau [25] et ont été complétées récemment par l'étude du pied de la vague (ce qui est fort utile lorsque le plateau est difficile à atteindre) [26] et étendues au cas de la voltammétrie cyclique [27].

Conclusion

Les outils de l'électrochimie moléculaire donnent accès à une comparaison raisonnée des performances intrinsèques des catalyseurs permettant l'activation électrochimique de petites molécules, ainsi qu'à la mise à jour des mécanismes mis en jeu. Cette compréhension ouvre la voie à l'élaboration de catalyseurs moléculaires plus performants et à l'optimisation des conditions opératoires, notamment dans le cadre de la mise en œuvre de la catalyse électrochimique moléculaire supportée.

Références

- [1] Lewis N.S., Nocera D.G., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **2006**, *103*, p. 15729.
- [2] Savéant J.-M., *Chem. Rev.*, **2008**, *108*, p. 2348.
- [3] Savéant J.-M., *Elements of Molecular and Biomolecular Electrochemistry*, John Wiley & Sons, **2006**.
- [4] Costentin C., Drouet S., Robert M., Savéant J.-M., *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, *134*, p. 11235.
- [5] Costentin C., Savéant J.-M., *ChemElectroChem*, **2014**, *1*, p. 1226.
- [6] Rountree E.S., McCarthy B.D., Eisenhart T.T., Dempsey J.L., *Inorg. Chem.*, **2014**, *53*, p. 9983.
- [7] Savéant J.-M., Su K.B., *J. Electroanal. Chem.*, **1984**, *171*, p. 341.
- [8] Costentin C., Passard G., Savéant J.-M., *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, *137*, p. 5461.
- [9] Savéant J.-M., Vianello E., *Electrochim. Acta*, **1965**, *10*, p. 905.
- [10] Armaroli N., Balzani V., *ChemSusChem*, **2011**, *4*, p. 21.
- [11] Tard C., Pickett C.J., *Chem. Rev.*, **2009**, *109*, p. 2245.
- [12] Artero V., Savéant J.-M., *Energy Environ. Sci.*, **2014**, *7*, p. 3808.
- [13] Anxolabéhère-Mallart E., Costentin C., Fournier M., Nowak S., Robert M., Savéant J.-M., *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, *134*, p. 6104.
- [14] Bhugun I., Lexa D., Savéant J.-M., *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, p. 3982.
- [15] Costentin C., Dridi H., Savéant J.-M., *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, *136*, p. 13727.
- [16] Ballivet-Tkatchenko D., Toulhoat H., *L'Act. Chim.*, **2013**, *371-372*, p. 23.
- [17] Lamy E., Nadjo L., Savéant J.-M., *J. Electroanal. Chem.*, **1977**, *78*, p. 403.
- [18] Goldberg I.B., McKinney T.M., *Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry*, 2nd ed., P.T. Kissinger, W.E. Heineman (eds), Marcel Dekker, **1996**, p. 901-960.
- [19] Costentin C., Robert M., Savéant J.-M., *Chem. Soc. Rev.*, **2013**, *42*, p. 2423.
- [20] Bhugun I., Lexa D., Savéant J.-M., *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, p. 1769.
- [21] Costentin C., Drouet S., Passard G., Robert M., Savéant J.-M., *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, *135*, p. 9023.
- [22] Costentin C., Drouet S., Robert M., Savéant J.-M., *Science*, **2012**, *338*, p. 90.
- [23] Costentin C., Passard G., Robert M., Savéant J.-M., *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, *136*, p. 11829.
- [24] Costentin C., Passard G., Robert M., Savéant J.-M., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **2014**, *111*, p. 14990.
- [25] Andrieux C.P., Savéant J.-M., *Molecular Design of Electrode Surface*, R.W. Murray (ed), John Wiley & Sons, **1992**, *22*, p. 207.
- [26] Bediako D.K., Costentin C., Jones E.C., Nocera D.G., Savéant J.-M., *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, *135*, p. 10492.
- [27] Costentin C., Savéant J.-M., *J. Phys. Chem. C*, **2015**, *119*, p. 12174.



Cyrille Costentin

est professeur à l'Université Paris Diderot*.

* Université Paris Diderot, Sorbonne Paris Cité, Laboratoire d'Électrochimie moléculaire, UMR Université/CNRS 7591, Bât. Lavoisier, 15 rue Jean de Baïf, F-75205 Paris Cedex 13.
Courriel : cyrille.costentin@univ-paris-diderot.fr

Électrosynthèse d'acides et d'esters boroniques

Sandra Olivero et Elisabet Duñach

Résumé La méthode électrochimique pour la synthèse d'acides et esters boroniques constitue une alternative intéressante à leur synthèse par voie classique. L'électrosynthèse d'acides et esters aryl-, allyl- et benzylboroniques a été mise au point dans une cellule à compartiment unique équipée d'une anode métallique, en absence de catalyseurs et dans des conditions douces.

Mots-clés Acides boroniques, électrosynthèse, borylation.

Abstract **Electrosynthesis of boronic acids and esters**
The electrochemical methodology is an interesting alternative for the synthesis of organoboronic derivatives as compared to the classical syntheses. The electrosynthesis of aryl-, allyl- and benzylboronic acids and esters has been developed using a single compartment cell fitted with a metal anode, without any catalyst, under mild conditions.

Keywords Boronic acids, electrosynthesis, borylation.

Les dérivés boroniques constituent des intermédiaires de synthèse fortement prisés pour leurs larges applications dans l'industrie pharmaceutique et agrochimique, la chimie fine, les polymères et la chimie des matériaux [1]. Les acides et esters boroniques représentent également une classe importante de composés organiques, notamment dans la chimie des sucres et en chimie bioorganique. Ainsi, des dérivés boroniques présentant des propriétés anticancéreuses comme le Velcade[®] se sont montrés actifs dans le traitement du myélome (*figure 1*).

Toutefois, les acides et esters boroniques sont principalement utilisés en tant qu'intermédiaires réactionnels dans des réactions de couplage. Les réactions de couplage de type Suzuki avec création de liaisons carbone-carbone revêtent une importance capitale, permettant la conception et l'élaboration de composés biaryliques non symétriques [2]. Les réactions de couplage ont été récompensées en 2010 par l'attribution du prix Nobel de chimie à trois chercheurs pionniers dans le domaine : R. Heck, E. Negishi et A. Suzuki.

De nombreuses applications ont été développées ; citons par exemple le Valsartan[®], antihypertenseur (Novartis), le Boscalid[®], fongicide (BASF), ou encore la (+)-dragmacidine F, utilisée dans le traitement du sida et de l'herpès.

Voie électrochimique de préparation d'acides et esters boroniques

L'une des problématiques liées au couplage de Suzuki réside dans l'accès aux acides ou esters organoboroniques de départ. Les dérivés arylboroniques sont généralement obtenus à partir d'une réaction de type Grignard (ou organolithien) avec un halogénure aromatique en présence d'un trialkylboronate $[B(OR)_3]$ [3]. Toutefois, divers inconvénients sont liés à ces synthèses : la préparation du réactif de Grignard est industriellement peu fiable et requiert généralement des dérivés bromés et des solvants anhydres ; la réaction de borylation doit s'effectuer à $-78\text{ }^\circ\text{C}$ car à des températures plus élevées, des sous-produits de type acides boroniques

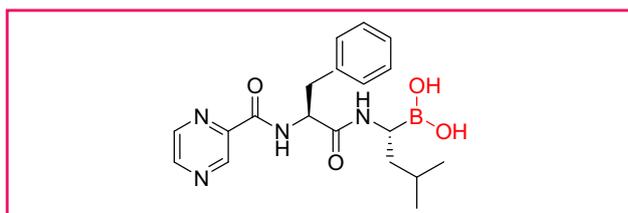


Figure 1 - Le Velcade[®], un anticancérigène (myélome).

(R_2BOH) apparaissent [4]. La voie électrochimique se présente comme une alternative intéressante aux voies classiques, par la possibilité de réduction cathodique directe des dérivés halogénés en présence d'un agent boratant, utilisé comme électrophile.

Électrosynthèse d'acides et esters arylboroniques

Les conditions du couplage électrochimique entre un halogénure d'aryle et un trialkylboronate tel que $B(OMe)_3$ ou $B(OiPr)_3$ ont été mises au point [5] (*figure 2*). Les électrosyntheses se déroulent en mode galvanostatique (intensité constante) dans le DMF ou le THF à température ambiante, dans des cellules à compartiment unique munies d'une anode en magnésium ou en aluminium – voir les réactions aux électrodes *figure 2*.

Avec des trialkylboronates, on obtient des rendements en acides arylboroniques de l'ordre de 40-70 %, avec un taux important de déshalogénéation réductive (ArH). De meilleurs rendements sont obtenus en utilisant le pinacolborane comme agent de borylation [6] (*figure 3*). Dans ce cas, des esters arylboroniques sont obtenus avec des rendements de 80-95 %.

Parmi les avantages de la méthode électrochimique, on peut citer le fait que la borylation ait lieu en une seule étape, à température ambiante et sans nécessité de préparation préalable du réactif de Grignard. D'autre part, l'électrosynthèse

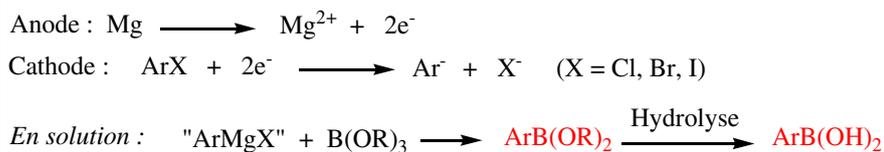


Figure 2 - Électrosynthèse d'acides arylboroniques : réactions aux électrodes.

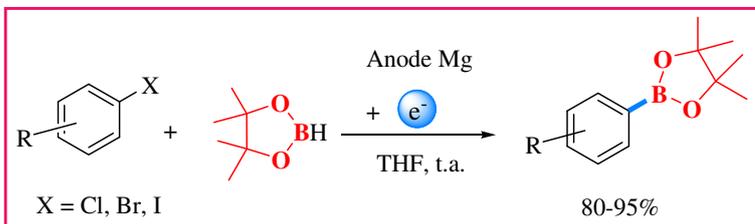


Figure 3 - Électrosynthèse d'esters arylboroniques (t.a. : température ambiante).

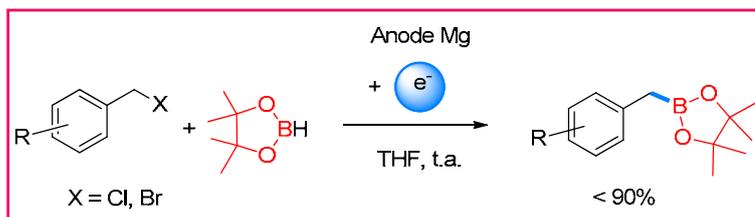


Figure 4 - Électrosynthèse de dérivés benzylboroniques (t.a. : température ambiante).

présente l'avantage additionnel de permettre l'emploi de dérivés chlorés comme halogénures de départ. La présence de substituants en position *ortho* de l'halogène n'inhibe pas la borylation. La borylation de dérivés aromatiques polyhalogénés a également été examinée, donnant accès à des dérivés boroniques possédant encore des halogènes, pour d'éventuels couplages successifs [7].

Une nouvelle procédure de borylation basée sur l'effet coopératif d'une catalyse par un système Fe/Cu a récemment été mise au point [8].

Électrosynthèse d'acides et esters allylboroniques

Les dérivés allylboroniques constituent des intermédiaires de synthèse intéressants, entre autres, pour la formation stéréo- et énantiosélective d'alcools homoallyliques avec des dérivés carbonylés [9]. La méthode d'électrosynthèse a été étendue à la borylation de dérivés halogénés allyliques avec du pinacolborane [10]. Les esters pinacol allylboroniques sont obtenus avec des rendements de 60-80 %.

Électrosynthèse d'acides et esters benzylboroniques

La fonctionnalisation de dérivés halogénés benzyliques par l'intermédiaire de réactifs de Grignard ou par des lithiens reste difficile, à cause de leur rapide dimérisation par la réaction de Würtz. La méthode d'électrosynthèse offre une alternative intéressante pour la préparation d'acides benzylboroniques. L'électroréduction de divers halogénures benzyliques chlorés ou bromés en présence de pinacolborane donne accès aux acides et esters benzylboroniques avec de bons rendements, dans un processus en une seule étape à température ambiante [11] (figure 4).

Dans le cas de composés dihalogénés, une bonne chemosélectivité a été observée. Ainsi, lors de la borylation réductive du 4-bromo-méthyl-4-bromobenzène, par exemple, seule la liaison benzylique $\text{ArCH}_2\text{-X}$ a été fonctionnalisée, sans que la liaison Ar-Br ($\text{R} = p\text{-Br}$, figure 4) ne soit affectée. Suite aux résultats électrochimiques, une nouvelle voie de couplage réductif ayant lieu de manière catalytique (10 % molaire de Mg) a été décrite [12].

Conclusion

L'électrosynthèse de dérivés aryl-, allyl- et benzylboroniques a été développée et constitue une voie d'accès alternative aux dérivés boroniques à partir des halogénures correspondants et de pinacolborane. Avec l'emploi de pinacolborane, les rendements en esters pinacol allylboroniques et arylboroniques obtenus par voie électrochimique sont comparables, voire supérieurs à ceux obtenus soit par voie conventionnelle *via* des réactifs de Grignard, soit par des couplages à l'aide de complexes du Pd. L'électrosynthèse évite l'emploi de métaux nobles et de basses températures et permet l'utilisation de dérivés chlorés comme substrats de départ.

Références

- [1] Hall D.G., *Boronic acids*, Wiley-VCH, 2006.
- [2] Suzuki A., *J. Organomet. Chem.*, **1999**, 576, p. 147.
- [3] Gerbino D.C., Mandolesi S.D., Schmalz H.-G., Podestà J.C., *Eur. J. Org. Chem.*, **2009**, 23, p. 3964.
- [4] Haag B.A., Sämman C., Jana A., Knochel P., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, 50, p. 7290.
- [5] Laza C., Duñach E., Serein-Spirau F., Moreau J.J.E., Vellutini L., *New J. Chem.*, **2002**, 26, p. 373.
- [6] Laza C., Duñach E., *Adv. Synth. Catal.*, **2003**, 345, p. 580.
- [7] Laza C., Pintaric C., Olivero S., Duñach E., *Electrochim. Acta*, **2005**, 50, p. 4897.
- [8] Labre F., Gimbert Y., Bannwarth P., Olivero S., Duñach E., Chavant P.Y., *Org. Lett.*, **2014**, 16, p. 2366.
- [9] Wada R., Shibuguchi T., Makino S., Oisaki K., Kanai M., Shibasaki M., *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, p. 7687.
- [10] Godeau J., Pintaric C., Olivero S., Duñach E., *Electrochim. Acta*, **2009**, 54, p. 5116.
- [11] Pintaric C., Laza C., Olivero S., Duñach E., *Tetrahedron Lett.*, **2004**, 45, p. 8031.
- [12] a) Duñach E., Olivero S., Pintaric C., WO 2010055245, **2010** ; b) Pintaric C., Olivero S., Gimbert Y., Chavant P.Y., Duñach E., *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, 132, p. 11825.



S. Olivero

Sandra Olivero est maître de conférences, et Elisabet Duñach, directrice de recherche au CNRS, à l'Institut de Chimie de Nice (UMR 7272)*.



E. Duñach

* Institut de Chimie de Nice, UMR 7272 Université Nice Sophia Antipolis/CNRS, Parc Valrose, F-06108 Nice Cedex 2.
Courriels : Sandra.Olivero@unice.fr ; dunach@unice.fr

Une voie simple et originale d'obtention d'oligoporphyrines par électrosynthèse

Laurent Ruhlmann

Résumé Cet article présente une méthode électrochimique simple permettant l'électrosynthèse d'oligomères de porphyrines. La réaction est basée sur la substitution nucléophile de bases de Lewis sur des radicaux monocations porphyrines obtenus par électro-oxydation.

Mots-clés Porphyrines, pyridinium, viologène, électrosynthèse, substitutions nucléophiles.

Abstract **A simple and original way for the electro-synthesis of oligoporphyrins**

This article presents an easy electrochemical approach allowing the synthesis of oligomers of porphyrins. The reaction is based on the nucleophilic substitution of Lewis bases onto porphyrin radical monocations obtained by electro-oxidation.

Keywords Porphyrins, pyridiniums, viologen, electro-synthesis, nucleophilic substitutions.

Substitutions nucléophiles sur porphyrines mono-oxydées

La première oxydation du macrocycle porphyrinique conduit à la formation d'un radical cation, c'est-à-dire à l'obtention d'une espèce électrophile réactive pouvant conduire à une substitution nucléophile au niveau des atomes de carbone « libres » et substituables du macrocycle (c'est-à-dire un atome de carbone qui ne porte qu'un atome d'hydrogène) (*figure 1*).

L'électrosynthèse est réalisée par électrolyse au potentiel de première oxydation d'une solution de porphyrine (notée Porph) en présence d'un nucléophile (noté Nu). Un nombre de deux électrons par porphyrine est échangé, conduisant à l'équation globale suivante [1] :



Le mécanisme mis en jeu [1-3] dans le cas d'une substitution en position *méso* se déroule en quatre étapes : deux étapes électrochimiques (étapes E) et deux étapes chimiques (étapes C) (mécanisme dit de type ECEC, *figure 1*).

En plus de meilleurs rendements, l'avantage de la voie de synthèse électrochimique est la possibilité d'un contrôle précis des substitutions avec le potentiel appliqué. L'emploi de porphyrine portant un ou plusieurs groupement(s) pyridine(s) permet dans ce cas l'électrosynthèse de dimère, trimère, tétramère et pentamère de porphyrine avec de bons rendements (*figures 1 et 2*) [4-6].

L'utilisation de base de Lewis possédant deux sites nucléophiles, telle que la 4,4'-bipyridine ou les diphosphanes, a également permis d'électrosynthétiser des dimères et oligomères de porphyrines, séparés par des espaceurs de type viologènes ou diphosphonium [7-9].

Propriétés électrochimiques des espaceurs pyridinium, viologène

Dans le cadre de la formation de dimère de porphyrine *via* l'emploi d'une porphyrine présentant un groupement pyridyle

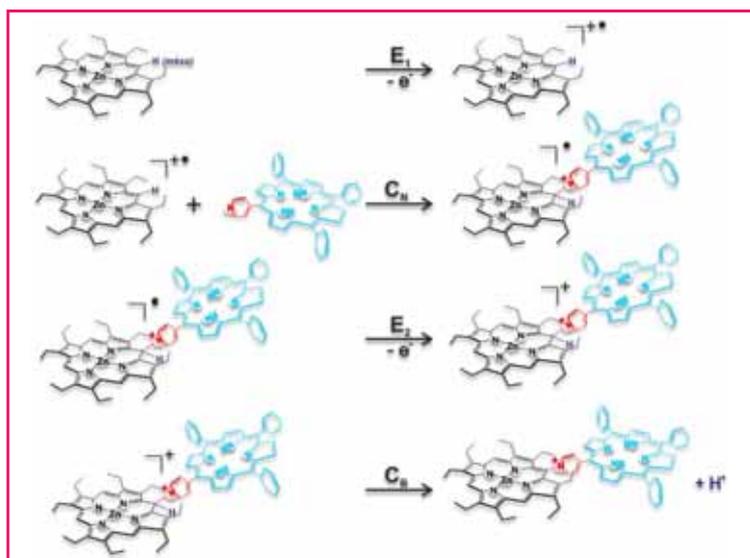


Figure 1 - Mécanisme de type $EC_N EC_B$ de substitution en position *méso* de la β -octaéthylporphyrine de zinc par la 5,10,15-tritolyl-20-(4-pyridyl)porphyrine.

pendant, il est aussi possible de jouer avec la position de l'atome d'azote pour la formation de dimères linéaires ou couvés obtenus avec des rendements de 87 et 85 % respectivement (*figure 3*) [5]. La réduction de l'espaceur pyridinium du dimère linéaire est monoélectronique et réversible et est plus facile (azote en position *para*, position 4). Par contre, dans le cas du dimère couvé, la réduction de l'espaceur pyridinium est plus difficile et présente un processus beaucoup moins réversible. On peut expliquer ce comportement par une délocalisation du radical formé lors de la réduction de py^+ pour le dimère linéaire sur le macrocycle porphyrine.

Dans le cas du dimère couvé, le radical ne peut plus se délocaliser sur le macrocycle. De plus, la position 6 (*figure 3*) n'est pas protégée et peut conduire à des couplages radicalaires expliquant un potentiel de réduction plus cathodique et la faible réversibilité.

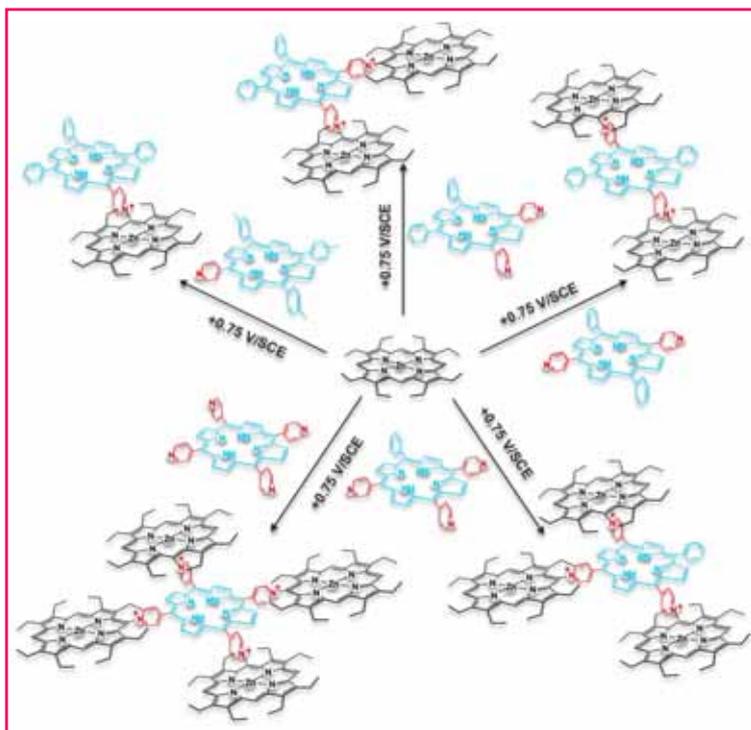


Figure 2 - Électrosynthèse d'un dimère, de trimères, d'un tétramère ou d'un pentamère de porphyrines.

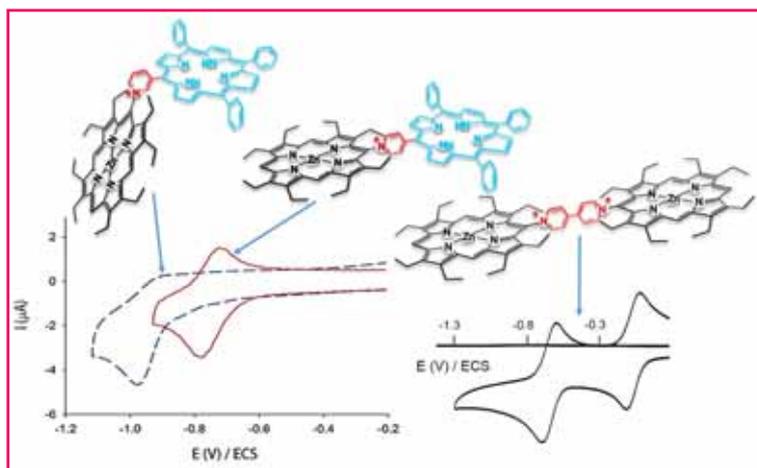


Figure 3 - A) Voltampérométrie cyclique de la réduction de l'espaceur pyridinium des dimères $H_2P-Py^+-ZnOEP$ au premier potentiel d'oxydation. B) Comportement électrochimique de l'espaceur viologène du dimère $ZnOEP-V^{2+}-ZnOEP$.

Dans le cas de dimère obtenu par électro-oxydation de la β -octaéthylporphyrine de zinc ($ZnOEP$) en présence de la 4,4'-bipyridine ($ZnOEP-V^{2+}-ZnOEP$), deux réductions mono-électroniques et réversibles successives, comportement redox habituel des viologènes, sont observées (figure 3) [1].

Conclusion

Nous avons mis au point une technique électrochimique simple et originale permettant d'obtenir des systèmes macromoléculaires complexes à base de macrocycles porphyriniques. Cette méthode est basée sur la possibilité d'effectuer des substitutions nucléophiles de bases de Lewis sur des radicaux cations de porphyrines, ces derniers pouvant être électrogénérés par oxydation électrochimique à partir de la porphyrine neutre initiale. Cette méthode électrochimique de couplage de porphyrines a ensuite pu être étendue à la formation de polymères de porphyrines pour des utilisations en photocatalyse (réduction d'ions métalliques) ou la génération de photocourant.

Références

- [1] Giraudeau A., Ruhlmann L., El Kahef L., Gross M., Electrosynthesis and characterization of symmetrical and unsymmetrical linear porphyrin dimers and their precursor monomers, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, p. 2969.
- [2] Schaming D., Ruhlmann L., Electrosynthesis processes based on oxidative couplings of porphyrins for the formation of supramolecular assemblies, *Handbook of Porphyrin Science*, vol. 35, K.M. Kadish, K.M. Smith, R. Guilard (eds), World Scientific, **2014**.
- [3] Giraudeau A., Lobstein S., Ruhlmann L., Melamed D., Barkigia K.M., Fajer J., Electrosynthesis, electrochemistry, and crystal structure of the tetracationic Zn -*meso*-tetrapyrroliumyl- β -octaethylporphyrin, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **2001**, *5*, p. 793.
- [4] Ruhlmann L., Lobstein S., Gross M., Giraudeau A., An electrochemical path toward pentaporphyrins, *J. Org. Chem.*, **1999**, *64*, p. 1352.
- [5] Schaming D., Marggi-Poullain S., Ahmed I., Farha R., Goldmann M., Gisselbrecht J.-P., Ruhlmann L., Electrosynthesis and electrochemical properties of porphyrin dimers with pyridinium as bridging spacer, *New J. Chem.*, **2011**, *35*, p. 2534.
- [6] Ruhlmann L., Xia Y., Thouvenot R., Ruhlmann L., An original electrochemical pathway for the synthesis of porphyrin oligomers, *Chem. Eur. J.*, **2013**, *19*, p. 1712.
- [7] Ruhlmann L., Giraudeau A., One-pot electrochemical generation of a porphyrin dimer with a bis(diphenylphosphonium)acetylene bridge, *Chem. Comm.*, **1996**, p. 2007.
- [8] Ruhlmann L., Giraudeau A., A first series of dimeric porphyrins electrochemically linked with diphosphonium bridges, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2001**, *3*, p. 659.
- [9] Ruhlmann L., Gross M., Giraudeau A., Bisporphyrins with bischlorin features obtained by direct anodic coupling of porphyrins, *Chem. Eur. J.*, **2003**, *9*, p. 5085.



Laurent Ruhlmann

est professeur à l'Institut de Chimie de Strasbourg*.

* Laboratoire d'Électrochimie et de Chimie-Physique du Corps Solide, UMR 7177 CNRS/ Université de Strasbourg, 4 rue Blaise Pascal, F-67081 Strasbourg.
Courriel : lruhlmann@unistra.fr



Activation électrochimique de molécules chloro-difluoroacétylées et réaction tandem pour la synthèse de composés *gem*-difluorométhylés

Maurice Médebielle

Résumé Quelques exemples choisis dans le domaine de l'électrosynthèse organique mettent en évidence l'efficacité des processus électrochimiques pour former des liaisons C-C *via* une chimie radicalaire tandem permettant d'accéder facilement à des structures *gem*-difluorométhylées.

Mots-clés Fluor, cyclisation radicalaire, cétones, hétérocycles, énamines.

Abstract **Electrochemical activation of chloro-difluoroacetylated molecules and tandem reactions towards the synthesis of *gem*-difluoromethylated derivatives**

Selected examples in the field of electro-organic synthesis demonstrate the efficacy of electrochemical processes to induce C-C radical couplings, notably with the development of radical tandem processes, with the aim to easily produce *gem*-difluoromethylated structures.

Keywords Fluorine, radical cyclisation, ketones, heterocycles, enamines.

La recherche de méthodes efficaces d'introduction de motifs fluorés en séries aromatique, hétérocyclique mais aussi pour le développement de nouveaux intermédiaires importants en chimie fine, reste un domaine d'activité soutenu, notamment dans le domaine agrochimique, pour le développement de composés biologiquement actifs et de sondes en imagerie médicale, mais aussi dans le domaine des matériaux innovants [1]. En série fluorée, une grande majorité des études électrochimiques concernent la fluoration électrochimique sélective de composés organiques en solvants organiques ou liquides ioniques [2], alors que l'accès à des structures cycliques et hétérocycliques plus complexes incorporant un motif *gem*-difluorométhylé est plus anecdotique [3]. Nous présentons dans cet article quelques exemples choisis de notre laboratoire, permettant de mettre en évidence l'efficacité des processus électrochimiques pour former des liaisons C-C en développant une chimie radicalaire et qui permet d'accéder rapidement à des structures *gem*-difluorométhylées plus ou moins complexes.

L'étude électrochimique en solvant organique aprotique (DMF, CH₃CN) d'une série de cétones chloro-difluorométhylées en séries aromatique, hétérocyclique et acyclique, a été effectuée par voltamétrie cyclique afin de pouvoir déclencher une chimie radicalaire à partir de précurseurs comportant le motif -COCF₂Cl [4-10]. La voltamétrie cyclique de la cétone **1** dérivée de la N,N-diméthyle naphthylamine est représentative du comportement de ces substrats (*figure 1*) ; **1** est réduit en deux étapes de réduction irréversible dans le DMF à des potentiels respectifs de - 1,16 et - 1,51 V. La première vague de réduction est bi-électronique et conduit à la formation du produit de réduction **2**, qui est alors réduit au potentiel plus cathodique de - 1,51 V, par comparaison avec un échantillon authentique [7]. La formation du produit **2** montre qu'il est donc possible de rompre la liaison C-Cl à des potentiels peu cathodiques ; ce dernier doit provenir de la formation initiale du radical α,α -difluoroacétyle électrophile qui est très facilement réduit à la surface de l'électrode pour former l'énoate correspondant, conduisant ensuite après protonation (eau

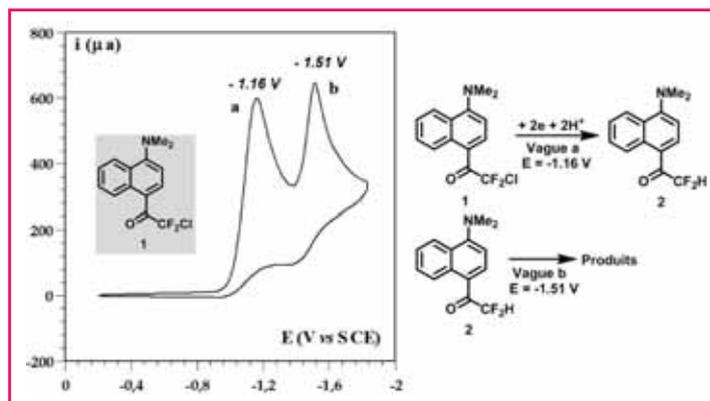


Figure 1 - Voltamétrie cyclique de la cétone **1** dans le DMF + 0,1M NEt₄BF₄. C = 3,13 mM ; vitesse de balayage : 0,2 V/s ; T = 22 °C ; électrode de carbone vitreux.

résiduelle du solvant) au produit d'hydrogénolyse, selon un mécanisme ECE [11].

Une électrolyse à potentiel contrôlé de - 1,25 V dans le DMF + 0,1 M NEt₄BF₄ contenant un excès de **3** (10 équivalents) conduit après 2F/mole (anode et cathode en feutre de carbone, cellule divisée) au seul produit de réduction **2** avec un rendement proche de 60 % (RMN ¹⁹F). La réduction du radical α,α -difluoroacétyle est donc la réaction prédominante. L'utilisation d'un médiateur redox [11] afin de travailler dans des conditions moins réductrices a donc été envisagée afin de pouvoir engager le radical α,α -difluoroacétyle dans une réaction d'addition radicalaire sur l'oléfine **3**. Nous avons choisi le nitrobenzène ($E^\circ = - 1,10\text{ V}$) à raison de 25 mole % pour la réduction de la cétone **1**. Dans ces conditions, à un potentiel de réduction de - 1,25 V sur cathode de feutre de carbone (cellule divisée) et en présence d'un excès de **3**, le suivi de l'électrolyse par RMN ¹⁹F, CCM et HPLC permet d'observer la formation d'un nouveau produit identifié comme

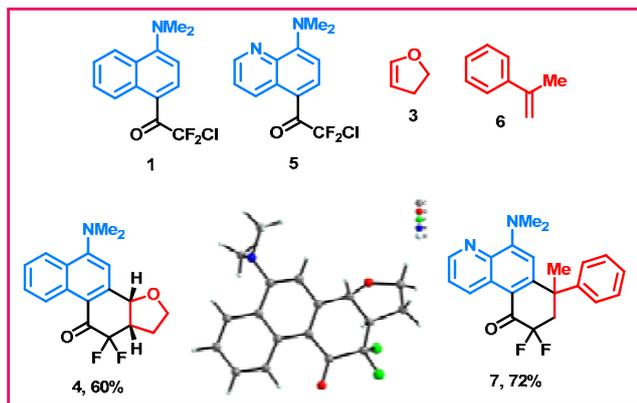


Figure 2 - Cyclisation radicalaire tandem par activation électrochimique de cétones aromatiques et hétérocycliques chloro-difluoro-acétylés : exemples représentatifs.

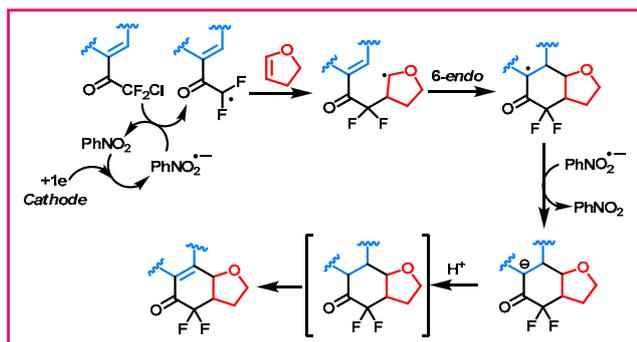


Figure 3 - Mécanisme proposé pour la formation des produits de cyclisation.

étant le produit de cyclisation **4**, avec un rendement isolé de 60 % (figure 2) ; la conversion totale de **1** en **4** nécessite environ 2,1-2,2F/mole de substrat de départ.

La généralisation de cette cyclisation radicalaire tandem à d'autres oléfines et d'autres substrats permet de démontrer que la méthode est utile pour accéder en une seule étape à des α,α -difluorocétone cycliques originales (figure 2 pour deux exemples choisis), en précisant qu'aucun des rendements obtenus n'est optimisé. Dans toutes ces réactions, **2** est le sous-produit majoritaire. Le mécanisme de formation de ces produits cyclisés peut être expliqué par une addition du radical α,α -difluoroacétyle sur l'oléfine suivie d'une cyclisation 6-endo pour générer un radical stabilisé qui doit être réduit par le radical-anion du catalyseur (le nitrobenzène) pour conduire après protonation de l'énolate au produit de ré-aromatation (force motrice) (figure 3). Une limitation certaine à ce procédé est la nécessité d'utiliser une cellule à compartiments séparés afin d'éviter l'oxydation des substrats, des oléfines et des produits de cyclisation. Cependant, il faut remarquer que nous pouvons préparer en un seul pot, avec des temps d'électrolyses courts (1 à 3 h), des quantités appréciables (50 à 500 mg) de composés présentant un intérêt certain pour des développements en chimie thérapeutique du fait de la présence du motif α,α -difluoroacétyle, notamment pour le développement de nombreux inhibiteurs d'enzymes (protéase, estérase) [3].

La possibilité d'aménagements fonctionnels de ces produits de cyclisation est également un atout non négligeable. L'utilisation d'une anode soluble [12] permettant de travailler dans une cellule non divisée sans séparateur est une option attrayante pour améliorer le procédé d'électrosynthèse et nous y travaillons. Nous avons aussi récemment démontré qu'il était possible de préparer le composé **4** par catalyse photoredox [13], avec cependant un rendement isolé inférieur à celui obtenu par électrochimie.

Ces premiers résultats encourageants en séries aromatique et hétérocyclique ont pu être étendus récemment à des énamino-

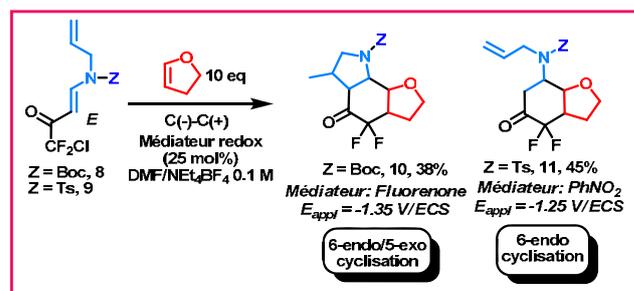


Figure 4 - Cyclisation radicalaire tandem d'énaminones chloro-difluorométhylées.

nes chloro-difluorométhylées [8-10], qui sont faciles d'accès et facilement modulables. La même énamino-ène présentant un groupement protecteur de l'azote différent (Boc, **8** et Tosyle, **9**) conduit à deux produits de cyclisation différents : **10** résultant d'une cyclisation radicalaire tandem 6-endo/5-exo et **11** résultant d'une cyclisation 6-endo (figure 4). Les rendements sont encore modestes mais le procédé est intéressant car il permettrait, suivant le groupement protecteur installé sur l'azote, d'orienter la réaction soit vers un bicyclic soit vers un tricyclic. Nombre de ce type de structures cycliques (non fluorées) sont retrouvées dans des produits naturels, montrant ainsi l'intérêt notable de ce procédé électrochimique.

L'électrochimie organique est un outil de choix pour la synthèse de molécules fluorées à haute valeur ajoutée. Les quelques résultats présentés dans cet article sont des exemples probants que la synthèse électrochimique peut être utile pour produire rapidement et en quantité suffisante des molécules assez complexes pour des évaluations biologiques futures. L'optimisation des réactions présentées ici ainsi que l'étendue et la limite des approches sont en cours dans notre laboratoire. Nous avons également démontré que la catalyse photoredox pouvait reproduire une réaction électrochimique, avec cependant une efficacité moindre.

Références

- [1] *Modern Fluoroorganic Chemistry: Synthesis, Reactivity, Applications*, P. Kirsch (ed.), 2nd ed., Wiley VCH, 2013.
- [2] Fuchigami T., Inagi S., *Chem. Commun.*, **2011**, 47, p. 10211.
- [3] a) Noel M., Suryanarayan V., *J. Applied. Electrochem.*, **2004**, 34, p. 357 ; b) Tozer M.J., Herpin T.F., *Tetrahedron*, **2006**, 52, p. 8619.
- [4] Médebielle M., *Tetrahedron Lett.*, **1995**, 36, p. 2071.
- [5] Médebielle M., *Tetrahedron Lett.*, **1996**, 37, p. 5119.
- [6] Hapiot P., Médebielle M., *J. Fluorine Chem.*, **2001**, 107, p. 285.
- [7] Dolbier W.R. Jr, Ait-Mohand S., Médebielle M., *Tetrahedron Lett.*, **2001**, 42, p. 4811.
- [8] Médebielle M., Onomura O., Keirouz R., Okada E., Yano H., Terauchi T., *Synthesis*, **2002**, p. 2601.
- [9] Médebielle M., Hohn S., Okada E., Myoken H., Shibata D., *Tetrahedron Lett.*, **2005**, 46, p. 7817.
- [10] Fenain F., Médebielle M., Rocher M., Onomura O., Okada E., Shibata D., *J. Fluorine Chem.*, **2007**, 128, p. 1286.
- [11] Savéant J.-M., *Elements of molecular and biomolecular electrochemistry. An electrochemical approach to electron transfer chemistry*, Wiley-Interscience, **2006**.
- [12] Chaussard J., Folest J.-C., Nedelec J.-Y., Perichon J., Sibille S., Troupel M., *Synthesis*, **1990**, p. 369.
- [13] Prier C.K., Rankic D.A., MacMillan D.W.C., *Chem. Rev.*, **2013**, 113, p. 5322.



Maurice Médebielle

est directeur de recherche au CNRS à l'Université Claude Bernard Lyon 1*.

* Université de Lyon - Université Claude Bernard Lyon 1, ICBMS UMR 5246, 43 bd du 11 Novembre 1918, F-69622 Villeurbanne Cedex.
Courriel : maurice.medebielle@univ-lyon1.fr

Électrochimie analytique : potentiels et limitations

Jean-Michel Kauffmann

- Résumé** Toutes les techniques d'analyse connaissent depuis ces dix dernières années des progrès particulièrement marqués et l'électrochimie analytique n'est pas en reste. Le caractère particulier des phénomènes à l'interface électrode-solution et la diversité des approches électrochimiques autorisent un vaste champ d'applications. Les méthodes potentiométriques, conductimétriques, voltampérométriques et ampérométriques sont brièvement abordées dans cet article avec un œil critique du point de vue des performances des outils analytiques développés et des domaines d'applications.
- Mots-clés** **Électrochimie analytique, capteurs.**
- Abstract** **Analytical electrochemistry: potentials and limitations**
Analytical techniques are all facing major progress these last ten years and electroanalysis is also involved in this trend. The unique characteristics of the phenomenon occurring at the electrode-solution interface along with the variety of electrochemical methods allow for a broad spectrum of applications. Potentiometric, conductimetric, voltamperometric and amperometric methods are briefly reviewed with a critical view in terms of performances of the developed instrumentation and of application domains.
- Keywords** **Electroanalytical chemistry, sensors.**

L'éventail de l'instrumentation en analyse chimique s'étoffe d'année en année. Les techniques reposent sur des fondements théoriques distincts, ce qui implique une bonne formation théorique et pratique en sciences analytiques afin de pouvoir effectuer le bon choix pour l'application envisagée. Les méthodes d'analyse exploitant l'interaction onde électromagnétique-matière au niveau moléculaire ou au niveau atomique ont considérablement progressé sur le plan technologique au cours de ces quinze dernières années. L'apport de l'informatique n'est pas étranger à ce constat. Aujourd'hui, le tracé spectral et ses perturbations, aussi faibles soient-elles, peuvent être étudiés de manière fine et l'interprétation des données est facilitée moyennant la mise en œuvre d'une approche chimiométrique exploitant des outils mathématiques et statistiques adaptés. La spectrométrie de masse occupe une place grandissante et incontournable dans la panoplie des outils de mesure en chimie analytique. Couplée ou non aux techniques de séparation en phase gazeuse ou liquide, elle connaît un succès considérable pour des applications dans des domaines aussi variés que la microbiologie, la biologie médicale, l'agroalimentaire et la chimie environnementale. La technique d'analyse par résonance magnétique nucléaire (RMN) est également en plein essor. Elle trouve actuellement des applications intéressantes, couplée ou non à la chromatographie liquide, pour l'analyse du profil métabolique d'échantillons biologiques.

Dans ce foisonnement d'appareillages performants, il convient bien évidemment de citer l'électrochimie analytique qui bénéficie aussi des progrès technologiques et qui occupe une place universelle dans l'arsenal instrumental. Quel laboratoire, quel procédé industriel n'effectuent pas une mesure de pH, de pO_2 ou de conductivité. La mise en œuvre d'une méthode électroanalytique est un choix raisonné. Celui-ci doit reposer sur le constat que l'appareillage sélectionné autorise des mesures

performantes et éventuellement difficiles voire impossibles à réaliser au moyen des méthodologies analytiques précédemment énumérées. À cela peut s'ajouter un aspect de contrainte budgétaire selon les circonstances locales.

Potentiométrie

Les mesures électrochimiques à courant « nul » ont véritablement connu leur essor, il y a plus de 70 ans, grâce au développement de l'électrode indicatrice de verre sélective au proton. Actuellement, mis à part quelques succès rencontrés au moyen des transistors à effet de champ sensibles aux ions (Sentron, Pays-Bas⁽¹⁾), les performances de l'électrode de verre sont toujours inégales en termes de sélectivité, sensibilité et stabilité. D'autres électrodes sélectives aux ions (ISE) ont été développées et sont commercialement disponibles, dont les plus populaires sont les électrodes sélectives aux ions fluorure, potassium, magnésium et calcium.

Les recherches actuelles s'orientent vers la production d'électrodes miniaturisées à contact solide qui exploitent les propriétés intéressantes des nanoparticules (or, platine, graphène...) comme sous-couche conductrice [1]. Une autre tendance consiste à utiliser un ensemble de différentes ISE. Le concept de langue électronique utilise un réseau d'ISE avec un dispositif intégré dont les signaux non spécifiques sont convertis, par une approche chimiométrique, en un signal exploitable spécifique d'un analyte ou d'un ensemble d'analytes dans un milieu complexe [2]. À titre d'exemple, un ensemble de 21 ISE différentes a permis de différencier un panel de plusieurs échantillons de bière [3]. Les ISE fournissent des informations uniques quant à l'activité des ions en solutions, les mesures ne sont pas affectées par la turbidité de l'échantillon, ni par la lumière environnante. Elles autorisent des mesures directes sans traitement de l'échantillon

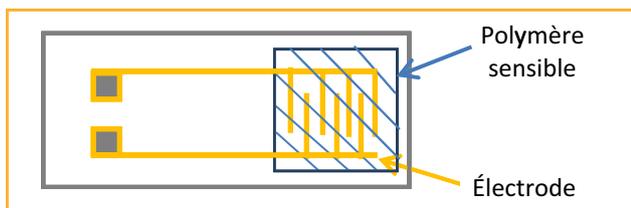


Figure 1 - Schéma type d'une sonde électrochimique avec deux électrodes inter-digitées couvertes d'un film de polymère sensible (rectangle hachuré).

(sans réactifs), en ligne (par exemple dans des bioréacteurs, lors de tests de dissolution etc.), dans des microenvironnements (culture cellulaire [4]) ou de manière décentralisée en analyse biomédicale avec des appareils portables (i-STAT®, Abbott, E.-U.). Moyennant une bonne maîtrise des paramètres qui peuvent affecter les résultats (stabilité de l'électrode de référence, vieillissement de la membrane sélective), les ISE permettent de réaliser des mesures avec une très bonne fiabilité. La littérature scientifique foisonne de publications en rapport avec le développement d'électrodes sélectives pour la détermination de composés organiques d'intérêt pharmacologique. Ces électrodes possèdent quasi toutes une membrane sélective en PVC plastifié renfermant une paire ionique formée entre la substance médicamenteuse considérée et un contre-ion inorganique (phosphotungstate, tétraphénylborate...), certaines renferment uniquement un composé macrocyclique [5]. De nombreuses ISE ont été décrites pour des mesures directes de principes actifs en solution ou de manière plus originale, pour une détection potentiométrique couplée à la chromatographie liquide ou l'électrophorèse capillaire [6]. Le développement commercial de ces électrodes se heurte à des problèmes de robustesse de la membrane sélective et d'une dérive du signal, mais quelques succès intéressants ont été enregistrés (Octens bvba, Edegem, Belgique) [6].

Conductimétrie

La mise en œuvre de détecteurs basés sur une mesure de variation de conductance entre deux électrodes est une approche judicieuse en analyse chromatographique à échange d'ion et en électrophorèse capillaire. L'innovation liée à l'emploi d'une colonne de neutralisation de l'éluant permet de supprimer la conductivité de celui-ci sans toutefois affecter celle de l'analyte. Ce mode de détection est particulièrement bien adapté pour la détermination d'espèces ioniques qui n'absorbent pas dans l'UV et de nombreuses applications sont possibles dans le domaine pharmaceutique et en analyses environnementales et agroalimentaires [7].

La méthode conductimétrique est également exploitée sous forme de configuration multicapteurs dans des dispositifs uniques par leur conception et qualifiés de « nez électronique ». Ceux-ci comprennent un réseau de plusieurs électrodes éventuellement inter-digitées, c'est-à-dire constituées de deux filaments d'électrodes en forme de peignes qui s'entrecroisent (figure 1). Les électrodes sont à base d'oxydes métalliques, de platine recouvert de polymère conducteur (polypyrrole, polythiophène) ou mieux, de nanotubes de carbone. Une variation de conductance se produit au contact de substances volatiles. Ces détecteurs peuvent être couplés à la chromatographie gazeuse ou utilisés tels quels dans des dispositifs portables pour l'analyse de vapeurs. Ils permettent la détection d'explosifs, de pesticides ou de suspecter des tumeurs cancéreuses [8]. Ils sont aussi très utilisés dans les secteurs de l'alimentation et des produits cosmétiques. Des mesures de variation de conductivité peuvent également être exploitées, par exemple dans le cas de biocapteurs qui détectent de légères modifications à l'interface électrode-solution suite à une réaction enzymatique [9].

Tableau - Parallélisme entre enregistrement UV-vis et tracé voltampérométrique.

Voltampérométrie	Spectrophotométrie UV-vis
Électrophore	Chromophore
Voltampérogramme (I/E)	Spectre (Abs/λ)
Potentiel (E)	Longueur d'onde (λ)
Domaine des potentiels	Domaine spectral

Voltampérométrie

Les méthodes voltampérométriques reposent sur un processus réactionnel hétérogène correspondant à une microélectrolyse à l'interface électrode-solution. Le courant faradaïque (transfert d'électrons) à l'électrode de travail est enregistré en fonction du potentiel appliqué par rapport à une électrode de référence. Il est intéressant de noter qu'un parallélisme existe entre spectre UV-visible et courbe voltampérométrique. Dans les deux cas, le tracé est exploitable du point de vue qualitatif et quantitatif (voir tableau). La voltampérométrie présente un caractère sélectif par le potentiel de pic correspondant à l'électroactivité de l'analyte (oxydation ou réduction) et quantitatif par l'intensité du courant de pic qui est directement proportionnelle à la concentration de l'espèce électroactive.

En analyse voltampérométrique, les résultats sont étroitement liés à la qualité et à la reproductibilité de la surface de l'électrode. Les méthodes voltampérométriques ont été centrées durant plus de 50 ans sur la technique polarographique qui exploite les propriétés intéressantes de l'électrode à goutte de mercure tombante ou pendante. Très performante en mode voltampérométrique par redissolution anodique pour la détermination sélective et hautement sensible de cations métalliques, l'électrode à base de mercure est maintenant délaissée au profit des électrodes solides. En platine, en or, en carbone graphitique ou vitreux ou composite graphite-carbone, graphite-téflon, etc., les électrodes solides ont bénéficié des mêmes innovations que celles observées en polarographie. Le balayage en potentiel peut être réalisé selon différents trains d'ondes comme en voltampérométrie impulsionnelle différentielle (DPV) ou en voltampérométrie par onde carrée (SWV). Ces variantes permettent d'améliorer la sélectivité et la sensibilité des mesures.

La littérature foisonne de travaux au niveau académique illustrant le potentiel des méthodes voltampérométriques pour des mesures rapides, sélectives, sensibles et à moindre frais. Il convient de modérer cet enthousiasme car, tout comme pour la spectroscopie UV-vis, la sélectivité et la sensibilité sont rarement rencontrées lors de l'analyse d'échantillons complexes. De plus, la mise en œuvre d'une électrode solide nécessite généralement un nettoyage mécanique ou électrochimique de la surface de l'électrode entre chaque tracé afin d'observer des voltampérogrammes reproductibles. Cette étape constitue un inconvénient majeur sur le plan pratique et peut expliquer le faible enthousiasme porté à ces techniques en analyse de routine.

Les techniques électrochimiques possèdent néanmoins un ensemble de caractéristiques uniques et attrayantes qui sont liées à leur particularité. Elles autorisent par exemple (i) l'étude de processus redox aux interfaces et l'étude de l'influence de paramètres physico-chimiques sur ces processus ; (ii) la génération électrochimique d'espèces luminescentes, ce qui a conduit au développement de tests immunologiques très bien adaptés en biologie clinique (Roche Diagnostics, Elecsys®) ; (iii) de mimer par voie électro-oxydative ou réductive certains processus de biotransformation de xénobiotiques [10]. Cette dernière approche consiste à coupler une cellule électrochimique et un spectromètre de masse en ligne [11] ou hors ligne [12] pour

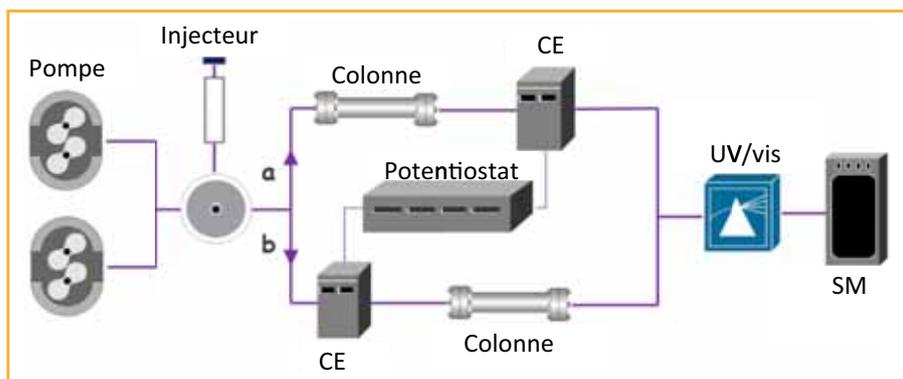


Figure 2 - Montage en chromatographie liquide (CL) avec générateur électrochimique (EC) et spectromètre de masse (SM) (voie a) et CE/CL/SM (route b), comprenant également un détecteur UV/vis pré-SM (d'après [30]).

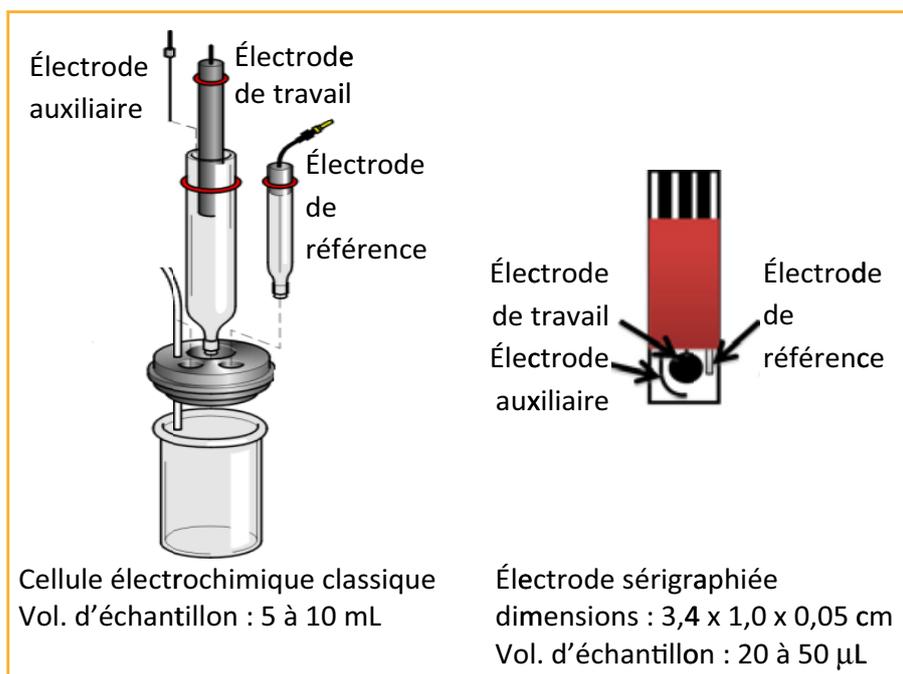


Figure 3 - Illustration comparative entre une cellule électrochimique classique à trois électrodes et une électrode sérigraphiée à trois électrode « tout en un ».

l'identification des produits de la réaction électrochimique (figure 2). Cette stratégie permet par exemple d'établir un parallélisme entre les processus de métabolisation phases I et II et la réactivité électrochimique de molécules à potentialité thérapeutique [10-12], informations pouvant être utiles en amont en recherche pharmaceutique.

L'avènement, au début des années 1990, de languettes sérigraphiées comprenant les trois électrodes rassemblées sur un même support en céramique ou en plastique ainsi que le développement de mini-potentiostats ont considérablement relancé l'intérêt de la mise en œuvre des techniques électroanalytiques [13]. L'électrode de travail peut être à base d'un composite carbone-liant organique, carbone-métal-liant organique ou métal-liant organique. Ces languettes sont aisément produites à grande échelle avec un bon niveau de répétabilité de surface (coefficient de variation inférieur à 5 %) (figure 3).

En plus du format « tout en un », les avantages des électrodes sérigraphiées sont multiples : configuration plane ; volume de l'échantillon de l'ordre de 50 µL ; surface facilement modifiable ; dispositif à usage unique : pas d'effet de mémoire ; aucun traitement manuel de la surface n'est nécessaire ; applicable à la fois

aux composés inorganiques et organiques ; adaptable comme détecteur ampérométrique en mode hydrodynamique.

Ces caractéristiques devraient relancer l'intérêt pour les méthodes voltampérométriques tant dans les laboratoires d'analyse que pour les analyses sur site, par exemple pour la détermination de métaux lourds ou de polluants organiques dans le domaine agro-alimentaire et le contrôle environnemental. Dans le secteur médical, les électrodes miniaturisées peuvent convenir pour un suivi thérapeutique au chevet du patient. Les recherches sont en cours dans l'espoir d'une commercialisation de dispositifs fiables, aisés à mettre en œuvre et à bas prix. En termes de coût, de nouveaux procédés exploitent la technologie des imprimantes à jet d'encre pour la réalisation de languettes d'électrodes « tout en un » sur support papier. La composition des encres conductrices peut être adaptée à souhait. Les encres composites peuvent être à base de nanotubes de carbone ou de graphène ; elles peuvent également être mélangées avec des nanoparticules métalliques d'or, de platine ou d'argent, afin d'augmenter la sensibilité des mesures [14] (figure 4).

Ampérométrie

Cette technique est une variante simplifiée de la précédente ; elle consiste à mesurer un courant d'électrolyse à potentiel constant. Les électrodes décrites précédemment conviennent également ici, avec l'avantage que la composante capacitive du courant mesuré est fortement réduite par rapport au courant faradique, ce qui permet un gain considérable en sensibilité. La détection ampérométrique a vu naître sa popularité au début des années 1960 en analyses médicales et environnementales pour la détermination de l'oxygène dissous. L'électrode de travail en platine est recouverte d'une fine membrane perm-sélective au dioxygène et détecte par électroréduction la teneur en oxygène dissous (électrode dite de

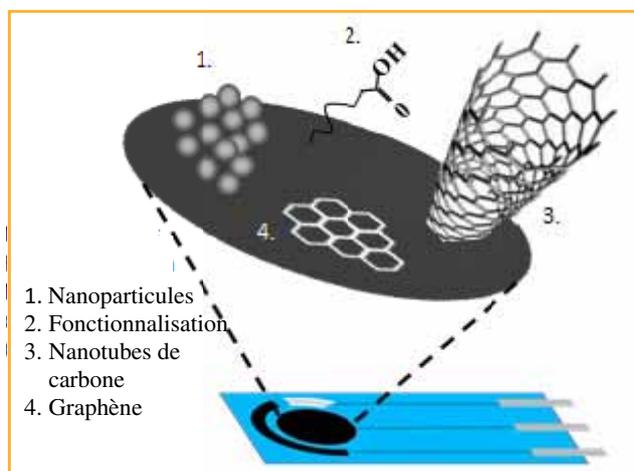


Figure 4 - Illustration d'une électrode sérigraphiée en carbone et du choix de matériaux de structuration en surface : nanoparticules (Au, Pt, Bi), nanotube de carbone, graphène, graphite fonctionnalisé (d'après [31]).

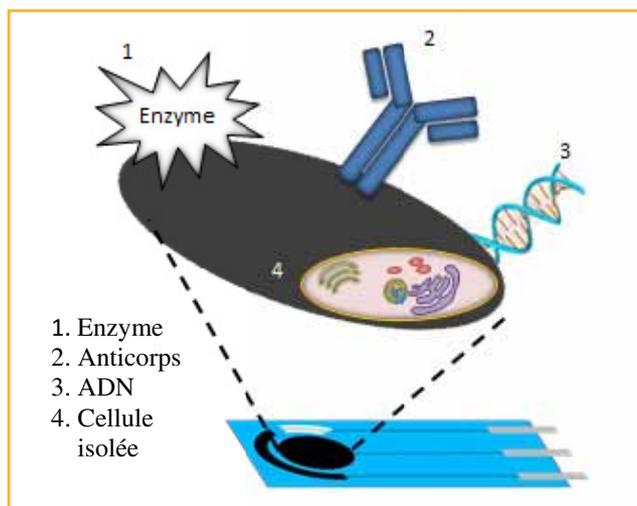


Figure 5 - Illustration d'une électrode sérigraphiée en carbone et du choix de composants biologiques pour modification de surface (d'après [31]).

Clark). L'ampérométrie est également très exploitée en mode hydrodynamique dans des détecteurs couplés à la chromatographie liquide ou l'électrophorèse capillaire [15]. Le matériau de choix est généralement le carbone vitreux, mais une électrode à base de diamant dopé au bore peut également convenir [16]. Celle-ci autorise l'application de potentiels positifs plus élevés que sur carbone vitreux et les phénomènes d'adsorption sont moindres.

La détection ampérométrique sur électrode d'argent convient pour des mesures plus sélectives en raison de la réactivité de l'argent vis-à-vis des ions halogénures, du cyanure et des anions sulfite et sulfure. Il a été démontré récemment qu'un détecteur ampérométrique avec électrode d'argent convient en chromatographie liquide pour la détermination de composés organiques à fonction thiol comme le glutathion, l'homocystéine, la cystéine et l'acétylcystéine dans des échantillons complexes tels que le vin blanc. Par son caractère sélectif, le chromatogramme comporte une « empreinte thiol », ce qui a permis de définir un nouveau critère chimique pour le vin blanc, à savoir la « capacité équivalente en glutathion » [17].

La miniaturisation d'une électrode solide autorise son positionnement dans des endroits confinés, comme par exemple à la sortie d'un capillaire en silice fondue [18], dans des tissus ou à proximité de cellules isolées pour le suivi par ampérométrie de phénomènes d'exocytose avec une excellente résolution spatiotemporelle [19].

Ampérométrie pulsée (PAD)

Les molécules aliphatiques à fonction polyol sont très difficiles à analyser en solution par les méthodes spectroscopiques classiques (manque de sensibilité). Elles sont très réactives en électro-oxydation sur l'or mais l'électrode subit une passivation rapide de sa surface. Cet inconvénient a été résolu en appliquant un nettoyage électrochimique continu de la surface d'or. Le mode de détection consiste à imposer un train d'ondes pulsées en mode oxydatif pour la mesure puis en mode oxydatif poussé pour désorber le produit, suivi d'une réduction afin de régénérer la surface d'or. La détection PAD couplée à la chromatographie ionique est une technique de référence décrite dans la pharmacopée européenne pour les essais d'antibiotiques aminosides. Elle convient pour la détermination d'une variété de glucides et de glucosides, mais elle est également adaptée pour les acides aminés et les espèces soufrées [15, 20].

Électrodes modifiées

La possibilité de retenir, physiquement ou chimiquement, au proche contact d'une électrode solide un (bio)catalyseur, un polymère ou toute structure moléculaire permettant de conférer à l'électrode de mesure une sélectivité et/ou une sensibilité accrues est une stratégie très fréquemment employée en électroanalyse. Un succès majeur fut rencontré suite à la confection, par Leland Clark en 1962, d'une électrode sélective au glucose préparée à partir d'une électrode à oxygène et l'enzyme glucose oxydase pour la détermination du glucose sérique [21]. Les premiers dispositifs commerciaux exploitant l'idée de Clark, et qualifiés actuellement de biocapteurs, sont apparus en 1975 aux États-Unis grâce à la firme Yellow Springs Instruments (YSI Inc.). Cette société est toujours en activité et propose des biocapteurs ampérométriques à enzyme immobilisée (des oxydases) tels que le YSI 2300 STAT pour le dosage du glucose et du lactate dans le sang ou dans les milieux de culture et le YSI 2900 M pour la mesure en ligne de la teneur en glucose, glutamine, glutamate ou du lactate dans un bioréacteur.

De nombreuses électrodes modifiées ont été décrites dans la littérature ; toutefois, à notre connaissance, à l'exception de l'électrode de Clark et des électrodes modifiées à base d'un composé biologique (biocapteurs), elles ne connaissent pas (encore) de succès commercial.

Les biocapteurs (« biosensors » en anglais) sont des outils de mesure de petite taille qui associent de manière intégrée un composant biologique (enzyme, anticorps, cellule végétale ou animale, fragment d'ADN, oligonucléotide...) et un transducteur physique (électrode, fibre optique, quartz piézoélectrique...) [22]. Ce dispositif original et unique dans sa conception permet l'analyse d'une grande variété de molécules d'intérêt biomédical. En effet, la reconnaissance sélective de l'espèce à analyser est assurée par l'élément biologique et le proche contact de celui-ci avec le transducteur physique autorise une sensibilité élevée. Les biocapteurs conviennent tant pour le suivi des (bio)procédés que pour le contrôle de certains paramètres physiologiques et pharmacologiques. Des enzymes (tyrosinase, acétylcholine estérase, peroxydase...) ou des anticorps spécifiques de certains biomarqueurs (PSA, ferritine, troponine...) sont généralement utilisés pour la fabrication de biocapteurs (figure 5).

Il faudra attendre 1987 pour voir apparaître sur le marché un biocapteur portable de la taille d'un stylo comprenant un minipotentiostat pouvant accueillir une languette de mesure à usage unique (électrodes sérigraphiées) pour le dosage du glucose sanguin. Ce biocapteur ampérométrique, dit de seconde génération, a véritablement révolutionné l'approche technologique des biocapteurs électrochimiques et a ouvert la voie du développement d'outils de mesures miniaturisés fiables pour le contrôle personnel (« point of care », POC) utilisables au niveau clinique ou de manière décentralisée. Ce nouveau modèle de biocapteur POC pour le glucose a été progressivement amélioré au cours du temps ; les critères de qualité et les procédures de validation ont été spécifiés mais des erreurs de mesure sont toujours possibles selon le taux d'hématocrite ou en présence de certains médicaments (paracétamol), de vitamine C, de maltose, de galactose, d'icodextrine (Extraneal®) qui interfèrent lors de la mesure. Des biocapteurs miniaturisés implantés en sous-cutané pour le suivi du glucose ont également connu un progrès considérable et sont actuellement proposés pour le suivi en continu du glucose. Ils sont opérationnels durant une semaine et sont renouvelables (Enlite™, Medtronic ; Dexcom G4® Platinum, Dexcom Inc., E.-U.). D'autres biocapteurs ampérométriques sont intégrés dans des dispositifs miniaturisés sous forme de cassette à usage unique (STAT®, Abbott, E.-U. ; GRAVI™-Chip, DiagnoSwiss Monthey, Suisse) [23-24].

Le succès commercial des biocapteurs au glucose est à mettre en rapport avec le fructueux marché du suivi de la glycémie

avec 5 % de diabétiques dans les pays industrialisés ou en voie d'industrialisation. Outre le marché potentiel, il convient aussi de mentionner le fait que les teneurs en glucose sanguin sont très élevées (10-200 mM, voire plus) et que les enzymes immobilisées (glucose oxydase ou glucose déshydrogénase) sont aisément disponibles et sont très stables. À l'heure actuelle, la majorité des publications portent sur le développement de biocapteurs électrochimiques qui exploitent l'ampérométrie, la conductimétrie ou la spectroscopie d'impédance.

Depuis 1995 et grâce à l'avènement des biopuces à ADN à lecture optique, de nombreux travaux ont été consacrés au développement de biocapteurs à base de fragments d'ADN (simple ou double brin) fixés sur des supports d'électrode. L'objectif recherché est de reconnaître des acides nucléiques spécifiques, tels que l'ADN, afin de détecter des maladies génétiques ou d'identifier des virus ou des bactéries dans des milieux biologiques ou dans des échantillons issus de l'environnement [22]. Plusieurs prototypes intéressants ont été décrits mais leur commercialisation ne connaît pas encore le succès escompté. Les recherches actuelles dans le domaine des biocapteurs sont focalisées sur l'incorporation de nanomatériaux (nanotubes de carbone, nanoparticules d'or etc.) au sein même de « l'architecture » de surface du biocapteur pour espérer une amplification du signal [25]. Des recherches visent également à fixer sur le transducteur de nouvelles « biomolécules ». Des oligonucléotides de synthèse produits « à la carte » sont actuellement à l'étude pour la conception de biocapteurs électrochimiques d'affinité. Ces oligonucléotides qualifiés d'« aptamères » ont en effet des propriétés de reconnaissance spécifique à l'instar d'un anticorps. Très récemment, en Californie, une équipe multidisciplinaire a fixé des « aptamères » sur des microélectrodes dans un dispositif microfluidique particulièrement ingénieux pour le suivi thérapeutique en temps réel, au chevet du patient, de certains médicaments à marge thérapeutique étroite [26]. La mise en œuvre de « nanobodies », c'est-à-dire des fragments d'anticorps à chaînes lourdes, comme éléments de capture retenus à la surface d'une électrode pourrait à l'avenir s'avérer être particulièrement attractif en raison des propriétés intéressantes de ces biocomposés : grande stabilité, bonne solubilité, petite taille [27]. Des innovations sont également en vue dans les techniques de fabrication de systèmes microfluidiques [28] et des microélectrodes au moyen d'une imprimante à jet d'encre [29].

Cette courte revue de la littérature, forcément incomplète, illustre en partie et selon le point de vue de l'auteur quelques caractéristiques et potentialités bien adaptées aux méthodes électroanalytiques dans le contexte général des sciences analytiques.

Note et références

- (1) www.sentron.nl
 [1] Yin T., Pan D., Qin W., All-solid-state polymeric membrane ion-selective miniaturized electrodes based on a nanoporous gold film as solid contact, *Anal. Chem.*, **2014**, *86*(22), p. 11038.
 [2] del Valle M., Sensor arrays and electronic tongue systems, *Int. J. Electrochem.*, **2011**, *2012*, p. 1.
 [3] Cetó X., Gutiérrez-Capitán M., Calvo D., del Valle M., Beer classification by means of a potentiometric electronic tongue, *Food Chem.*, **2013**, *141*, p. 2533.
 [4] Guenat O.T. et al., Development of an array of ion-selective microelectrodes aimed for the monitoring of extracellular ionic activities, *Anal. Chem.*, **2006**, *78*(21), p. 7453.
 [5] Singhal B., Drug analysis: a perspective of potentiometric sensors, *World J. Chem.*, **2011**, *6*(2), p. 59.
 [6] Nagels L. et al., Molecular interaction sensors: a new type of detector for separation methods, *LC GC Europe*, **2007**, *20*, p. 558.

- [7] Jackson P.E., *Ion Chromatography in Environmental Analysis*, R.A. Meyers (ed.), John Wiley & Sons, **2000**, p. 2779.
 [8] Westenbrink E. et al., Development and application of a new electronic nose instrument for the detection of colorectal cancer, *Biosens. Bioelectron.*, **2015**, *67*, p. 733.
 [9] Saiapina O.Y. et al., Conductometric enzyme biosensors based on natural zeolite clinoptilolite for urea determination, *Mater. Sci. Eng. C*, **2011**, *31*, p. 1490.
 [10] Faber H., Vogel M., Karst U., Electrochemistry/mass spectrometry as a tool in metabolism studies: a review, *Anal. Chim. Acta*, **2014**, *834*, p. 9.
 [11] Blankert B., Hayen H., van Leeuwen S.M., Karst U., Bodoki E., Lotrean S., Sandulescu R., Mora Diez N., Dominguez O., Arcos J., Kauffmann J.-M., Electrochemical, chemical and enzymatic oxidations of phenothiazines, *Electroanalysis*, **2005**, *17*, p. 1501.
 [12] Kauffmann J.-M., Van Antwerpen P., Sarakbi A., Feier S., Tarik S., Aydogmus Z., Utility of screen printed electrodes for in vitro metabolic stability assays: application to acetaminophen and its thioconjugates, *Electroanalysis*, **2011**, *23*, p. 2643.
 [13] Hayat A., Marty J.-L., Disposable screen printed electrochemical sensors: tools for environmental monitoring, *Sensors*, **2014**, *14*, p. 10432.
 [14] Maattanen A. et al., A low-cost paper-based ink-jet printed platform for electrochemical analyses, *Sens. Actuators B*, **2013**, *177*, p. 153.
 [15] *Electrochemical Detection in HPLC. Analysis of Drugs and Poisons*, R.J. Flanagan, D. Perrett, R. Whelpton (eds), RSC Chromatography Monographs, Cambridge, **2005**.
 [16] Mahé E., Devilliers D., Daroize F., Boron doped diamond microelectrodes arrays for electrochemical detection in HPLC, *Talanta*, **2015**, *132*, p. 641.
 [17] Sarakbi A., Kauffmann J.-M., A new chemical criteria for white wine: the glutathione equivalent capacity, *Food Chem.*, **2014**, *153*, p. 321.
 [18] Cvačka J. et al., Boron-doped diamond microelectrodes for use in capillary electrophoresis with electrochemical detection, *Anal. Chem.*, **2003**, *75*(11), p. 2678.
 [19] Meunier A. et al., Amperometric detection of vesicular exocytosis from BON cells at carbon fiber microelectrodes, *Electrochim. Acta*, **2014**, *126*, p. 74.
 [20] Fedorowski J., LaCourse W.R., A review of pulsed electrochemical detection following liquid chromatography and capillary electrophoresis, *Anal. Chim. Acta*, **2015**, *861*, p. 1.
 [21] Heineman W.R., Hensen W.B., Obituary Leland C. Clark Jr. (1918-2005), *Biosens. Bioelectron.*, **2006**, *21*, p. 1403.
 [22] Turner A.P.F., Biosensors: sense and sensibility, *Chem. Soc. Rev.*, **2013**, *42*, p. 3184.
 [23] Chin C.D., Linder V., Sia S.K., Commercialization of microfluidic point-of-care diagnostic devices, *Lab Chip*, **2012**, *12*, p. 2118.
 [24] Rossier J.S. et al., GRAVI: robotized microfluidics for fast and automated immunoassays in low volume, *J. Lab. Automat.*, **2008**, *13*, p. 322.
 [25] Holzinger M., Le Goff A., Cosnier S., Nanomaterials for biosensing applications: a review, *Front. Chem.*, **2014**, *2*, p. 63.
 [26] Ferguson B.S. et al., Real-time, aptamer-based tracking of circulating therapeutic agents in living animals, *Sci. Transl. Med.*, **2013**, *5*(213), p. 213ra165.
 [27] Patris S., De Pauw P., Vandeput M., Huet J., Van Antwerpen P., Muyldermans S., Kauffmann J.-M., Nanoimmunoassay onto a screen printed electrode for HER2 breast cancer biomarker determination, *Talanta*, **2014**, *130*, p. 164.
 [28] Erkal J. et al., 3D printed microfluidic devices with integrated versatile and reusable electrodes, *Lab Chip*, **2014**, *14*, p. 2023.
 [29] Lesch A. et al., Inkjet printed nanohydrogel coated carbon nanotubes electrodes for matrix independent sensing, *Anal. Chem.*, **2015**, *87*, p. 1026.
 [30] Karst U., Electrochemistry/mass spectrometry (EC/MS): a new tool to study drug metabolism and reaction mechanisms, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, *43*, p. 2476.
 [31] Patris S., Développement d'immunoessais associés aux électrodes sérigraphiées : des particules superparamagnétiques aux nanobodies. Thèse de doctorat, Université libre de Bruxelles, **2014**.



Jean-Michel Kauffmann
est professeur à la Faculté de Pharmacie,
Université libre de Bruxelles*.

* Laboratoire d'Analyse instrumentale et de Bioélectrochimie, Faculté de Pharmacie, Université libre de Bruxelles, Campus Plaine, CP 205/6, B-1050 Bruxelles.
Courriel : jkmauf@ulb.ac.be

Des outils pour de nouvelles perspectives en électrochimie analytique

Laurent Thouin

Résumé	Les propriétés des ultramicroélectrodes ne sont plus à démontrer. Elles permettent non seulement d'atteindre des performances exceptionnelles en termes de résolution temporelle et de résolution spatiale, mais aussi de donner accès à des milieux de mesure souvent considérés comme extrêmes. Ces propriétés résultent pour partie de leurs conditions d'emploi. Ce sont précisément ces dernières qui permettent d'envisager de nouveaux concepts et domaines d'application en électrochimie analytique.
Mots-clés	Microélectrodes, électrodes couplées, réseaux, microfluidique, transport de masse.
Abstract	Tools for new concepts in analytical electrochemistry Ultramicroelectrodes properties are well established. They allow not only achievement of exceptional performances in terms of temporal resolution and spatial resolution but they also give access to measurements which are often considered as extreme. These properties result in part from their conditions of use. It is precisely these latter that allow considering new concepts and applications areas in electroanalytical chemistry.
Keywords	Microelectrodes, coupled electrodes, arrays, microfluidics, mass transport.

Le développement de nouvelles techniques en électrochimie analytique est en partie lié à l'impact des ultramicroélectrodes et à leurs propriétés exceptionnelles [1]. En effet, les ultramicroélectrodes peuvent être utilisées pour accroître la sensibilité des détections électrochimiques jusqu'à pouvoir atteindre une résolution de quelques milliers de molécules. Il est possible, grâce à leur emploi, d'effectuer sans grandes difficultés des mesures précises dans des milieux résistifs, non nécessairement dilués ou ne contenant aucun électrolyte support. En d'autres termes, ces électrodes étendent considérablement les frontières classiques de l'électrochimie vers de nouveaux domaines d'espace, de temps et de milieux. Leurs propriétés dépendent à la fois de la forme et de la taille des électrodes, mais aussi de la gamme de temps explorée. À cela s'ajoutent des effets imputés aux conditions d'emploi, c'est-à-dire à la nature du milieu (transport par migration), au régime hydrodynamique local (transport par convection) et à l'environnement proche (contraintes géométriques et effets de confinement). À ce niveau, peuvent aussi intervenir des interactions à courtes distances avec des électrodes avoisinantes. Ce sont clairement ces différents aspects qui sous-tendent de nouveaux fondements, concepts ou domaines d'application en électrochimie analytique. Ils offrent autant de possibilités d'élargir le cadre classique des méthodologies électrochimiques.

Sondes locales de concentration

En absence de convection forcée, le transport de masse au voisinage des ultramicroélectrodes y est considérablement amplifié. Il est exempt des effets de la convection spontanée pour peu que la taille de la couche de diffusion reste inférieure à l'épaisseur de la sous-couche dite visqueuse. C'est cette propriété qui permet de préserver la qualité des mesures pour des applications analytiques. Les conditions d'emploi des électrodes doivent satisfaire pour cela certains critères expérimentaux en termes de taille, de forme et d'échelle de temps. Des diagrammes de zones peuvent être établis pour délimiter ces conditions (voir *figure A*) [2]. L'ensemble des applications est alors fondé sur leurs faibles dimensions et sur la résolution spatiale des analyses. Le rapport signal sur bruit y est plus élevé, ce qui favorise la capacité à mesurer des quantités extrêmement faibles mais

déterminantes à ces échelles. Une application consiste à effectuer des cartographies de profils de concentration avec l'emploi, en tant que sondes locales, d'électrodes de taille nanométrique (*figure B*) [3]. Ce principe est proche de celui utilisé pour la cartographie tridimensionnelle d'objets passifs ou actifs en microscopie électrochimique.

Électrodes appariées, réseaux d'électrodes

Actuellement, il est facile de réaliser par lithographie des dispositifs comportant un certain nombre d'électrodes. L'un des intérêts est de pouvoir alors constituer avec plusieurs d'entre elles un réseau pour amplifier les courants [4]. Deux conditions doivent néanmoins être remplies : d'une part l'absence de couplage entre électrodes, et d'autre part l'immunité du réseau vis-à-vis des effets de la convection spontanée. Lorsque c'est le cas, le gain est alors directement lié au nombre d'électrodes, à rapport signal sur bruit constant. S'il y a couplage avec recouvrement partiel, voire total des couches de diffusion (*figure C*), l'amplification est moindre mais le rapport signal sur bruit est amélioré [3].

Un autre avantage est de pouvoir aussi envisager des applications particulières sur la base d'interactions spécifiques à courtes distances suivant la polarisation des électrodes. Les électrodes peuvent être employées pour initier mais aussi pour analyser tous les processus engendrés localement à cette échelle. En mode générateur-collecteur, une première électrode peut servir à générer un intermédiaire réactionnel à courte durée de vie et une seconde à le détecter. Ce couple d'électrodes peut être multiplié à l'infini pour constituer un réseau d'électrodes dites alternées. Un autre intérêt est de pouvoir établir des couplages diffusionnels forts et d'instaurer des taux de collecte bien plus élevés par rapport à une électrode tournante disque-anneau. Mais à temps court et sans couplage notoire, il est aussi possible d'estimer le temps de transit d'une espèce réactive entre deux électrodes et d'évaluer son coefficient de diffusion. Partant de ce principe, les électrodes peuvent ainsi communiquer entre elles, transférer une information de façon sélective ou encore faire réagir des intermédiaires hautement réactifs. Un exemple est la génération d'électroluminescence résolue spatialement à l'échelle micro-métrique entre deux microélectrodes adjacentes (*figure D*) [5].

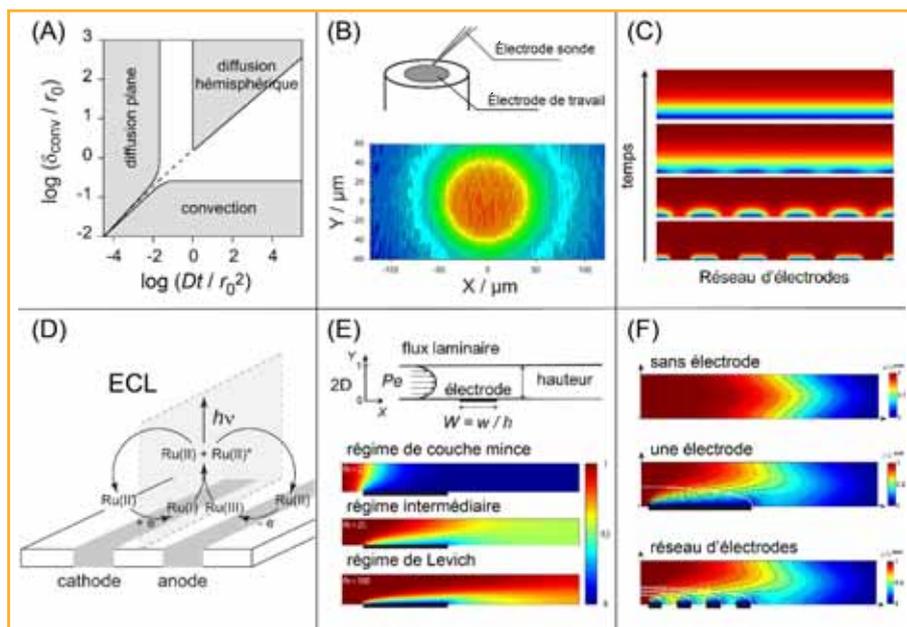


Figure - (A) Diagramme de zones représentant à 10 % près les différents régimes du transport de masse au voisinage d'une électrode disque de rayon r_0 sous influence de la convection spontanée d'amplitude δ_{conv} . Les zones grises correspondent aux régimes spécifiques de diffusion plane, diffusion hémisphérique, ou encore diffusion plane contrôlée par la convection. Les zones blanches indiquent les régimes intermédiaires. La ligne en pointillé délimite dans la partie basse du diagramme les effets de la convection sur la réponse de l'électrode. Sous conditions usuelles $200 < \delta_{\text{conv}} < 250 \mu\text{m}$. (B) Principe de cartographie de profils de concentration à l'aide d'une nanoélectrode sonde. (C) Développement des couches de diffusion en fonction du temps au voisinage d'un réseau d'électrodes en solution semi-infinie. Dans cet exemple de configuration, les régimes passent successivement de la diffusion plane, à la diffusion hémisphérique, puis à la diffusion plane sous contrôle de la convection spontanée. (D) Principe d'un fonctionnement de type générateur-générateur entre deux électrodes appariées pour la génération d'électroluminescence. Solution contenant Ru(II). La zone grise représente le plan de symétrie du dispositif où la lumière est émise par réaction d'annihilation entre Ru(I) et Ru(III) électrogénérés. (E) Principaux régimes de transport de masse à l'état stationnaire au voisinage d'une électrode dans un microcanal fluidique. Même géométrie de dispositif à deux dimensions, pour trois vitesses de flux caractérisées par un nombre de Peclet Pe égal à 2.5, 25 et 100. Écoulement allant de la gauche vers la droite. (F) Passage dans un microcanal d'un front de concentration et sa détection en présence d'une électrode ou d'un réseau d'électrodes. Les lignes blanches délimitent les hauteurs de solutions sondées par chaque électrode.

Systèmes microfluidiques

Un domaine en plein essor est le développement de microdispositifs d'analyse intégrant les fonctionnalités connues d'un laboratoire de taille conventionnelle. Sans énoncer les bénéfices apportés par la microfluidique et la miniaturisation des dispositifs sur une chaîne d'analyse, il va sans dire que les méthodes électrochimiques, à l'instar des méthodes optiques, font partie des quelques méthodes de détection totalement intégrables. Elles peuvent en effet être mises en œuvre par simple implantation d'électrodes à l'intérieur de microcavités ou le long de canaux microfluidiques avec l'ensemble du dispositif de mesure (potentiostat ou galvanostat). Dans ce cadre, l'intérêt d'une détection électrochimique réside ainsi dans sa capacité à pouvoir analyser des échantillons de très petits volumes correspondant à de faibles quantités de produit. De surcroît, la simplicité et la facilité de mise en œuvre des techniques électrochimiques, alliées à une augmentation du rapport surface sur volume, peuvent réduire considérablement le temps des analyses et augmenter leur fiabilité.

Réaliser des mesures en milieu confiné nécessite toutefois de connaître précisément les contraintes imposées par la géométrie des dispositifs et par le régime hydrodynamique local sur les réponses des électrodes. La connaissance des différents régimes du transport de masse, qu'ils soient stationnaires ou non, est un élément clé pour la mise en place d'une détection adaptée. Au premier abord, une détection électrochimique, en absence de flux mais en milieu confiné, permet d'effectuer des mesures sans induire de consommation excessive d'échantillon. Ceci est d'autant plus bénéfique lorsqu'il s'agit d'employer des molécules d'intérêt biologique ou à fortes valeurs ajoutées. Un écoulement permet quant à lui de suivre des processus dynamiques rapides mais aussi de dégager de nouveaux concepts. Ainsi, une électrode placée à l'intérieur d'un microcanal peut analyser tout ou partie des espèces arrivant en amont. Cela dépend à la fois des caractéristiques géométriques du microdispositif

et de la vitesse du flux (figure E). En flux laminaire, un régime stationnaire dit de couche mince présente l'avantage de pouvoir effectuer localement une électrolyse totale des quantités passant au-dessus de l'électrode. Cela peut être bénéfique dans une chaîne de mesure pour la détermination de quantités, voire l'appauvrissement en amont d'espèces.

Certaines stratégies pour accroître la sélectivité et la sensibilité des mesures consistent dès lors à modifier des électrodes ou à les placer en série (figure F). Des conditions optimales de fonctionnement ont pu notamment être définies sur la base de considérations théoriques et de validations expérimentales [6]. Dans cet environnement, les électrodes peuvent être couplées aisément. Une électrode située en amont du canal peut servir à éliminer certains interférents avant qu'une seconde électrode placée en aval ne collecte les espèces à titrer. De la même façon, un mode de fonctionnement de type générateur-collecteur entre deux électrodes peut être mis en place pour la réalisation de détections électrochimiques indirectes.

Un autre exemple est la possibilité d'évaluer par le temps de vol entre deux électrodes un flux moyen à l'intérieur d'un microcanal. Pour des systèmes microfluidiques, le concept de sondes locales de concentration est tout aussi déterminant. En présence d'un écoulement, une électrode doit être en effet capable de suivre le passage d'un front de concentration avec une résolution temporelle suffisamment élevée, c'est-à-dire sans délai de temps entre le passage des espèces et leur détection. Des conditions optimales en termes de géométrie de dispositif et de vitesse de flux ont pu être établies afin de minimiser les effets dus à la convection du transport de masse par diffusion-convection [7].

Enfin, une électrode peut aussi être employée pour générer en aval des gradients de concentration sur la section transversale du microcanal. Ce concept a pu être récemment introduit et validé sur la base des régimes de diffusion-convection clairement identifiés. Ces quelques exemples démontrent sans ambiguïté les potentialités exceptionnelles offertes par ces outils dans ce domaine.

Références

- [1] Amatore C., Electrochemistry at ultramicroelectrodes, in *Physical Electrochemistry*, I. Rubinstein (ed.), M. Dekker, New York, **1995**, p. 131.
- [2] Amatore C., Pebay C., Thouin L., Wang A.F., Warkocz J.S., Difference between ultramicroelectrodes and microelectrodes: influence of natural convection, *Anal. Chem.*, **2010**, *82*, p. 6933.
- [3] Pebay C., Sella C., Thouin L., Amatore C., Mass transport at infinite regular arrays of microband electrodes submitted to natural convection: theory and experiments, *Anal. Chem.*, **2013**, *85*, p. 12062.
- [4] Szunerits S., Thouin L., Microelectrode arrays, In *Handbook of Electrochemistry*, C. Zoski (ed.), Elsevier, **2006**, p. 391.
- [5] Amatore C., Pebay C., Servant L., Sojic N., Szunerits S., Thouin L., Mapping electrochemiluminescence as generated at double-band microelectrodes by confocal microscopy under steady state, *ChemPhysChem*, **2006**, *7*, p. 1322.
- [6] Amatore C., Da Mota N., Sella C., Thouin L., Theory and experiments of transport at channel microband electrodes under laminar flow. 3. Electrochemical detection at electrode arrays under steady state, *Anal. Chem.*, **2010**, *82*, p. 2434.
- [7] Amatore C., Lemmer C., Perrodin P., Sella C., Thouin L., Theory and experiments of microelectrodes performing as concentration probes within microfluidic channels with high temporal resolution, *Electrochem. Commun.*, **2011**, *13*, p. 1459.



Laurent Thouin

est directeur de recherche CNRS, UMR 8640 PASTEUR, École normale supérieure - PSL Research University*.

* ENS - PSL Research University, Département de Chimie, Sorbonne Universités - UPMC Université Paris 6, CNRS UMR 8640 PASTEUR, 24 rue Lhomond, F-75005 Paris. Courriel : laurent.thouin@ens.fr

Capteurs ampérométriques en flux sur électrodes poreuses

Florence Geneste

- Résumé** Les capteurs électrochimiques en flux sont très efficaces pour améliorer le transport de masse lorsqu'une étape de préconcentration de l'analyte est nécessaire pour l'analyse de traces. Les électrodes poreuses sont bien adaptées aux systèmes électrochimiques en flux du fait de leurs bonnes propriétés hydrodynamiques et de leur surface spécifique élevée. Cet article présente l'utilisation du feutre de graphite comme matériau d'électrode pour l'analyse de traces de métaux lourds dans des dispositifs en percolation. Ses propriétés, associées à une cellule électrochimique en flux adaptée, conduisent à une étape d'accumulation performante.
- Mots-clés** Flux, capteur ampérométrique, feutre de graphite, métaux lourds, récepteurs sélectifs, analyse de traces.
- Abstract** **Flow amperometric sensors on porous electrodes**
Flow electrochemical sensors are highly effective to enhance mass transport when a preconcentration step of the analyte is required to achieve trace analysis. Porous electrodes are relevant to flow electrochemical systems due to their good hydrodynamic properties and their high specific surface area. This article presents the use of graphite felt as electrode material for trace analysis of heavy metals in flow systems. Its properties combined to a well-suited flow electrochemical cell give rise to an efficient accumulation step.
- Keywords** Flow, amperometric sensor, graphite felt, heavy metals, selective receptors, trace analysis.

Les systèmes de détection électrochimique sont simples, peu onéreux et compatibles avec la miniaturisation et le portable. Ils permettent l'analyse de traces dans des temps relativement courts, lorsqu'une étape de préconcentration de l'analyte à la surface de l'électrode précède l'analyse électrochimique. Celle-ci peut être réalisée par électrodéposition, comme cela avait été démontré sur goutte de mercure, ou à l'aide d'électrodes modifiées (échanges d'ions, complexation, polymères à empreinte moléculaire...).

Les dispositifs en flux continu sont particulièrement efficaces pour optimiser cette étape de préconcentration car ils améliorent le transport de masse, conduisant ainsi plus rapidement à la saturation de la surface de l'électrode. De plus, ils sont facilement automatisables et permettent d'approcher l'analyse idéale en temps réel, ce qui facilite leur intégration dans des systèmes nécessitant une analyse en continu. La géométrie de l'électrode joue un rôle important pour améliorer les performances des méthodes d'analyse en flux. Ainsi, les électrodes poreuses sont bien adaptées et leur grande surface spécifique associée à leurs bonnes propriétés hydrodynamiques permettent d'atteindre des rendements coulométriques élevés et des limites de détection faibles.

Le feutre de graphite est formé de fibres graphitiques d'environ 10 μm de diamètre réparties de façon statistique au sein du matériau. Du fait de sa grande surface spécifique (de 1 à 1 500 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$) et de sa porosité importante (environ 90 %), il a été de nombreuses fois adopté comme matériau d'électrolyse [1-2]. Parmi les différents feutres existant sur le marché, certains présentent également une bonne conductivité, ce qui en fait des matériaux de choix pour l'analyse électrochimique en flux continu.

En exploitant les propriétés du feutre de graphite, nous évoquerons à travers plusieurs exemples d'application comment ce matériau d'électrode peut être employé pour l'analyse en flux continu comprenant une première étape de préconcentration, effectuée soit par électrodéposition, soit par complexation d'ions. Concernant ce dernier cas, nous soulignerons l'influence de la méthode de modification d'électrodes sur la réponse du capteur et de la nature du récepteur sur sa sélectivité.

Préconcentration des ions par électrodéposition : cas des ions Zn^{2+}

Une cellule électrochimique en flux a été développée au laboratoire pour réaliser l'étape d'accumulation par électrodéposition sur feutre de graphite, suivie de l'analyse électrochimique (figure 1).

Cette cellule s'est révélée particulièrement performante pour l'analyse en flux : 1) l'agencement des électrodes dans cette cellule engendre des réponses électrochimiques plus élevées que dans une cellule classique à trois électrodes ; 2) la percolation de la solution à analyser lors de l'étape de préconcentration permet d'atteindre un signal de redissolution plus important qu'en mode statique.

La réponse électrochimique peut être optimisée en jouant sur les potentiels et temps d'électrodéposition ainsi que sur le débit [3]. Une limite de détection pour l'analyse du zinc a été estimée à $5 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ pour 5 min d'électrodéposition en flux, la courbe d'étalonnage soulignant une linéarité entre 10^{-6} et $10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.

Les dosages de solutions d'eau du robinet supplantées de zinc et d'un médicament contenant du zinc ont pu être effectués par la méthode des ajouts dosés, confirmant la validité de la méthode dans des milieux plus complexes.

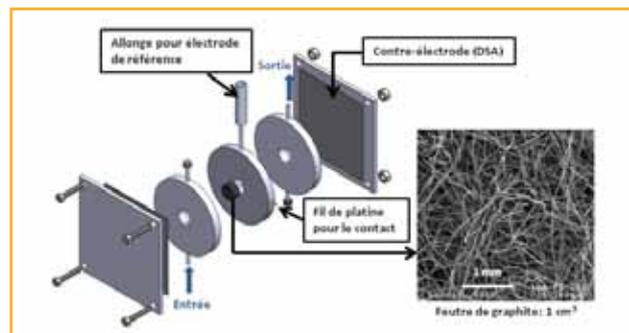


Figure 1 - Cellule électrochimique en flux et feutre de graphite.

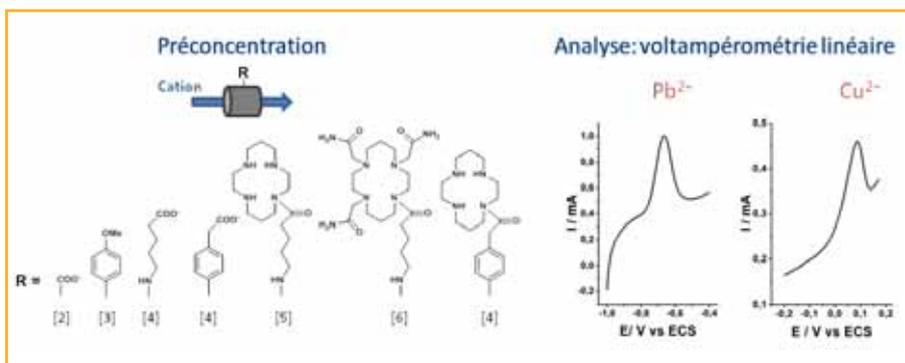


Figure 2 - Feutre de graphite modifié par différents récepteurs pour la détection des ions Pb^{2+} et Cu^{2+} .

Préconcentration des ions par complexation

Les méthodes de complexation consistent à introduire des sites de coordination libres sur la surface de l'électrode utilisés comme récepteurs. En présence de l'analyte (ici un ion électroactif), ces récepteurs donneront une réponse électrochimique caractéristique du complexe formé. La méthode présente plusieurs avantages comparée à la redissolution anodique sur mercure, tels qu'une plus grande sélectivité introduite par le récepteur et la possibilité d'observer des réponses électrochimiques dans le domaine des potentiels positifs.

Influence de la nature du récepteur sur la sélectivité : cas des ions Pb^{2+}

Les carboxylates

Les groupements carboxylates résultant de l'oxydation à l'air du feutre de graphite ont servi dans une première étude de récepteurs pour l'étape de préconcentration des ions Pb^{2+} en circuit ouvert (figure 2) [4].

Ces travaux ont mis en exergue plusieurs avantages significatifs du procédé en flux comparé à un système statique : une augmentation de la cinétique de complexation pendant la préconcentration de l'analyte sur l'électrode et un bon contrôle du volume de solution à analyser en contact avec la surface de l'électrode. Ce dernier point est important car le volume de solution à analyser influence le signal électrochimique et donc la sensibilité du capteur. Une courbe de calibration a pu être établie. Contrairement à la préconcentration par électrodéposition, cette courbe n'est pas linéaire et atteint un plateau. Une limite de détection de 10^{-9} mol L^{-1} a été déterminée, valeur inférieure à la limite européenne imposée pour le plomb dans l'eau potable ($4,8 \times 10^{-8}$ mol L^{-1}). Le capteur est cependant peu sélectif et présente des interférences avec le cadmium, le nickel, le zinc et le cobalt. Pour augmenter cette sélectivité, des récepteurs peuvent être introduits à la surface des fibres du feutre de graphite.

Récepteurs de type cyclame

Des dérivés du cyclame (1,4,8,11-tétrazacyclotétradécane), connus pour leur aptitude à complexer les cations, ont été choisis comme récepteurs et immobilisés de façon covalente sur le feutre de graphite [5-6]. Le feutre ainsi modifié a alors servi de matériau d'électrode pour la détection des ions Pb^{2+} (figure 2). Nous avons pu noter des différences de comportement par rapport au feutre de graphite non modifié : i) le débit de la solution à analyser qui percole l'électrode pendant l'étape de préconcentration en circuit ouvert influence la cinétique de complexation ; ii) la valeur de la concentration volumique des ions complexés par l'électrode modifiée atteint un optimum en fonction du débit.

La courbe de calibration est, comme dans le cas du feutre non modifié, caractéristique d'un équilibre. Des limites de détection de l'ordre de $2,5 \times 10^{-8}$ mol L^{-1} pour environ 30 min de préconcentration ont pu être atteintes.

En présence d'ions métalliques interférents tels que Cu^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} et Co^{2+} ajoutés en concentration similaire, l'électrode modifiée par le TETRAM (2,2',2''-(1,4,8,11-tétrazacyclotétradécane-1,4,8-triyl)triacétamide) présente une très bonne sélectivité, supérieure à celle du feutre comprenant le cyclame.

Ces résultats soulignent l'importance de la nature du récepteur pour améliorer la sélectivité du capteur.

Influence de la méthode de greffage sur la complexation : cas des ions Cu^{2+}

La fonctionnalisation du feutre de graphite par réduction cathodique d'un sel de diazonium issu de la *p*-anisidine [7] ou par oxydation anodique de l'acide 5-aminovalérique [8] a mis en évidence l'influence de la présence de fonctions azotées au sein de l'espaceur sur la complexation d'ions Cu^{2+} (figure 2). Il est de plus important qu'une fois immobilisé, le ligand puisse adopter une conformation capable de complexer les ions afin de pouvoir observer le signal électrochimique caractéristique du complexe formé en solution.

Conclusion

L'analyse électrochimique en flux utilisant des électrodes poreuses tridimensionnelles présente un intérêt réel en termes de performances analytiques et du fait de l'étendue de ses domaines d'application. Elle ouvre des perspectives nouvelles qui restent encore à explorer.

Références

- [1] Fontmorin J.-M., He W.Y., Floner D., Fourcade F., Amrane A., Geneste F., Reductive dehalogenation of 1,3-dichloropropane by a [Ni(tetramethylcyclam)]Br₂-Nafion® modified electrode, *Electrochim. Acta*, **2014**, *137*, p. 511.
- [2] Marion R., Muthusamy G., Geneste F., Continuous flow catalysis with a biomimetic copper(II) complex covalently immobilized on graphite felt, *J. Catal.*, **2012**, *286*, p. 266.
- [3] Feier B., Floner D., Cristea C., Bodoki E., Sandulescu R., Geneste F., Flow electrochemical analyses of zinc by stripping voltammetry on graphite felt electrode, *Talanta*, **2012**, *98*, p. 152.
- [4] Nasraoui R., Floner D., Geneste F., Analytical performances of a flow electrochemical sensor for preconcentration and stripping voltammetry of metal ions, *J. Electroanal. Chem.*, **2009**, *629*, p. 30.
- [5] Nasraoui R., Floner D., Paul-Roth C., Geneste F., Flow electroanalytical system based on cyclam-modified graphite felt electrodes for lead detection, *J. Electroanal. Chem.*, **2010**, *638*, p. 9.
- [6] Nasraoui R., Floner D., Geneste F., Improvement in performance of a flow electrochemical sensor by using carbamoyl-arms polyazamacrocycle for the preconcentration of lead ions onto the electrode, *Electrochem. Commun.*, **2010**, *12*, p. 98.
- [7] Feier B., Floner D., Cristea C., Sandulescu R., Geneste F., Development of a novel flow sensor for copper trace analysis by electrochemical reduction of 4-methoxybenzene diazonium salt, *Electrochem. Commun.*, **2013**, *31*, p. 13.
- [8] Feier B., Fizesan I., Mériadec C., Ababou Girard S., Cristea C., Sandulescu R., Geneste F., Influence of the electrografting method on the performances of a flow electrochemical sensor using modified electrodes for trace analysis of copper(II), *J. Electroanal. Chem.*, **2015**, *744*, p. 1.



Florence Geneste

est chargée de recherche au CNRS à l'Institut des sciences chimiques de Rennes*.

* Institut des sciences chimiques de Rennes, CNRS UMR 6226, Université de Rennes 1, Campus de Beaulieu, F-35042 Rennes Cedex.
Courriel : Florence.Geneste@univ-rennes1.fr

Électroanalyse et laboratoire sur puce

Imène Ait Ali et Rosaria Ferrigno

Résumé Combiner microfluidique et électrochimie en vue du développement d'un laboratoire sur puce permet de répondre aux défis du diagnostic médical délocalisé et des analyses environnementales *in situ*. Cet article présente et illustre les avantages et enjeux liés à cette approche.

Mots-clés Laboratoire sur puce, microfluidique, microfabrication, électroanalyse.

Abstract **Lab-on-a-chip and electroanalysis**
Combining microfluidics and electrochemistry is a powerful approach to develop lab-on-a-chip for point-of-care applications. Advantages and challenges are discussed and illustrated in this short article.

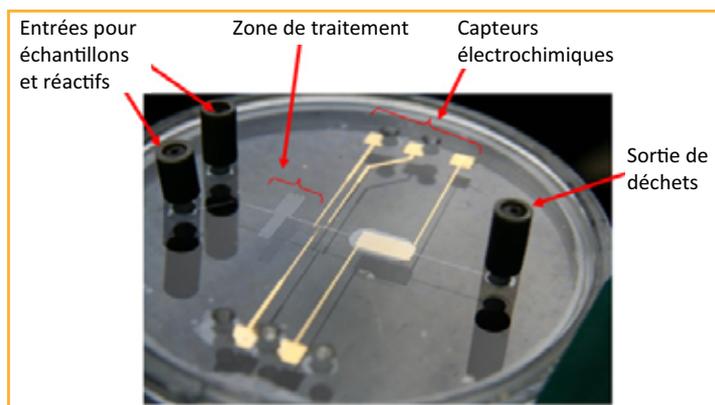
Keywords Lab-on-a-chip, microfluidics, microfabrication, electroanalysis.

La révolution de la miniaturisation en sciences analytiques

Les progrès réalisés depuis plusieurs décennies dans le domaine des micro- et nanotechnologies ont conduit à l'émergence et à la démocratisation d'outils permettant à de nombreux domaines scientifiques de tirer les bénéfices de la miniaturisation. L'application des outils de fabrication parallèle utilisés en microélectronique aux systèmes électromécaniques et opto-électromécaniques a ainsi fait émerger des microsystèmes électromécaniques (MEMS et bio-MEMS) et électro-optiques (MOEMS) qui ont révolutionné notre vie quotidienne. Ces dispositifs trouvent aujourd'hui des applications très variées : micro-acceleromètres permettant le déclenchement d'airbags dans les voitures, microcapteurs de pression sur des lentilles de contact pour le diagnostic du glaucome et microcaméras dans des pilules utilisées en endoscopie. En sciences analytiques, cette révolution a émergé à partir des années 1990 où sont apparus les concepts de μ TAS (« micro total analysis systems ») et de laboratoire sur puce qui trouvent aujourd'hui des applications dans les domaines du diagnostic médical, de l'analyse environnementale, de la sécurité alimentaire et de la défense, entre autres. L'idée est de rassembler sur une surface de quelques cm^2 l'ensemble des fonctions nécessaires à une analyse, de la préparation de l'échantillon jusqu'à la détection et la quantification de l'analyte (voir *figure*). L'intégration de toutes ces étapes dans un microsystème analytique de type laboratoire sur puce ouvre de nombreuses perspectives en termes de rapidité, sensibilité, portabilité et débit d'analyse. De plus, l'intégration massive peut laisser présager la possibilité de conduire des analyses multiparamétriques dans ces dispositifs.

Le développement de ces dispositifs repose sur la microfluidique, science s'intéressant à la manipulation de faibles volumes de fluides (10^{-9} à 10^{-18} L) dans des environnements micrométriques. Comme l'a défini G.M. Whitesides [1], l'un des pionniers dans ce domaine, cette science pluridisciplinaire s'intéresse autant aux enjeux liés à la fabrication de ces environnements micrométriques qu'à la compréhension de la physique des écoulements à ces échelles et aux applications qui en découlent. Du point de vue économique, ce domaine est en pleine croissance. Ainsi, d'après un rapport récent de Yole Développement [2], le marché des systèmes microfluidiques dans le domaine des sciences de la vie est supposé atteindre 5,7 milliards de dollars en 2018 (pour 1,4 milliards en 2013).

Parmi les nombreux défis auxquels est confrontée l'arrivée de ces dispositifs dans notre vie courante, leur production de masse et à bas coût est primordiale, tout comme la capacité d'intégration de systèmes de détection suffisamment sensibles. La miniaturisation d'électrodes



Exemple de réalisation d'un laboratoire sur puce associant gestion et manipulation des fluides et détection électrochimique.

a démontré un intérêt certain en électroanalyse et les méthodologies de la microélectronique sont bien adaptées à la fabrication et à l'intégration de microélectrodes dans ces dispositifs. De plus, en électrochimie, les signaux mesurés sont directement proportionnels à la concentration, permettant ainsi d'atteindre de très faibles limites de détection, même dans de faibles volumes d'échantillon mis en jeu dans ces dispositifs. L'instrumentation associée est relativement simple du fait de la transduction directe du signal chimique en signal électrique, ce qui en fait une méthode d'analyse particulièrement adaptée pour des analyses délocalisées (« point-of-care »), contrairement à des méthodes tout aussi sensibles comme la fluorescence. Il est néanmoins vrai que cet écart tend à se réduire ces dernières années du fait de l'avancée de la miniaturisation de composés optiques.

Après la présentation des caractéristiques de ces dispositifs laboratoire sur puce et des avantages et limitations qui en découlent, cet article introduit la problématique d'intégration de microélectrodes dans ces dispositifs, et enfin donne une illustration de dispositifs intégrant une détection électrochimique.

Caractéristiques à ces échelles

La miniaturisation d'un système d'analyse a plusieurs conséquences qui doivent être prises en compte lors de la conception d'un dispositif laboratoire sur puce :

Réduction des volumes : les environnements micrométriques définis sous forme de canaux microfluidiques permettent aujourd'hui de

manipuler des volumes jusqu'au pL et ainsi de réaliser des analyses avec des échantillons et des réactifs en réduisant les coûts ou en améliorant le confort du patient. L'une des premières retombées de la réduction des volumes de travail est la réduction de la quantité de matière disponible.

Augmentation du rapport surface sur volume : ce rapport augmente lorsque la dimension caractéristique est réduite, entraînant la prépondérance des phénomènes de surface (capillarité et électro-osmose) devant les phénomènes de volume.

Écoulement laminaire : du fait des faibles dimensions, le nombre de Reynolds dans des réseaux microfluidiques peut être faible (< 10), même pour des vitesses d'écoulement de l'ordre du cm/s. Ainsi, il en résulte un écoulement laminaire qui présente de nombreux avantages, notamment une meilleure compréhension des profils de vitesse au sein de ces dispositifs. Mais cette caractéristique a également un impact crucial sur le transport de matière. Ainsi dans ces dispositifs, il n'est plus possible d'utiliser la turbulence pour mélanger des liquides entre eux et le mélange repose essentiellement sur le phénomène de diffusion.

Fabrication de systèmes laboratoiresur puce et intégration de microélectrodes

Historiquement, les premiers démonstrateurs ont été réalisés en silicium et en verre en utilisant les procédés technologiques issus de l'industrie de la microélectronique et des MEMS. L'arrivée de la microfluidique dans des laboratoires de chimie et de biologie a permis de faire émerger de nouveaux matériaux ainsi que les procédés de microstructuration associés. Les polymères ont rapidement été identifiés comme une alternative. Parmi eux, le plus populaire et celui ayant permis une démocratisation de la microfluidique est le polydiméthylsiloxane (PDMS) qui a conduit à l'émergence d'une nouvelle filière technologique sous l'impulsion du Pr. Whitesides : la lithographie douce (ou « soft-lithography »). Cette technologie a véritablement favorisé l'essor de la recherche en microfluidique en permettant à de nombreux laboratoires d'aborder ce domaine, même avec un accès limité à des salles blanches. Sous le terme « lithographie douce » sont regroupées un ensemble de technologies qui reposent toutes sur l'utilisation de ce matériau élastomère dont les plus connues sont la réplique par moulage et le microtamponnage. Plus tard, les matériaux thermoplastiques comme le copolymère d'oléfine cyclique (COC) ont émergé en raison de la capacité de fabrication de masse à bas coût de l'industrie de la plasturgie. La fin des années 2000 a vu apparaître des systèmes microfluidiques à base cellulose qui se sont développés notamment dans le contexte de systèmes de diagnostic pour les pays en voie de développement. L'intégration de fonctionnalités électrochimiques en microfluidique requiert de résoudre des problématiques d'intégration hétérogène. Il faut donc associer aux étapes de microstructuration des réseaux microfluidiques une étape permettant l'intégration de différents matériaux conducteurs pouvant jouer le rôle d'électrodes. La métallisation sélective de substrat isolant reste une problématique très largement étudiée.

Illustrations

Microdispositif d'électrophorèse capillaire avec détection électrochimique

Les premiers exemples d'intégration d'électrochimie en microfluidique ont concerné des systèmes microfluidiques d'électrophorèse capillaire où la détection était réalisée par ampérométrie. La problématique soulevée dans ces travaux est l'interférence de la différence de potentiel utilisée pour la séparation (kV) avec celle utilisée lors de la détection ($< V$). Deux configurations d'électrodes ont ainsi été proposées pour réduire cette perturbation. Dans le cas de la configuration « off-channel », les électrodes utilisées pour la détection sont positionnées dans le canal microfluidique juste après l'électrode imposant le champ électrique de séparation. Cette électrode reliée à la masse joue ainsi le rôle de découpleur de champ. Dans la configuration « in-channel », les électrodes de détection sont positionnées

dans le champ électrique de séparation et nécessitent l'utilisation d'un potentiostat flottant. Les analytes qui ont ainsi été détectés et quantifiés sont multiples : neurotransmetteurs, composés pharmaceutiques, pesticides et explosifs. Même si pendant longtemps les travaux ont été confinés uniquement à la miniaturisation de la puce microfluidique, l'intérêt de miniaturiser l'instrumentation associée a émergé dans l'optique de mesures *in situ*. L'un des premiers démonstrateurs développé dans l'équipe de R.P. Baldwin [3] a une taille de $102 \times 152 \times 25$ mm et pèse 350 g. Il est constitué d'un module de haute tension alimenté par quatre batteries AA NiMH rechargeables et peut délivrer à une puce microfluidique une tension pouvant aller jusqu'à 1 360 V DC et un courant maximum de 380 μA DC. Ce module est associé à un module de détection électrochimique alimenté par une batterie de 9 V et pouvant polariser une électrode de travail jusqu'à 2 V. Les auteurs ont ainsi démontré la possibilité de réaliser une détection (μM) après une séparation électrophorétique en utilisant cet instrument ayant une autonomie de 15 h.

Intégration de capteurs électrochimiques dans des dispositifs microfluidiques à base de cellulose

Depuis quelques années, on observe un intérêt croissant pour l'intégration de capteurs électrochimiques dans des puces microfluidiques à base de cellulose. Ce substrat présente de nombreux avantages qui sont sa simplicité de microstructuration et d'utilisation, sa capacité à véhiculer des liquides par capillarité, son coût et son impact environnemental réduits. L'équipe de R.M. Crooks a ainsi démontré le couplage d'une puce microfluidique en papier comportant une batterie air/métal qui alimente à la fois une cellule de lecture électrochromique et un capteur électrochimique [4]. Cette association a permis la détection de glucose dans des échantillons d'urine artificielle en atteignant des limites de détection comparables à des appareils commerciaux.

Conclusion

Cet article montre le fort potentiel de l'électroanalyse comme étape de détection dans des puces microfluidiques en vue du développement d'un dispositif laboratoire sur puce. L'électroanalyse présente de nombreux atouts : simplicité d'utilisation, rapidité d'analyse, sélectivité et sensibilité. Néanmoins, l'attrait de l'électrochimie dans ce domaine ne se limite pas qu'aux aspects détection. En effet, l'électrochimie a d'autres atouts pour répondre aux enjeux du développement de ces microsystèmes, notamment en ce qui concerne l'autonomie énergétique de ces dispositifs pour le diagnostic délocalisé.

Références

- [1] Whitesides G.M., The origins and the future of microfluidics, *Nature*, **2006**, *442*, p. 368.
- [2] Roussel B., Microfluidic applications in the pharmaceutical, life sciences, *in vitro* diagnostic and medical device markets, *Yole Développement*, **2013**.
- [3] Jackson D.J., Naber J.F., Roussel T.J., Crain M.M., Walsh K.M., Keynton R.S., Baldwin R.P., Portable high-voltage power supply and electrochemical detection circuits for microchip capillary electrophoresis, *Anal. Chem.*, **2003**, *75*, p. 3643.
- [4] Liu H., Crooks R.M., Paper-based electrochemical sensing platform with integral battery and electrochromic read-out, *Anal. Chem.*, **2012**, *84*, p. 2528.



Imène Ait Ali

est ingénieur Capteurs chez City Zen Sciences*.

Rosaria Ferrigno

est professeur des universités à l'Institut des Nanotechnologies de Lyon**.



R. Ferrigno

I. Ait Ali

* City Zen Sciences, 208 rue Garibaldi, F-69003 Lyon.

Courriel : iaitali@cityzensciences.fr

** Institut des Nanotechnologies de Lyon (INL), CNRS UMR 5270, École Centrale de Lyon, Bât. F7, 36 avenue Guy de Collongue, F-69134 Écully Cedex. Courriel : rosaria.ferrigno@univ-lyon1.fr

Électrochimie et nanosciences

Jean Christophe Lacroix, Fethi Bedioui et Philippe Hapiot

Résumé Les nanosciences constituent un champ de recherche transversal où interviennent physique, chimie, science des matériaux, science des surfaces, électrochimie, biologie, informatique, etc. Elles se caractérisent par un ordre de grandeur spatiale et par l'existence de propriétés originales de la matière à cette échelle. Les recherches dans ce domaine forcent leurs objets vers cette taille. Dans cet article sont exposés quelques exemples qui montrent comment l'électrochimie apporte des moyens d'investigation et de conception pertinents pour travailler à cette échelle.

Mots-clés **Électrochimie localisée, nanoélectrochimie, SECM.**

Abstract **Electrochemistry and nanosciences**

Nanosciences are a field of transversal research involving physics, chemistry, materials, surfaces, electrochemistry, biology science, computer, etc. They are characterized by an order of spatial magnitude and the existence of original properties of matter at this scale. Research in this field forces their objects to this size. In this paper are exposed some examples that show how electrochemistry brings relevant investigation and design ways to work on this scale.

Keywords **Localized electrochemistry, nanoelectrochemistry, SECM, scanning electrochemical microscope.**

L' électrochimie permet de construire des surfaces fonctionnalisées et nanostructurées et des composants électrochimiquement commandés, d'atteindre à très bas coût des échelles ultimes en élaborant des filaments métalliques, des contacts atomiques ou des nanofils constitués de quelques molécules. Elle permet également de suivre le processus de construction de la nanostructure au cours de sa formation et offre des techniques d'étude fines de cette nanostructure. L'électrochimie est donc essentielle aux nanosciences dont elle constitue une branche.

Le lecteur trouvera ici une description succincte des thématiques centrales et les tendances nouvelles de l'électrochimie en nanosciences. Elles seront illustrées en s'appuyant principalement sur les travaux d'équipes françaises, tout en les positionnant par rapport à ceux de la communauté scientifique internationale. L'article ne prétend en aucun cas être une revue des nombreuses publications du domaine.

Microscopie et imagerie électrochimique

La première décennie de ce XXI^e siècle a permis l'essor et la diffusion dans la communauté française du microscope électrochimique, un outil indispensable pour la caractérisation de processus physico-chimiques ou électrochimiques aux interfaces. Dans cette technique, l'échantillon est observé par l'intermédiaire d'un médiateur électrogénéré à une micro-/nanoélectrode. La vision de l'échantillon est donc fonction de la nature de ce médiateur qui peut être adapté à la propriété que l'on souhaite étudier. Le champ d'application s'étend des matériaux (catalyse, corrosion, génération d'énergie, électrolyse) [1] à la biologie (cellules vivantes, biopuces) [2]. Il permet également d'initier localement un grand nombre de réactions chimiques et électrochimiques sur divers types de matériaux (éventuellement isolants) et de visualiser la réactivité locale. La résolution du SECM (« scanning electrochemical microscope ») en mode imagerie dépend de la distance de diffusion du médiateur électrogénéré. Cette distance est directement liée à la taille de la microélectrode sonde, ce qui fait que la résolution est souvent limitée. Même

si peu d'équipes essaient de repousser cette limite, des avancées importantes ont été achevées avec la réalisation d'électrodes de très petite taille, de l'ordre d'une dizaine de nanomètres, permettant même d'aller jusqu'à l'observation de phénomènes stochastiques (arrivée et réaction d'une nanoparticule sur l'électrode) [3].

Un autre moyen d'améliorer la résolution du SECM est de limiter la longueur de diffusion en attachant le médiateur à l'aide d'un bras flexible de type polyéthylène glycol (PEG) soit sur la microélectrode-sonde, soit sur l'objet lui-même [4]. Des résolutions similaires à celles de l'AFM (« atomic force microscope ») ont ainsi pu être obtenues en SECM grâce à l'utilisation de nanoparticules de 20 nm de diamètre modifiées par une sonde redox ferrocène portée par un bras flexible. L'acquisition de la topographie et du courant de sonde permet alors la mesure simultanée de deux paramètres *pour chaque nanoparticule individuelle* visible sur les images : (i) sa « hauteur », c'est-à-dire son diamètre ; (ii) un courant de sonde proportionnel à sa couverture en chaînes Fc-PEG. Ainsi peut-on, de manière unique, établir des corrélations croisées entre ces deux paramètres (*figure 1*).

Un autre volet important de l'application du SECM concerne l'étude de matériaux et de structures moléculaires, composites ou hybrides, et les possibilités d'appréhender leur réactivité chimique à une échelle locale et/ou multi-échelles, ce qui ouvre de nouveaux champs d'investigation et autorise l'élaboration et la caractérisation de nano-objets, comme les supra- et supermolécules, les assemblages moléculaires, les dendrimères, les couches minces, etc. Il est de plus en plus couplé avec des méthodes spectroscopiques locales qui permettent d'entrevoir des perspectives nouvelles variées. Plusieurs exemples d'utilisation du SECM dans ces domaines sont explicités dans les articles de M. Etienne *et al.*, S. Griveau *et al.* et B. Jousset *et al.* qui suivent celui-ci.

Fonctionnalisation, micro- et nanostructurations de surfaces

Il convient également de noter l'activité de recherche soutenue dans le cadre de l'élaboration de matériaux, de

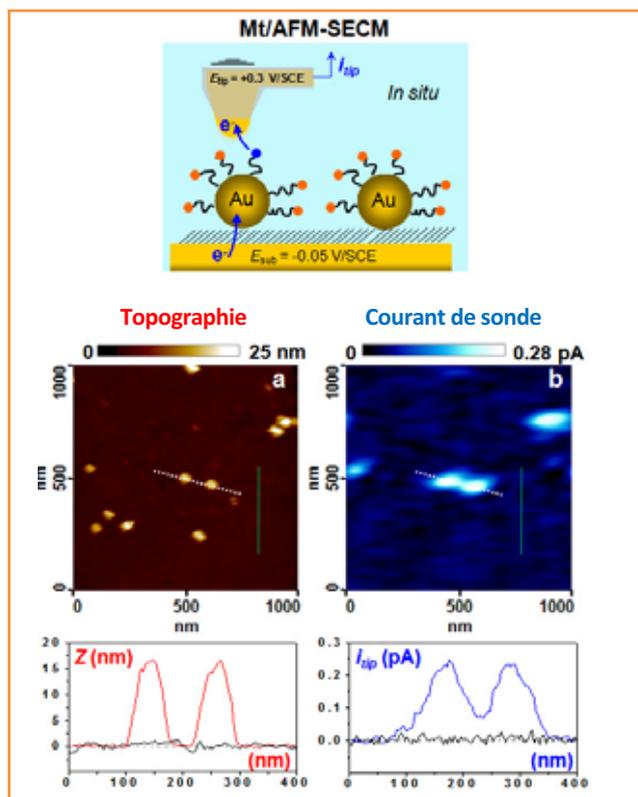


Figure 1 - Imagerie AFM-SECM en mode tapping d'une surface d'or à couche auto-assemblée de 11-amino 1-undécane-thiol portant des nanoparticules d'or Fc-PEGylées d'environ 20 nm de diamètre. Images en topographie et en courant de sonde acquises simultanément. Les graphiques représentent les coupes des images effectuées : le long de la ligne pointillée blanche passant par deux nanoparticules (tracé rouge pour la topographie et bleu pour le courant) ; le long de la ligne verte passant par une zone exempte de particule (tracé noir). Les potentiels de sonde et de substrat sont respectivement $E_{tip} = +0,30$ V/ESC et $E_{sub} = -0,05$ V/ESC (d'après [4]).

couches minces et de structures moléculaires, composites ou hybrides *via* des réactions de modification de surfaces initiées par électrochimie et en particulier par électroréduction de sels de diazonium. Cette méthode de dépôt, qui conduit au greffage covalent de molécules organiques sur une grande variété de matériaux d'électrode, s'avère compétitive par rapport aux méthodes d'auto-assemblage sur or à base de thiol. Au titre de réalisations récentes, la *figure 2A* présente une stratégie permettant d'obtenir des couches mixtes multifonctionnelles par greffage d'une première molécule apportée à la surface grâce à une encapsulation dans des cyclodextrines, leur désorption permettant, dans une deuxième étape, le greffage d'un deuxième diazonium dans les espaces libérés générant ainsi des surfaces multifonctionnelles [5]. La *figure 2B* présente le greffage sur des surfaces de calixarènes portant des groupes amines, ce qui conduit à l'immobilisation d'un gabarit moléculaire permettant également par la suite d'obtenir des surfaces multifonctionnelles [6]. Une autre stratégie, basée sur des étapes de protection/déprotection, permet à la fois de limiter le dépôt à des couches monomoléculaires [7], d'espacer les molécules greffées *via* l'utilisation de substituants de tailles variables et de fonctionnaliser par « chimie click » la couche moléculaire (*figure 2C*). Enfin, les *figures 2D* et *2E* montrent l'intégration de couches ultraminces constituées d'oligothiophènes greffés de manière covalente [8] dans des jonctions moléculaires fabriquées par des procédés CMOS (« complementary metal oxide

semiconductor ») pour réaliser des dispositifs d'électronique moléculaire [9]. Citons également, entre autres, les utilisations en électrocatalyse, dont quelques exemples sont présentés dans l'article de B. Jousselmé *et al.* (voir p. 54), ainsi que l'immobilisation de polyoxométallates, de particules magnétiques, de polymères ou de biomolécules [10].

De véritables architectures hautement contrôlées à plusieurs échelles peuvent être élaborées au travers de membranes nanoporeuses, d'assemblages tridimensionnels [11] ou bidimensionnels de nanoparticules (lithographie par nanosphère) [12] ou de phases lyotropes cristallines servant de moules pour l'obtention de méso- et micropores organisés [13]. Les substrats ainsi obtenus servent de base et de plateforme pour de nouvelles recherches dans de multiples domaines et dépassent souvent le périmètre de l'électrochimie et des nanosciences.

Un autre développement récent concerne la fonctionnalisation locale, précise et contrôlée des surfaces actives en combinant les principes des réactions développées pour l'électrosynthèse de matériaux à l'échelle macro et l'ultramicroélectrochimie [14-15]. Les domaines d'applications sont là encore très variés : électronique moléculaire et organique, matériaux et biomatériaux pour capteurs, matériaux fonctionnels intelligents.

Électronique, mémoires et jonctions moléculaires

D'une manière plus générale, l'électrochimie localisée intervient dans des domaines nouveaux pour elle comme la nanoélectronique. Ainsi, bon nombre de dispositifs de mémoires et quelques dispositifs logiques considérés par

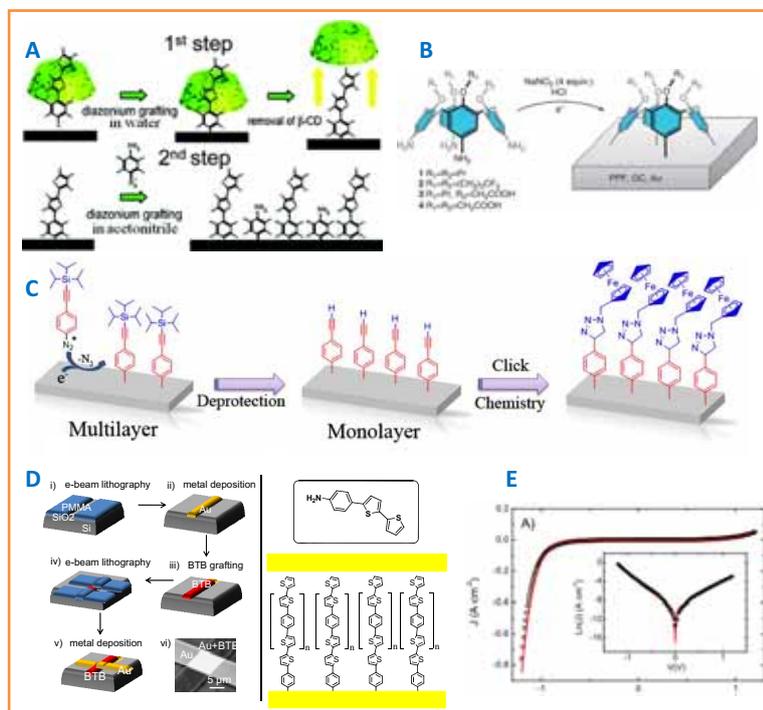


Figure 2 - Exemples de réalisation de systèmes utilisant des électroréductions de sels de diazoniums. A) Couche mixte obtenue par une stratégie en deux étapes basée sur l'encapsulation de diazoniums peu solubles dans l'eau (d'après [5]). B) Greffage de gabarit moléculaire à base de calixarènes (d'après [6]). C) Stratégie basée sur l'utilisation de diazonium portant des groupes trialkylsilyle encombrants (d'après [7]). D) Étape de fabrication d'une jonction métal/molécule/métal, les molécules incorporées étant des oligomères de thiophènes (d'après [9]). E) Courbe I(V) de ce type de jonction moléculaire.

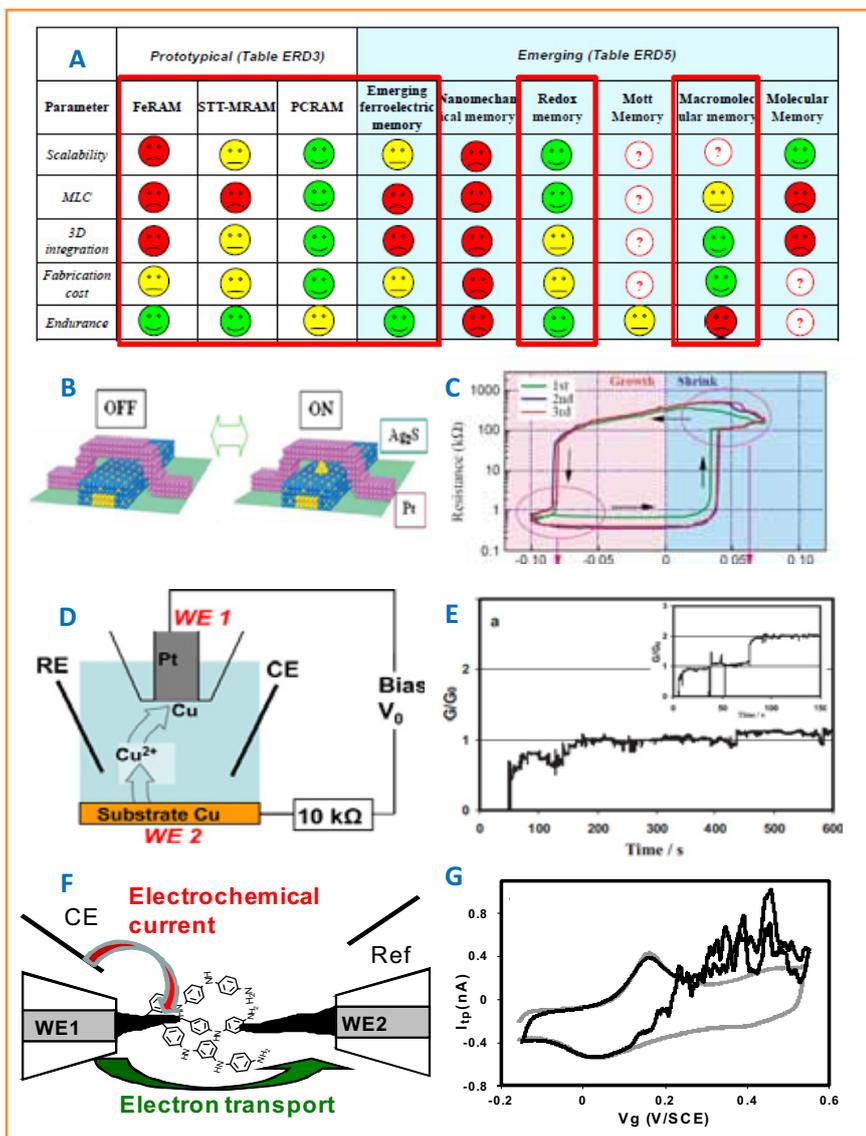


Figure 3 - A) Tableau de mérite des technologies émergentes pour la réalisation de mémoires électroniques d'après l'ITRS (d'après [16]). B) Commutateur atomique, une des technologies émergentes de mémoire redox (d'après [17]). C) Caractéristique I(V) montrant le fonctionnement mémoire d'un commutateur atomique. D) Schéma de principe de la fabrication d'un contact atomique obtenu à l'aide d'une configuration SECM (d'après [18]). E) Conductance de $1 G_0$ d'un contact atomique créé entre les deux électrodes (insert, commutation entre 1 et $2 G_0$ du même contact atomique) (d'après [18]). F) Jonction moléculaire électrochimiquement commutable obtenue dans une configuration SECM (d'après [19]). G) Réponse courant tension montrant le courant de transport à travers la jonction moléculaire s'ajoutant au courant électrochimique permettant le dopage des chaînes de polyaniline reliant deux microélectrodes (d'après [19]).

l'ITRS (International Technology Roadmap for the Semiconductor) comme susceptibles d'émerger dans les cinq à dix prochaines années sont basés sur des réactions électrochimiques localisées sur des surfaces de moins de 400 nm^2 et dans des électrolytes solides ou polymères confinés d'épaisseurs nanométriques (figure 3A) [16]. La compréhension des phénomènes redox dans de tels milieux est très certainement un enjeu important de la prochaine décennie. De tels dispositifs, couplant électrochimie et nanoélectronique, justifient l'emploi du terme « nanoelectroionic » de plus en plus utilisé par la communauté concernée. À titre d'exemple, Aono a développé, à partir de 2005, des commutateurs atomiques (figure 3B et C) basés sur la création et la rupture de filament métallique entre deux électrodes (l'une en platine, l'autre en argent) séparées par un électrolyte solide à base de sulfure d'argent. L'application d'une différence de potentiel

d'à peine un volt permet la création d'un filament d'argent reliant les deux électrodes. La conductance de ce filament est contrôlée par la zone du filament correspondant à son plus petit diamètre. Celle-ci peut être constituée d'un seul atome et, dans ce cas, la conductance du fil est quantifiée et vaut $1 G_0$ (quantum de conductance, $77 \mu\text{S}$ ou $12,9 \text{ kohms}$). La rupture de ce fil conduit à une résistance entre les deux électrodes bien plus grande de l'ordre de quelques Mohms. Cette commutation entre deux états de résistance différente est donc très facile à mesurer (figure 3C). Ces dispositifs constituent l'une des technologies émergentes des mémoires résistives avec des performances qui surpassent d'ores et déjà celle des mémoires Flash [17].

Il apparaît clairement à travers cet exemple que l'électrochimie localisée dans un milieu confiné permet de fabriquer à très bas coût des systèmes ultimes comme des nanofils dont la conductance est contrôlée par quelques atomes [18] ou quelques molécules (contacts atomiques ou jonction métal/molécule/métal). Initialement maîtrisé à l'aide de montage à deux électrodes, l'utilisation d'un montage de type SECM à quatre électrodes (figure 3D) permet de contrôler finement la formation de contacts atomiques, présentant des conductances multiples entières du quantum de conductance (figure 3E) ainsi que leur rupture, ou bien de construire des jonctions métal/oligomère-électroactifs/métal impliquant un nombre limité d'oligomères reliant les deux électrodes [19]. Enfin, ces types de jonction, impliquant des filaments électroactifs, s'avèrent électrochimiquement commutables et sont donc analogues à des transistors (figure 3F et G).

L'établissement de relations structures/propriétés et/ou structures/réactivité, la compréhension des phénomènes au sein de milieux confinés (électrodes modifiées, polymères, mono- et multicouches organisées, dispositifs de nano-électronique, nanogap, nanopores...) est une tendance lourde. Ces recherches sont accompagnées par des développements théoriques sur les processus de diffusion-réaction à des échelles de longueur nano ou micro pour les systèmes confinés ou dans des structures contrôlées [20].

Électrochimie bipolaire

Ces dernières années ont également vu l'émergence de l'électrochimie bipolaire qui s'est développée dans de multiples directions dont certaines liées aux nanosciences (synthèse de particules Janus, maîtrise de la localisation de la réactivité sur des micro-objets) [21]. Cette approche est unique car elle permet d'adresser électrochimiquement des objets dans une solution sans contact direct avec des électrodes. Cette originalité est porteuse de ruptures scientifiques et technologiques importantes. À titre d'exemple, cette électrochimie a été utilisée pour propulser des micro-objets. Ainsi, si un côté de l'objet agit comme une anode pendant que l'autre agit comme une cathode en générant des bulles à des vitesses différentes, ces réactions électrochimiques localisées

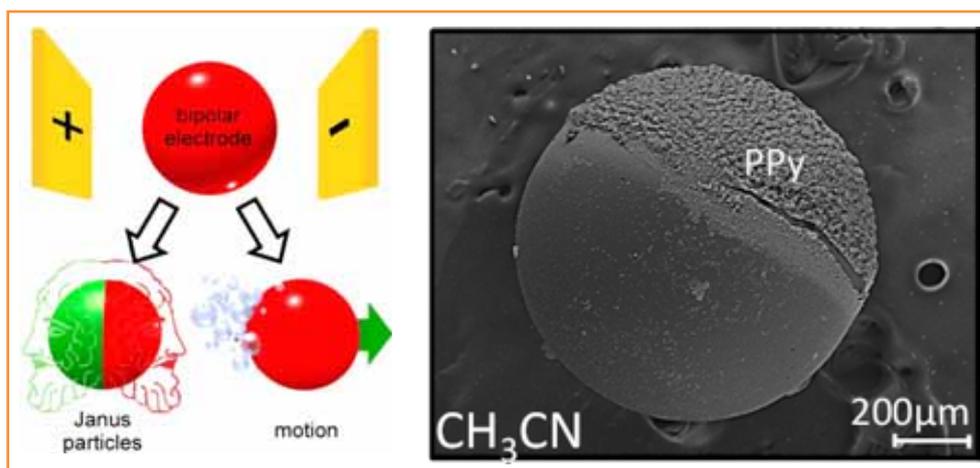


Figure 4 - À gauche : schéma de principe de l'électrochimie bipolaire (d'après [21a]). À droite : exemple de particule Janus obtenue par électrochimie bipolaire dans l'acétonitrile (d'après [21d]).

induisent une force qui permet d'actionner mécaniquement l'objet [21b]. Ce concept pourrait permettre de contrôler en 3D le mouvement de ces objets et conduire à de nombreuses applications, par exemple en microfluidique.

L'électrochimie bipolaire a aussi permis la synthèse de particules Janus et de nombreux systèmes asymétriques (nanotubes de carbone portant une tête d'or, nanoparticules semi-conductrices portant une couronne de polymères conducteurs...) ont pu être obtenus (figure 4). Plus généralement, de tels systèmes asymétriques, souvent très difficiles à obtenir, peuvent avoir un fort impact dans de nombreuses applications technologiques dans les domaines de l'énergie ou des matériaux et objets multifonctionnels.

Cette thématique émergente devrait poursuivre son essor dans les années à venir avec des applications potentielles non seulement dans le domaine des nanosciences, mais également en chimie analytique et en chimie des matériaux de manière générale.

Conclusion

Les quelques exemples d'utilisation de l'électrochimie en nanosciences présentés permettent de clairement montrer au lecteur une vision prometteuse et unique de ce qui est en train d'être élaboré aujourd'hui et contribuent à la perception de l'actualité électrochimique, particulièrement féconde dans de multiples directions tournées vers de nombreuses applications.

Références

- [1] a) Ahn H.S., Bard A.J., Surface interrogation of CoPi water oxidation catalyst by scanning electrochemical microscopy, *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, *137*, p. 612 ; b) Sun T., Yu Y., Zacher B.J., Mirkin M.V., Scanning electrochemical microscopy of individual catalytic nanoparticles, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**, *53*, p. 14120.
- [2] Razzaghi F., Seguin J., Amar A., Griveau S., Bedioui F., Biological cell morphology studies by scanning electrochemical microscopy imagery at constant height: contrast enhancement using biocompatible conductive substrates, *Electrochimica Acta*, **2015**, *157*, p. 95.
- [3] a) Park J.H., Thorgaard S.N., Zhang B., Bard A.J., Single particle detection by area amplification: single wall carbon nanotube attachment to a nano-electrode, *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, *135*, p. 5258 ; b) Stuart E.J.E., Tschulik K., Batchelor-McAuley C., Compton R.G., Electrochemical observation of single collision events: fullerene nanoparticles, *ACS Nano*, **2014**, *8*, p. 7648.
- [4] a) Demaille C., Anne A., Combined atomic force microscopy-scanning electrochemical microscopy, In *Nanoelectrochemistry*, M.V. Mirkin, S. Amemiya (eds), CRC Press, **2015** ; b) Huang K., Anne A., Bahri M.A., Demaille C., Probing individual redox PEGylated gold nanoparticles by electrochemical-atomic force microscopy, *ACS Nano*, **2013**, *7*, p. 4151.

- [5] a) Santos L., Ghilane J., Lacroix J.C., Formation of mixed organic layers by stepwise electrochemical reduction of diazonium compounds, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, *134*, p. 5476 ; b) Santos L., Ghilane J., Martin P., Lacaze P.C., Randriamahazaka H., Lacroix J.C., Host-guest complexation: a convenient route for the electroreduction of diazonium salts in aqueous media and the formation of composite materials, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*, p. 1690.
- [6] Mattiuzzi A., Jabin I., Mangeney C., Roux C., Renaud O., Santos L., Bergamini J.F., Hapiot P., Lagrost C., Electrografting of calix[4]arene diazonium salts to form versatile robust platforms for spatially controlled surface functionalization, *Nature Com.*, **2012**, *3*, p. 2121/1.
- [7] Leroux Y.R., Fei H., Noël J.-M., Roux C., Hapiot P., Efficient covalent modification of a carbon surface: use of a silyl protecting group to form an active monolayer, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*, p. 14039.
- [8] Stockhausen V., Ghilane J., Martin P., Trippel-Allard G., Randriamahazaka H., Lacroix J.C., Grafting oligothiophenes on surfaces by diazonium electroreduction: a step toward ultrathin junction with well-defined metal/oligomer interface, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, p. 14920.
- [9] a) Martin P., Della Rocca M.L., Anthore A., Lafarge P., Lacroix J.C., Organic electrodes based on grafted oligothiophene units in ultrathin, large area, molecular junction, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, *134*, p. 154 ; b) Yan H., Bergren A.J., McCreery R., Della Rocca M.L., Martin P., Lafarge P., Lacroix J.C., Activationless charge transport across 4.5 to 22 nm in molecular electronic junctions, *PNAS*, **2013**, *110*(14), p. 5326 ; c) Sayed Y., Bayat A., Kondratenko M., Leroux Y., Hapiot P., McCreery R.L., Bilayer molecular electronics: all-carbon electronic junctions containing molecular bilayers made with "click" chemistry, *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, *135*, p. 12972.
- [10] a) Gam Derouich S., Rinfray C., Izzet G., Pinson J., Gallet J.J., Kanoufi F., Proust A., Combellas C., Control of the grafting of hybrid polyoxometalates on metal and carbon surfaces: toward submonolayers, *Langmuir*, **2014**, *30*, p. 2287 ; b) Ktari N., Quinson J., Teste B., Siaugue J.M., Kanoufi F., Combellas C., Immobilization of magnetic nanoparticles onto conductive surfaces modified by diazonium chemistry, *Langmuir*, **2012**, *28*, p. 12671.
- [11] Lalo H., Bon-Saint-Côme Y., Plano B., Etienne M., Walcarius A., Kuhn A., Site selective generation of sol-gel deposits in layered bimetallic macroporous electrode architecture, *Langmuir*, **2012**, *28*, p. 2323.
- [12] a) Santos L., Martin P., Ghilane J., Lacaze P.C., Lacroix J.C., Micro/nanostructured polypyrrole surfaces on oxidizable metals as smart electro-switchable coatings, *ACS Applied Materials & Interfaces*, **2013**, *5*, p. 10159 ; b) Santos L., Ghilane J., Lacroix J.C., Surface patterning based on nanosphere lithography and electroreduction of in situ generated diazonium cation, *Electrochem. Comm.*, **2012**, *18*, p. 20 ; c) Cernat A., Griveau S., Martin P., Lacroix J.C., Farcau C., Sandulescu R., Bedioui F., Electrografted nanostructured platforms for click chemistry, *Electrochem. Comm.*, **2012**, *23*, p. 141.
- [13] Guillemin Y., Ghanbaja J., Aubert E., Etienne M., Walcarius A., Electro-assisted self-assembly of cetyltrimethylammonium-templated silica films in aqueous media: critical effect of counteranions on the morphology and mesostructure type, *Chem. Mater.*, **2014**, *26*, p. 1848.
- [14] Noel J.M., Latus A., Lagrost C., Volanschi E., Hapiot P., Evidence for OH radical production during electrocatalysis of oxygen reduction on Pt surfaces: consequences and application, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, *134*, p. 2835.
- [15] a) Lhenry S., Leroux Y.R., Orain C., Conan F., Cosquer N., Poul N.L., Renaud O., Le Mest Y., Hapiot P., Locally induced and self-induced "electroclick" onto a self-assembled monolayer: writing and reading with SECM under unbiased conditions, *Langmuir*, **2014**, *30*, p. 4501 ; b) Quinton D., Maringa A., Griveau S., Nyokong T., Bedioui F., Surface patterning using scanning electrochemical microscopy to locally trigger a "click" chemistry reaction, *Electrochem. Comm.*, **2013**, *31*, p. 112.
- [16] Assessment of the potential & maturity of selected emerging research memory technologies workshop & ERD/ERM working group meeting (6-7 avril 2012), ITRS winter conference, Hsinchu, Taiwan (5 déc. 2012), www.itrs.net/reports.html
- [17] a) Terabe K., Hasegawa T., Nakayama T., Aono M., *Nature*, **2005**, *433*, p. 47 ; b) Lacaze P.C., Lacroix J.C., in *Mémoires électroniques: Mémoires électroniques organiques non-volatiles*, Ed. Hermès Penton, **2014**.
- [18] a) Janin M., Ghilane J., Lacroix J.C., Scanning electrochemical microscopy for the fabrication of copper nanowires: atomic contacts with quantized conductance, and molecular adsorption effect, *Electrochimica Acta*, **2012**, *83*, p. 7 ; b) Leroux Y.R., Fave C., Zigah D., Trippel A., Lacroix J.C., Atomic contacts via electrochemistry in water/cyclodextrin media: a step toward protected atomic contacts, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*(40), p. 13465 ; c) Chen Z.B., Peng Z.L., Liang J.H., Zhou X.S., Wu D.Y., Amatore C., Mao B.W., Gold atomic contact: electron conduction in the presence of interfacial charge transfer, *Electrochem. Comm.*, **2014**, *47*, p. 41.

- [19] Janin M., Ghilane J., Lacroix J.C., When electron transfer meets electron transport in redox-active molecular nanojunctions, *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, *135*, p. 2108.
- [20] a) Pebay C., Sella C., Thouin L., Amatore C., Mass transport at infinite regular arrays of microband electrodes submitted to natural convection: theory and experiments, *Anal. Chem.*, **2013**, *85*, p. 12062 ; b) Klymenko O.V., Svir I., Oleinick A., Amatore C., A novel approach to the simulation of electrochemical mechanisms involving acute reaction fronts at disk and band microelectrodes, *ChemPhysChem*, **2012**, *13*, p. 845.
- [21] a) Loget G., Zigah D., Bouffier L., Sojic N., Kuhn A., Bipolar electrochemistry: from materials science to motion and beyond, *Acc. Chem. Res.*, **2013**, *46*, p. 2513 ; b) Loget G., Kuhn A., Propulsion of microobjects by dynamic bipolar self-regeneration, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*, p. 15918 ; c) Loget G., Roche J., Gianessi E., Bouffier L., Kuhn A., Indirect bipolar electrodeposition, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, *134*, p. 20033 ; d) Kong S., Fontaine O., Roche J., Bouffier L., Kuhn A., Zigah D., Electropolymerization of polypyrrole by bipolar electrochemistry in an ionic liquid, *Langmuir*, **2014**, *30*, p. 2973.



J.C. Lacroix



F. Bedioui



P. Hapiot

Jean Christophe Lacroix

est professeur à l'UFR de Chimie de l'Université Paris Diderot et directeur adjoint du laboratoire ITODYS UMR 7086 où il anime l'équipe « Nano-électrochimie »¹.

Fethi Bedioui

est directeur de recherche au CNRS, directeur scientifique et des relations industrielles de Chimie ParisTech².

Philippe Hapiot

est directeur de recherche au CNRS, affecté à l'Institut des Sciences chimiques de Rennes³.

¹ Université Paris Diderot, Sorbonne Paris Cité, ITODYS, UMR 7086 CNRS, 15 rue Jean-Antoine de Baïf, F-75205 Paris Cedex 13.
Courriel : lacroix@univ-parisdiderot.fr

² PSL Research University, Chimie ParisTech, Unité de technologies chimiques et biologiques pour la santé, 11 rue Pierre et Marie Curie, F-75005 Paris.
Courriel : fethi.bedioui@chimie.paristech.fr

³ Institut des Sciences chimiques de Rennes, CNRS, Université de Rennes 1, UMR 6226, Équipe MaCSE, Campus de Beaulieu, F-35042 Rennes Cedex.
Courriel : philippe.hapiot@univ-rennes1.fr



LAB

www.knf.fr

4 boulevard d'Alsace 68128 Village-Neuf

CONCEPTEUR | FABRICANT

ÉVAPORATEURS ROTATIFS • GROUPES DE POMPAGE • CONTRÔLEURS DE VIDE

Découvrez nos nouveaux équipements pour le laboratoire

RC 600



SCC 950



VC 900

Pour + d'infos, contactez-nous : lab@knf.fr

Imageries électrochimiques et surfaces fonctionnelles

Sophie Griveau et Frédéric Kanoufi

Résumé	La préparation de surfaces fonctionnelles contrôlées à l'échelle micro- voire nanoscopique est à la base d'applications variées telles que le développement de surfaces intelligentes, de capteurs, de dispositifs électroniques souples pour le stockage d'information ou la conversion d'énergie. Cet article présente des approches électrochimiques récentes permettant la création et l'imagerie de telles surfaces fonctionnelles, selon des stratégies de type « écriture-lecture ».
Mots-clés	Surfaces fonctionnelles, microscopies électrochimiques, microélectrodes, fonctionnalisation locale, techniques couplées.
Abstract	Electrochemical imageries and functional surfaces Functional surfaces controlled at the micro- to the nanometric scale are essential for several applications such as development of smart surfaces, sensors, soft electronic devices for informations storage or energy conversion. This article focuses on electrochemical approaches allowing the creation and imagery of such surfaces, by the use of "write-read" strategies.
Keywords	Functional surfaces, electrochemical microscopies, microelectrodes, local surface fonctionnalization, coupled techniques.

Pourquoi préparer des surfaces fonctionnelles à l'échelle micro- ou nanoscopique ?

La maîtrise de la décoration de surfaces par des couches minces organiques et fonctionnelles est à la base d'applications aussi variées que le développement de surfaces intelligentes, de capteurs, de dispositifs permettant le stockage d'information ou encore la conversion d'énergie. Un des apports considérables des nanosciences à ces domaines est le contrôle de la méso- ou nanostructuration des interfaces, qui permet d'augmenter les surfaces actives et de faciliter les processus de transport. L'efficacité des dispositifs structurés fonctionnels repose alors sur l'optimisation du couplage (électro)chimique entre interfaces structurées et agent fonctionnel. Il est alors essentiel de savoir préparer et analyser de telles interfaces.

Comment réaliser des imageries électrochimiques d'interfaces ?

L'émergence des surfaces fonctionnelles a entraîné le développement de nouveaux outils adaptés à l'observation et/ou au contrôle de phénomènes physico-chimiques locaux aux interfaces à l'échelle micrométrique, voire à l'échelle de nano-objets uniques. Les stratégies privilégiées utilisent le concept de « lecture-écriture » : il s'agit d'interroger ces objets par la génération locale d'un stimulus tout en analysant quasi simultanément son effet. L'électrochimie est la discipline par excellence pour étudier les transferts de charges ou de masse aux interfaces. La microscopie électrochimique désigne l'ensemble des techniques capables d'imager des processus électrochimiques locaux avec une résolution micro- ou nanométrique. Deux modes d'imagerie sont envisageables : en mode balayage ou par observation plein champ.

Microscopie électrochimique à balayage

La SECM (« Scanning ElectroChemical Microscopy ») consiste à balayer, dans le champ proche d'une interface, une

sonde capable de récolter une information électrochimique ou redox locale [1-2]. Dans sa configuration la plus populaire, nommée mode de régénération (« feedback mode »), la sonde SECM est une ultramicroélectrode (UME) de dimension nano- ou micrométrique positionnable dans les trois directions de l'espace. Le courant traversant l'UME rend compte de la régénération d'une espèce redox entre la sonde (où elle est consommée : Red sur la *figure 1a*) et l'interface (où elle est régénérée) et permet de lire la réactivité chimique de l'interface. C'est un outil de choix pour imager des réactions électrochimiques locales se produisant à diverses interfaces (sol/liq, liq/liq...) pendant leur fonctionnement (*in operando*), comme des interfaces molles fonctionnelles (e.g. vésicules ou gels, *figure 1a*).

Le développement du SECM dans les années 1990 est lié à la fabrication reproductible d'UME. Depuis lors, d'autres sondes locales ont été mises en œuvre tant pour la réalisation de sondes spécifiques que pour repousser les limites de résolution : les nanoélectrodes, qui permettent l'obtention d'images SECM avec une résolution submicrométrique [4], ou les sondes AFM, dont une partie infime de la pointe lit une activité électrochimique, permettant ainsi la résolution de motifs submicrométriques présentant des propriétés redox [5]. La fabrication de nanopipettes ouvre des perspectives prometteuses. Comme indiqué sur la *figure 1b*, elles permettent de former des nanocellules électrochimiques au voisinage de matériaux conducteurs pour en obtenir des images électrochimiques haute résolution [6].

Microscopie électrochimique plein champ

Ce mode utilise une observation (lecture) plein champ d'une interface alors que celle-ci est soumise à une sollicitation électrochimique (écriture). Il concerne toutes les configurations combinant une visualisation par microscopie optique d'un phénomène électrochimique. L'imagerie de processus électrochimiques originalement obtenue par émission de fluorescence (détaillée en [7]) s'étend, depuis peu, à d'autres modes d'observation grâce au développement de détecteurs

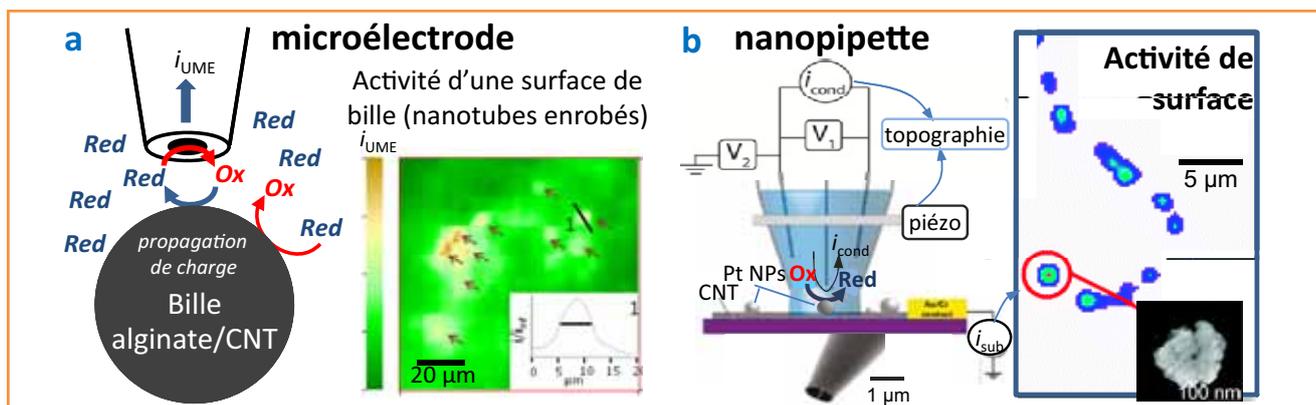


Figure 1 - Microscopies électrochimiques à balayage : (a) SECM ; (b) SECCM (par nanocellule électrochimique). Schémas de principe et applications d'imagerie d'activité électrochimique : (a) image de surface de billes d'hydrogel enrobant des nanotubes de carbone (CNT) : à forte concentration en CNT, l'image révèle la topographie de la bille ; ici, à plus faible concentration, les régions plus réactives (haut courant d'oxydation, i_{UME} , cf. flèches) révèlent l'agrégation de CNT dans des microdomaines conducteurs ; (b) activité catalytique de nanoparticules de Pt immobilisées sur un nanotube de carbone (ici pour la réduction de H^+ en H_2).

D'après [3] © 2015 Royal Society of Chemistry, et [6] © 2011 American Chemical Society, avec autorisation.

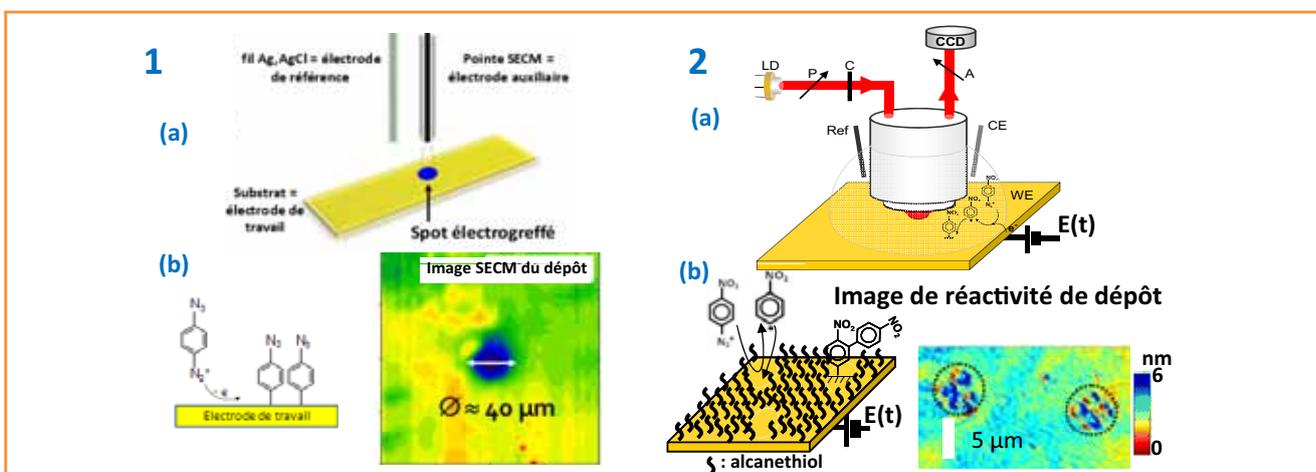


Figure 2 - Microscopies électrochimiques et modification de surface localisée par électrogreffage d'un sel de diazonium. (1) Greffage local par SECM en mode direct : (a) principe et (b) image SECM du motif. (2) Microscopie électrochimique plein champ optique : (a) principe de l'imagerie ellipsométrique et (b) image de la réactivité chimique locale sur surfaces structurées (par lithographie) par mesure de la vitesse locale de greffage sur électrode d'or recouverte d'un thiol sauf dans des plots lithographiés.

D'après [17] © 2011 Elsevier, et [9] © 2013 American Chemical Society, avec autorisation.

optiques (CCD) et de modes de détection optique avancés (superlocalisation nanométrique de trajectoires d'entités individuelles, prix Nobel de chimie 2015). L'électrochimie est ainsi couplée à des détections spectroscopiques : Raman exalté (SERS), FT-IR ou absorption UV-visible [8]. Les microscopies par résonance de plasmon de surface (SPR), interférométrie, ellipsométrie ou simplement via la variation de réflectivité de surface offrent une imagerie « label-free ». Comme schématisé sur la figure 2(2), une surface d'électrode est éclairée avec un faisceau lumineux dont le faisceau réfléchi est collecté sur une caméra CCD. La variation d'intensité lumineuse, sur chaque pixel, rend compte des changements de réflectivité et, selon les lois de Fresnel, des variations locales d'indice de réfraction à l'électrode. On image ainsi la vitesse d'écriture ou la réactivité de surface au cours de processus (électro)chimiques (corrosion, électrodépôts...). Le dépôt de couches est suivi en temps réel et *in situ* sur microélectrodes individuelles ou en réseaux, avec une résolution latérale $< 0,3 \mu\text{m}$ et une sensibilité en épaisseur $< 0,2 \text{ nm}$ [9-10]. Les microscopies récentes de superlocalisation offrent une lecture en 3D de processus (électro)chimiques au niveau de nanoparticules individuelles [11].

Quelles méthodologies pour concevoir des surfaces fonctionnelles ?

Les voies chimiques pour fonctionnaliser l'ensemble d'une surface utilisent des greffons de la forme Z-R-Y, où Z est le groupement terminal fonctionnel, R un espaceur et Y le groupe réactif pour l'ancrage sur la surface. La méthodologie plus exploitée de l'auto-assemblage de monocouches (SAM) de molécules organiques forme des couches Z-R-SURF à haut degré d'organisation. L'électrochimie joue un rôle majeur car elle permet (i) d'activer l'adsorption des SAM, ou (ii) de produire des dépôts sur une plus grande variété de substrats en générant le greffon réactif à leur voisinage (figure 2). Différents greffons sont déposés, *via* des espèces radicalaires électrogénérées, à partir de sels d'aryldiazonium, d'amines, d'acides carboxyliques, de vinyliques... [12-14]. Enfin, l'électrochimie fournit des solutions lithographiques originales en utilisant la SECM ou des gabarits (templates) [15-16].

Méthodes utilisant la SECM

Deux voies principales en SECM permettent l'écriture sur surface par fonctionnalisation locale. En mode direct, la surface

à modifier sert d'électrode de travail et la sonde de contre-électrode, positionnée à très faible distance de la surface (figure 2). Ce confinement permet de générer, en vis-à-vis de la sonde, des motifs micrométriques métalliques, de couches minces de polymères conducteurs, et l'électrodeffage localisé de sels d'aryldiazonium (figure 2) [17]. En mode feedback, la sonde sert à générer localement un réactif pour induire ou catalyser une réaction avec la surface sous-jacente et la fonctionnaliser [2]. De telles fonctionnalisations ont notamment été obtenues sur carbone par formation locale *in situ* de sels d'aryldiazonium *via* la production à la sonde de l'amine correspondante [18]. D'autres approches consistent à déclencher localement une réaction, telle que des réactions de « chimie click », comme la réaction de cycloaddition de Huisgen catalysée au cuivre(I). Il s'agit d'électrogénérer le catalyseur à la sonde au voisinage de la surface à fonctionnaliser pour induire localement la réaction de « click » sur une surface préfonctionnalisée en présence de l'espèce à greffer [19]. Ces stratégies sont étendues à diverses réactions de formation/rupture de liaisons chimiques sur surfaces, telles que l'écriture-lecture-effacement réversible d'information chimique [20] ou la croissance de couches polymères [21].

Conclusion et perspectives

Pouvoir encoder (écrire), effacer, à haute densité, ainsi que lire, des informations chimiques sur des zones nano- ou microfonctionnelles d'un substrat est à la base d'applications variées telles que les capteurs multiplexés parallèles, les mémoires moléculaires, ou la génération de bibliothèques moléculaires pour le screening de réactions (catalyse, pharmacie...). Les microscopies électrochimiques sont essentielles dans ces domaines. Elles permettent aussi de définir des voies originales de lithographie chimique douce de diverses interfaces. Même si les résolutions actuelles, de 0,1 à quelques μm , ne sont pas compétitives avec les lithographies issues de la microélectronique, elles pourraient s'avérer prometteuses pour l'électronique organique, imprimée sur supports flexibles.

Références

- [1] Kanoufi F., *L'Act. Chim.*, **2007**, 311, p. 36.
 [2] *Scanning Electrochemical Microscopy*, 2nd ed., A.J. Bard, M.V. Mirkin (eds), CRC Press, **2012**.

- [3] Noël J.-M., Mottet L., Bremond N., Poulin P., Combellas C., Bibette J., Kanoufi F., *Chem. Sci.*, **2015**, 6, p. 3900.
 [4] Damian A., Maroun F., Allongue P., *Phys. Rev. Lett.*, **2009**, 102, p. 196101.
 [5] Anne A., Chovin A., Demaille C., Lafouresse M., *Anal. Chem.*, **2011**, 83, p. 7924.
 [6] Lai S.C.S., Dudin P.V., Macpherson J.V., Unwin P.R., *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133, p. 10744.
 [7] Sojic N., *L'Act. Chim.*, **2015**, 400-401, p. 20.
 [8] Renault C., Andrieux C.P., Tucker R.T., Brett M.J., Balland V., Limoges B., *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134, p. 6834.
 [9] Munteanu S., Garraud N., Roger J.P., Amiot F., Shi J., Chen Y., Combellas C., Kanoufi F., *Anal. Chem.*, **2013**, 85, p. 1965.
 [10] Munteanu S., Roger J.P., Fedala Y., Amiot F., Combellas C., Tessier G., Kanoufi F., *Faraday Discuss.*, **2013**, 164, p. 241.
 [11] Patel A.N., Martinez-Marrades A., Brasiliense V., Koshelev D., Besbes M., Kuszelewicz R., Combellas C., Tessier G., Kanoufi F., *Nano Lett.*, **2015**, doi: 10.1021/acs.nanolett.5b02921.
 [12] Pinson J., Bélanger D., *Chem. Soc. Rev.*, **2011**, 40, p. 3995.
 [13] Menanteau T., Levillain E., Breton T., *Chem. Mater.*, **2013**, 25, p. 2905.
 [14] Hetemi D., Kanoufi F., Combellas C., Pinson J., Podvorica F.I., *Langmuir*, **2014**, 30, p. 13907.
 [15] Santos L., Martin P., Ghilane J., Lacaze P.-C., Randriamahazaka H., Abrantes L.M., Lacroix J.C., *Electrochem. Comm.*, **2010**, 12, p. 872.
 [16] Cernat A., Griveau S., Martin P., Lacroix J.C., Farcau C., Sandulescu R., Bedioui F., *Electrochem. Comm.*, **2012**, 23, p. 141.
 [17] Coates M., Cabet E., Griveau S., Nyokong T., Bedioui F., *Electrochem. Comm.*, **2011**, 13, p. 150.
 [18] Coughon C., Gohier F., Bélanger D., Mauzeroll J., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, 48, p. 4006.
 [19] Quinton D., Maringa A., Griveau S., Nyokong T., Bedioui F., *Electrochem. Comm.*, **2013**, 31, p. 112.
 [20] Latus A., Noël J.-M., Volanschi E., Lagrost C., Hapiot P., *Langmuir*, **2011**, 27, p. 11206.
 [21] Nunige S., Cornut R., Hazimeh H., Hauquier F., Lefrou C., Combellas C., Kanoufi F., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, 51, p. 5208.



S. Griveau

Sophie Griveau

est maître de conférences à Chimie ParisTech*.

Frédéric Kanoufi

est directeur de recherche au CNRS à l'Université Paris Diderot, Laboratoire ITODYS**.



F. Kanoufi

* PSL Research University, Chimie ParisTech, Unité de Technologies chimiques et biologiques pour la santé, CNRS UMR 8258, Inserm U1022, ENSCP, 11 rue Pierre et Marie Curie, F-75231 Paris Cedex 05. Courriel : sophie.griveau@chimie-paristech.fr

** Sorbonne Paris Cité, Université Paris Diderot, ITODYS, CNRS UMR 7086, 15 rue Jean-Antoine de Baïf, F-75013 Paris. Courriel : frederic.kanoufi@univ-paris-diderot.fr

Index des annonceurs

EDIF	p. 19	Origalys	3 ^e de couv.
EDP Sciences	p. 101	Pôle Chimie Balard	p. 4-5
EuCheMS	encart	UdPPC	p. 107
Fondation de la Maison de la Chimie	p. 101, 117	UPMC	2 ^e de couv.
KNF	p. 50		



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 - http://www.edif.fr

Rendre fonctionnels des matériaux carbonés grâce à l'électrochimie

Steven Le Vot, Renaud Cornut et Bruno Jusselme

- Résumé** Avec la raréfaction des métaux et l'augmentation de la demande, le développement de matériaux carbonés fonctionnels devient une nécessité autant pour l'électronique que pour le développement de nouvelles sources d'énergie. Les nanomatériaux carbonés, tels que les nanotubes de carbone ou le graphène, sont des objets de choix qu'il est possible de fonctionnaliser à façon grâce à l'électrochimie. Différentes stratégies peuvent être envisagées, suivant la fonction désirée et la nature du système : électrode poreuse, film fin ou objet individuel.
- Mots-clés** **Électrogreffage, nanotubes de carbone, sels de diazonium, graphène, films minces.**
- Abstract** **Functional carbon materials thanks to electrochemistry**
Because they become scarce and because global needs increase every day, it is now crucial to design new functional carbonaceous materials in order to replace metals commonly used in devices for electronics or energy storage and supply. In particular, carbon nanotubes and graphene are very attractive candidates that have versatility properties that can be tuned on demand thanks to electrochemistry. This technique enables many strategies depending on the desired functionality and the nature of the system: porous electrode, thin film and individual object.
- Keywords** **Electrografting, carbon nanotubes, diazonium salts, graphene, thin film.**

Les nanomatériaux carbonés suscitent un grand intérêt car ils ont des propriétés remarquables de tenue mécanique, de stabilité et de conduction électronique, tout en combinant une grande disponibilité et un faible coût de fabrication. C'est le cas en particulier des nanotubes de carbone et du graphène, de plus en plus incontournables pour de nombreuses applications allant de l'électronique à l'électrocatalyse. Suivant les applications visées, l'électrochimie a ainsi été utilisée pour rendre fonctionnels des matériaux volumiques ou analyser et fonctionnaliser des objets individuels.

Électrodes poreuses à base de nanotubes de carbone

Les électrodes poreuses sont le cœur fonctionnel de nombreux systèmes électrochimiques assurant la conversion de l'énergie (piles à combustible, batteries, supercondensateurs) ou la détection d'espèces (biocapteurs). Ces matériaux doivent avoir une aire développée très importante pour que l'on puisse obtenir des performances spécifiques (volumiques ou massiques) exceptionnelles. Les nanotubes de carbone ont potentiellement toutes les propriétés requises pour la fabrication d'électrodes poreuses, en particulier grâce à leur géométrie (longueur de plusieurs microns pour un diamètre allant typiquement de 1 à 10 nm suivant la nature des nanotubes). La nature et la fonctionnalisation des nanotubes de carbone jouent un rôle primordial sur de nombreux aspects de la fabrication d'électrodes poreuses efficaces. À titre d'illustration, différents paramètres – surface spécifique, conductivité et mouillabilité – ont pu être optimisés pour des matériaux cata-

lytiques à base de phthalocyanines ou porphyrines de cobalt et de fer assurant la réduction de l'oxygène en milieux aqueux [1]. La comparaison des différents catalyseurs montre clairement que d'une part les supports carbonés à base de nanotubes de carbone multi-parois sont plus efficaces, et d'autre part que le traitement chimique par oxydation des nanotubes augmente les performances électrocatalytiques en améliorant les densités de courant.

Un autre défi est lié au transfert de charges au sein de l'électrode. Pour cela, en plus de la nature du site catalytique, la proximité entre ce site et le support carboné s'avère essentielle. Pour cet aspect, l'électrogreffage est une possibilité particulièrement attrayante qui permet de fixer directement les systèmes redox et/ou les sites catalytiques sur le chemin de propagation des électrons dans le réseau 3D des nanotubes de carbone. Le greffage électrochimique de sels de diazonium [2] est une méthode très efficace sur les matériaux carbonés : l'activation du sel de diazonium *via* leur réduction électrochimique permet de greffer le radical formé près des sites d'arrivée des électrons au sein du matériau, ce qui génère rapidement et dans des conditions douces des films robustes constitués de liaisons covalentes. Deux stratégies peuvent alors être adoptées : une première méthode consiste à synthétiser directement la molécule redox comportant des fonctions diazonium. Cette méthode a été appliquée pour l'immobilisation directe sur un réseau de nanotubes de complexes métalliques bipyridines [3], qui conservent leurs propriétés optiques et redox. La deuxième stratégie envisageable se fait en deux étapes : dans un premier temps, une molécule fonctionnelle (comportant une fonction amine, ou

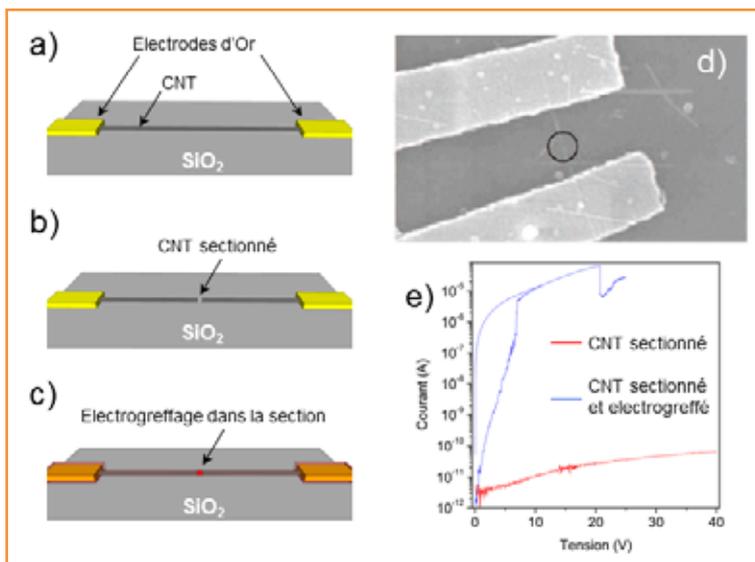


Figure - Schéma d'un nanotube de carbone multi-paroi (CNT) a) connecté à deux électrodes, b) sectionné par passage d'un fort courant, c) sectionné et fonctionnalisé par électrogreffage dans la cavité et sur les deux sections de nanotube. d) Image MEB d'un échantillon fabriqué en greffant le polymère sur un nanotube sectionné (le cercle noir indique la zone sectionnée). e) Caractéristique I(V) pour le même échantillon avec en rouge le nanotube sectionné et en bleu le nanotube sectionné puis greffé [7].

acide carboxylique, ou aldéhyde...) est greffée sur la surface carbonée grâce à la fonction diazonium ; puis dans un deuxième temps, le système redox d'intérêt est fixé en utilisant la seconde fonction de la molécule. Cette méthode a notamment permis d'immobiliser des complexes bio-inspirés de nickel [4], conduisant à un matériau électrocatalytique sans métaux nobles qui assure la production et la consommation de l'hydrogène.

Localisation de la fonctionnalisation sur le graphène

Le graphène suscite actuellement une attention croissante. En plus des avantages habituels des matériaux carbonés – disponibilité, conductivité électronique importante, bonne tenue mécanique, stabilité... –, il a la propriété d'être transparent. Cependant, sa production à grande échelle est difficile, et il est de plus compliqué à manipuler. Au contraire, l'oxyde de graphène est facile à produire *via* l'exfoliation du graphite après oxydation, et forme une suspension stable en solution, ce qui facilite son intégration dans les dispositifs (biodétection, électronique). Ainsi, à partir d'un film d'oxyde de graphène (isolant à l'état natif), il est possible de créer des pistes conductrices par une réduction localisée initiée par la présence d'une microélectrode à proximité du substrat [5]. Ceci a permis de créer des pistes conductrices qui peuvent par la suite être fonctionnalisées par électrogreffage de sel de diazonium.

Analyse et fonctionnalisation de nano-objets individuels

L'électrochimie peut enfin servir à augmenter ou à étudier les fonctionnalités d'objets carbonés individuels, feuillets de

graphène oxydés ou nanotubes. Dans ce domaine, la microscopie électrochimique offre des opportunités uniques pour caractériser les propriétés de transports de feuillets de graphène oxydés individualisés [6].

Il est enfin possible d'induire individuellement une fonctionnalité à un objet unique. Par exemple, après avoir connecté des électrodes métalliques à un nanotube multi-paroi, on peut couper le nanotube par effet joule et remplir la cavité ainsi créée par des complexes de trisbipyridine de fer en utilisant l'électrogreffage des sels de diazonium [7]. On obtient alors un composant à deux bornes qui a différents états de conduction (memristor) et qui peut être utilisé pour le stockage de l'information ou le calcul neuromorphique (voir figure).

En conclusion, les différents exemples présentés ici illustrent la diversité qu'offre l'électrochimie pour l'analyse et la modification de matériaux carbonés. Les substrats qui peuvent bénéficier de l'électrochimie vont des matériaux tridimensionnels poreux à des nano-objets individualisés.

Références

- [1] Morozan A., Campidelli S., Filoramo A., Jusselme B., Palacin S., Catalytic activity of cobalt and iron phthalocyanines or porphyrins supported on different carbon nanotubes towards oxygen reduction reaction, *Carbon*, **2011**, 49, p. 4839.
- [2] Belanger D., Pinson J., Electrografting: a powerful method for surface modification, *Chem. Soc. Rev.*, **2011**, 40, p. 3995.
- [3] Jusselme B., Bidan G., Billon M., Goyer C., Kervella Y., Guillerez S., Hamad E.A., Goze-Bac C., Mevellec J.-Y., Lefrant S., One-step electrochemical modification of carbon nanotubes by ruthenium complexes via new diazonium salts, *J. Electroanal. Chem.*, **2008**, 621, p. 277.
- [4] Le Goff A., Artero V., Jusselme B., Tran P.D., Guillet N., Métayé R., Fihri A., Palacin S., Fontecave M., From hydrogenases to noble metal-free catalytic nanomaterials for H₂ production and uptake, *Science*, **2009**, 326, p. 1384.
- [5] Azevedo J., Fillaud L., Bourdillon C., Noël J.-M., Kanoufi F., Jusselme B., Derycke V., Campidelli S., Cornut R., Localized reduction of graphene oxide by electrogenerated naphthalene radical anions and subsequent diazonium electrografting, *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, 136, p. 4833.
- [6] Bourgeteau T., Le Vot S., Bertucchi M., Derycke V., Jusselme B., Campidelli S., Cornut R., New insights into the electronic transport of reduced graphene oxide using scanning electrochemical microscopy, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2014**, 5, p. 4162.
- [7] Cabaret T., *Étude, réalisation et caractérisation de memristors organiques électro-greffés en tant que nanosynapses de circuits neuro-inspirés*, Thèse de doctorat, Université Paris-Sud, **2014**.



S. Le Vot



R. Cornut



B. Jusselme

Steven Le Vot est post-doctorant, Renaud Cornut et Bruno Jusselme, chercheurs, au Laboratoire d'Innovation en Chimie des Surfaces et Nanosciences (LICSEN), CEA-Saclay*.

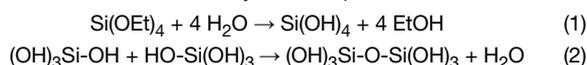
* LICSEN, CEA-Saclay, IRAMIS, NIMBE/UMR 3685, F-91191 Gif-sur-Yvette. Courriels : steven.le-vot@cea.fr ; renaud.cornut@cea.fr ; bruno.jusselme@cea.fr

Mésosstructuration d'interfaces et immobilisation de protéines et de bactéries par électrogénération sol-gel pour des applications analytiques

Mathieu Etienne et Grégoire Herzog

- Résumé** Le principe de l'électrogénération sol-gel est présenté. Ce procédé a été appliqué à la mésosstructuration de surfaces d'électrodes et de micro-interfaces liquide-liquide, à la modification d'électrodes nanostructurées, à l'immobilisation de protéines redox et de bactéries. Des applications analytiques ont été considérées à ces différentes étapes de développement, pour la détection d'ions de métaux lourds et de molécules biologiques en milieu aqueux.
- Mots-clés** Silice mésoporeuse, protéine redox, bactérie, capteur, biocapteur, biosenseur, interface liquide-liquide.
- Abstract** **Mesostructuring of interfaces and protein and bacteria immobilization by sol-gel electrogeneration for analytical applications**
The principle of sol-gel electrogeneration is described. This process has been applied to electrode surfaces and liquid-liquid interfaces mesostructuring, to the immobilization of redox proteins and bacteria. Analytical applications have been considered at these different stages of research, for the detection of heavy metals ions and biological molecules in aqueous media.
- Keywords** **Mesoporous silica, redox proteins, bacteria, sensor, biosensor, liquid-liquid interface.**

La synthèse de silice par voie sol-gel est largement basée sur des précurseurs synthétiques, les alcoxydes de silicium, en particulier parce qu'ils permettent la fabrication de matériaux hybrides organiques-inorganiques en utilisant des molécules dérivées de type organoalcoxyasilane [1]. Cette réaction sol-gel est représentée de façon schématique dans les équations suivantes en prenant l'exemple de la réaction du tétraéthoxysilane en présence d'eau :



L'équation (1) décrit la réaction d'hydrolyse qui se produit dans ce sol, conduisant à la formation d'acide silicique et d'éthanol. Cette espèce peut ensuite réagir selon l'équation (2) par formation d'une liaison siloxane et libération d'une molécule d'eau. La succession de ces réactions de condensation conduit alors à une gélification. La réaction d'hydrolyse est rapide en milieu légèrement acide (pH 3). Mais dans ces mêmes conditions, la réaction de condensation est lente. Il est alors possible d'accélérer cette phase de gélification en augmentant le pH à une valeur supérieure à 9.

Ce changement de pH peut être obtenu par électrochimie [2]. En effet, les ions OH^- peuvent être générés par électrolyse cathodique du sol à un potentiel suffisamment réducteur. Cette production locale du catalyseur de gélification par réaction électrochimique permet alors de confiner la transition sol-gel sur une épaisseur limitée à proximité de la surface d'électrode. D'un point de vue pratique, cette électrolyse est conduite pendant quelques secondes ou dizaines de secondes seulement. La *figure 1* présente différents développements menés au Laboratoire de chimie physique et microbiologie pour l'environnement sur la base de ce dépôt électrochimique de silice par voie sol-gel. Il s'agissait d'introduire des motifs de tailles de l'ordre du nm, de la dizaine de nm et enfin de la centaine de nm, pour donner une fonction analytique à ce film déposé sur électrode.

Mésosstructuration induite par électrogénération sol-gel

Les travaux ont été initiés par l'électrogénération de la couche de silice en présence de tensioactifs de type alkylammonium [3].

Cette molécule était introduite dans un milieu hydro-alcoolique à une concentration suffisante pour former des micelles. Par application du potentiel d'électrolyse pendant quelques secondes ou dizaines de secondes, le sol préparé en milieu acide et constitué d'oligomères de silice va rapidement gélifier. Dans le même temps, la tension appliquée à l'électrode, typiquement -1,3 V vs Ag/AgCl, induit une orientation préférentielle du système micellaire et conduit par auto-organisation à la formation d'un film hybride mésoporeux à la surface de l'électrode. L'épaisseur du film dépend du temps d'électrolyse et de la concentration en précurseur de silice. Après stabilisation de la matrice, l'extraction du tensioactif permet de libérer des mésopores dont la taille varie entre 1,3 et 3,3 nm en fonction du tensioactif utilisé [4]. L'incorporation de fonctions amine par co-condensation entre le tétraéthoxysilane et l'aminopropyltriéthoxysilane conduit à un matériau poreux et fonctionnel applicable à la préconcentration chimique des ions Cu^{II} d'une solution aqueuse avant leur détection électrochimique jusqu'à une limite de détection de 3×10^{-9} M [5].

Immobilisation de protéines redox et modification d'électrodes nanostructurées

La taille des protéines redox qui ont ensuite été immobilisées par ce procédé d'électrogénération sol-gel est de l'ordre d'une dizaine de nm. L'objet de cette étude était d'abord de montrer que la protéine redox conservait, après son immobilisation par électrogénération dans un gel de silice, une activité catalytique utilisable pour l'élaboration d'un capteur ou d'un bioprocédé d'électrosynthèse. Nous voulions ensuite montrer que l'électrochimie pouvait autoriser un contrôle très fin de la croissance du film pour modifier de façon optimale une électrode nanostructurée. Un exemple est donné dans la *figure 1* pour l'obtention d'une électrode biofonctionnelle composée de fibres de platine ayant un diamètre d'environ 60 nm qui ont été recouvertes d'une couche mince de silice contenant la glucose oxydase. Cette protéine redox catalyse l'oxydation du β -D-glucose en D-glucono-1,5-lactone en produisant du H_2O_2 qui peut alors être détecté par les nanofibres de platine pour former un capteur glucose

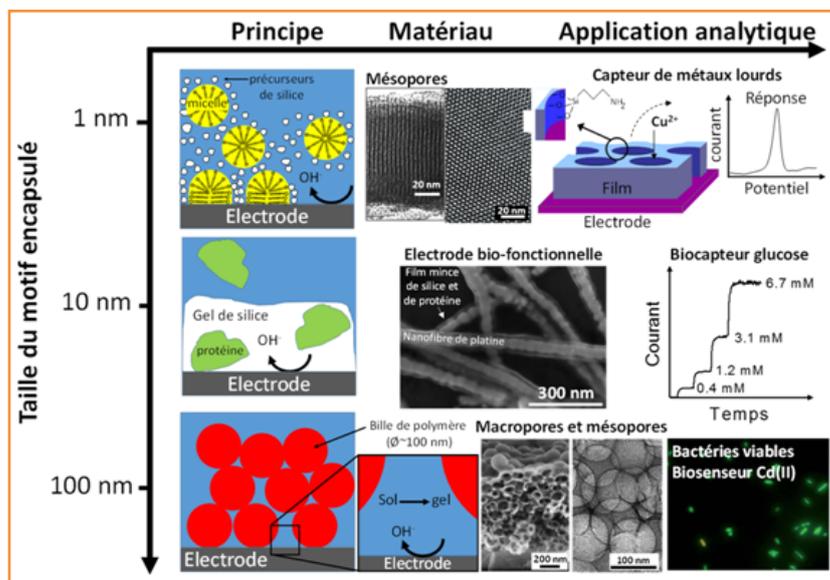


Figure 1 - Illustrations du principe d'électrogénération sol-gel, du matériau obtenu et de l'application analytique en fonction de la taille du motif encapsulé (micelles, protéines, particules ou bactéries). Les applications analytiques sont la détection de métaux lourds par redissolution anodique (Cu^{II}, en haut) ou par bioluminescence (Cd^{II}, en bas) et la détection de glucose (milieu).

dont la réponse en courant est ici dépendante de la concentration en glucose de 0,4 à 6,7 mM [6].

Macrostructuration et immobilisation de bactéries

Des objets plus grands, de l'ordre de la centaine de nm, peuvent enfin être recouverts ou immobilisés par la silice électrogénérée. Si l'électrogénération sol-gel est conduite en présence de tensioactifs et de billes de polystyrène, la calcination de ces agents texturants produit une double porosité, macroporeuse (~ 100 nm) et mésoporeuse (~ 3 nm) [7]. Si des bactéries viables sont utilisées, l'électrogénération sol-gel menée en présence de silicate de sodium conduit à la formation sur l'électrode d'un matériau hybride dans lequel les bactéries conservent une viabilité et sont utilisées comme biosenseur environnemental [8]. Les bactéries expriment dans cet exemple une fluorescence en présence de 10⁻⁶ M d'ions Cd^{II}.

Modification de l'interface liquide-liquide par de la silice mésoporeuse

La silice mésoporeuse peut aussi être générée par électrochimie à l'interface formée entre deux solutions non miscibles. Pour ce type d'électrochimie inhabituelle, l'électrode de travail, où d'ordinaire ont lieu les transferts d'électrons, est remplacée par l'interface formée entre une phase organique et une phase aqueuse. Les événements électrochimiques à l'interface liquide-liquide sont les transferts d'ions, contrôlés par la différence de potentiel appliquée entre les deux phases et donnant lieu à des variations de courant [9]. En appliquant le potentiel adéquat, le tensioactif est transféré de la phase organique vers la phase aqueuse, catalysant la condensation de la silice autour des micelles de tensioactif. Les conditions de dépôts telles que la concentration initiale de tensioactif dans la phase organique et la quantité de tensioactif transférée influent sur la morphologie du dépôt tant à l'échelle microscopique qu'à l'échelle mésoscopique [10]. Les dépôts de silice ont été caractérisés en étudiant le transfert à l'interface liquide-liquide modifiée de six ions modèles. L'impact de la présence de la silice mésoporeuse à l'interface liquide-liquide varie en fonction de la taille et de la charge des ions étudiés,

offrant la possibilité future d'utiliser ces dépôts de silices comme filtres moléculaires à des fins analytiques.

Conclusion

L'orientation remarquable des pores obtenue sous potentiel électrolytique par auto-assemblage de micelles tensioactives et de précurseurs de silice est un bon exemple de l'apport de l'électrochimie dans ce monde des matériaux nanostructurés. La richesse de la chimie sol-gel vient de la grande diversité des matériaux hybrides pouvant être préparés et nous avons voulu montrer ici que des protéines ou même des cellules vivantes pouvaient être immobilisées par électrogénération sol-gel, ouvrant la voie à l'élaboration de dispositifs bioélectrochimiques pour l'analyse ou l'électrosynthèse enzymatique ou microbienne. Enfin, l'extension de ces différents concepts pour conduire des expériences à l'interface liquide-liquide contribuera certainement dans les années à venir à la dynamique de ce domaine de recherche.

Références

- [1] Sanchez C., Rozes L., Ribot F., Laberty-Robert C., Grosso D., Sassoie C., Boissière C., Nicole L., "Chimie douce": a land of opportunities for the designed construction of functional inorganic and hybrid organic-inorganic nanomaterials, *Comptes Rendus Chimie*, **2010**, 13, p. 3.
- [2] Shacham R., Avnir D., Mandler D., Electrodeposition of methylated sol-gel films on conducting surfaces, *Adv. Mater.*, **1999**, 11, p. 384.
- [3] Walcarius A., Sibottier E., Etienne M., Ghanbaja J., Electrochemically assisted self-assembly of mesoporous silica thin films, *Nat. Mater.*, **2007**, 6, p. 602.
- [4] Etienne M., Guillemin Y., Grosso D., Walcarius A., Electrochemical approaches for the fabrication and/or characterization of pure and hybrid templated mesoporous oxide thin films: a review, *Anal. Bioanal. Chem.*, **2013**, 405, p. 1497.
- [5] Etienne M., Goux A., Sibottier E., Walcarius A., Oriented mesoporous organosilica films on electrode: a new class of nanomaterials for sensing, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **2009**, 9, p. 2398.
- [6] Mazurenko I., Etienne M., Ostermann R., Smarsly B.M., Tananaiko O., Zaitsev V., Walcarius A., Controlled electrochemically-assisted deposition of sol-gel biocomposite on electrospun platinum nanofibers, *Langmuir*, **2011**, 27, p. 7140.
- [7] Etienne M., Sallard S., Schröder M., Guillemin Y., Mascotto S., Smarsly B.M., Walcarius A., Electrochemical generation of thin silica films with hierarchical porosity, *Chem. Mater.*, **2010**, 22, p. 3426.
- [8] Ghach W., Etienne M., Billard P., Jorand F.P.A., Walcarius A., Electrochemically assisted bacteria encapsulation in thin hybrid sol-gel films, *J. Mater. Chem. B*, **2013**, 1, p. 1052.
- [9] Arrigan D.W.M., Herzog G., Scanlon M.D., Strutwolf J., Bioanalytical applications of electrochemistry at liquid-liquid micro-interfaces, In *Electroanalytical Chemistry*, Vol. 25, A.J. Bard, C.G. Zoski (eds), CRC Press, **2013**, p. 105-178.
- [10] Poltorak L., Herzog G., Walcarius A., Electrochemically assisted generation of silica deposits using a surfactant template at liquid/liquid micro-interfaces, *Langmuir*, **2014**, 30, p. 11453.



M. Etienne

Mathieu Etienne (auteur correspondant) et **Grégoire Herzog** sont chargés de recherche au CNRS, Laboratoire de chimie physique et microbiologie pour l'environnement, UMR 7564 CNRS, Université de Lorraine*.



G. Herzog

* Laboratoire de chimie physique et microbiologie pour l'environnement, UMR 7564 CNRS, Université de Lorraine, 405 rue de Vandœuvre, F-54600 Villers-lès-Nancy.
Courriels : mathieu.etienne@univ-lorraine.fr ;
gregoire.herzog@univ-lorraine.fr

Accumulateurs et supercondensateurs

Quels nouveaux systèmes pour des applications diversifiées ?

Thierry Brousse et Mathieu Morcrette

Résumé	Les dispositifs de stockage électrochimiques de l'énergie, accumulateurs et supercondensateurs, sont actuellement l'objet de nombreux développements, aussi bien fondamentaux qu'appliqués. Cet article présente les avancées les plus significatives dans les systèmes déjà commercialisés, du point de vue des matériaux, des électrolytes et des voies d'amélioration, ainsi que les systèmes plus prospectifs en pointant les verrous scientifiques et technologiques à surmonter.
Mots-clés	Supercondensateurs, accumulateurs, batteries, systèmes hybrides.
Abstract	Accumulators and supercapacitors: what new systems for diversified applications? Electrochemical energy storage devices such as batteries and supercapacitors are currently the subject of both fundamental and applied developments. This article presents the most significant breakthroughs in systems that are already on the market, in terms of materials, electrolytes, and improvement possibilities. Prospective systems are also presented, with special emphasis on the technological and scientific challenges to be overcome.
Keywords	Supercapacitors, accumulators, batteries, hybrid systems.

Les systèmes de stockage électrochimiques de l'énergie ont investi la quasi-totalité de notre quotidien, du téléphone portable jusqu'à l'automobile. Leur essor va de pair avec le besoin d'autonomie exprimé aussi bien au niveau des individus que des entreprises. Les accumulateurs, et plus récemment les supercondensateurs, s'imposent dans un nombre croissant d'applications, apportant énergie et puissance là où la connexion au réseau électrique n'est pas possible/pas souhaitable. Il va sans dire que ce développement s'accompagne de progrès considérables au niveau des matériaux d'électrodes, de leur environnement et des dispositifs, progrès souvent inconnus du grand public qui n'aspire qu'à utiliser des « boîtes noires » dont les performances sont toujours plus grandes, la durée de vie toujours plus longue, et la sécurité exemplaire. Nous souhaitons donner à travers cet article une vision exhaustive des systèmes actuels en brochant un court état de l'art suivi des développements les plus significatifs.

Les accumulateurs

L'un des grands thèmes qui rassemble électrochimie et énergie concerne bien évidemment les batteries. Principe découvert il y a plus de 200 ans et cantonné aux systèmes aqueux jusque dans les années 1990, la diversité des accumulateurs et des matériaux qui les constituent s'est accélérée ces trente dernières années. La première grande évolution a été sans nul doute l'arrivée des batteries nickel/métal hydrure qui a lancé la téléphonie portable, suivie par les accumulateurs Li-ion (+ LiCoO₂/électrolyte/graphite -), accompagnant ensuite le déploiement à l'échelle planétaire des ordinateurs

portables, tablettes et smartphones. Aujourd'hui, le développement inéluctable des véhicules (voitures, bus, vélos) décarbonés (électriques ou hybrides) et l'augmentation de la part des énergies renouvelables dans notre quotidien offrent non seulement des perspectives industrielles importantes, mais amènent aussi les industriels et les chercheurs à trouver des solutions adaptées en fonction de cahiers des charges très divers.

Pour comparer les accumulateurs, plusieurs grandeurs caractéristiques sont importantes : les densités d'énergie massique et volumique en Wh/kg et Wh/L respectivement, et les densités de puissance en W/kg ; ces deux grandeurs (densité d'énergie et densité de puissance) constituent le diagramme de Ragone qui est couramment utilisé pour comparer les accumulateurs entre eux.

Cependant, ces grandeurs ne sont pas suffisantes ; il serait important de faire figurer d'autres grandeurs essentielles comme la durée de vie en cyclage et/ou en stockage (qui dépend de la température), les aspects sécurité, le coût bien entendu, le recyclage, et plus généralement l'analyse du cycle de vie du système complet. Ainsi, on comprend aisément que globalement la densité d'énergie (massique et volumique) sera primordiale pour une application véhicule électrique, tandis que le coût et la durabilité seront des paramètres dimensionnants pour une installation couplée à des énergies renouvelables.

Aujourd'hui, les challenges scientifiques sont focalisés sur les technologies lithium (Li-ion, Li-métal) intégrant des matériaux toujours nouveaux à l'électrode positive/négative, mais aussi des électrolytes pour les aspects sécurité ou durée de vie, sur des technologies alternatives à forte densité d'énergie

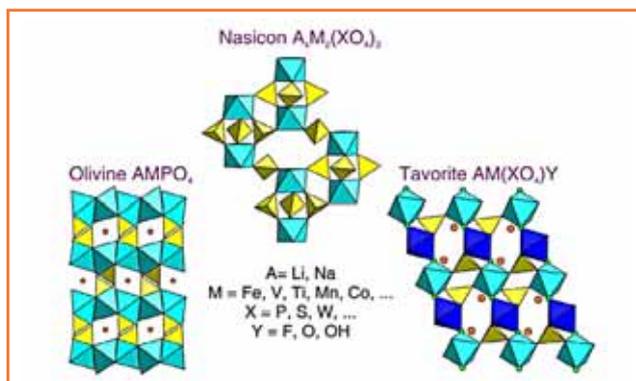


Figure 1 - Les différentes structures et compositions possibles de la grande famille des composés polyanioniques (adapté de [2]).

comme les technologies Li-air ou Li/S, ou sur des systèmes à bas coût comme par exemple les technologies Na-ion, les batteries aqueuses, les batteries à circulation de type « redox flow », ou enfin sur des systèmes plus sûrs ou fonctionnant à plus haute température comme les batteries tout solides.

La recherche de nouveaux matériaux pour les systèmes Li-ion et leur optimisation

Le tableau de Mendeleïev offre une combinaison infinie de matériaux différents en composition et en structures que peut utiliser le chimiste du solide. De plus, les électrolytes organiques des batteries Li-ion ont ouvert une très grande gamme de potentiels entre 0 et 4,7 V vs Li^+/Li^0 (entre - 3 V et 1,7 V vs ENH). Ainsi à l'échelle du laboratoire, une multitude de matériaux ont été évalués et les mécanismes d'extraction/d'insertion ont été élucidés *via* notamment les techniques de caractérisation *in situ* (diffraction des rayons X, Mossbauer, XANES, RMN...).

Force est de constater que le matériau d'électrode positive qui reste le plus vendu au monde reste le LiCoO_2 dont les poudres ont été sans cesse optimisées (tailles de particules, densité, homogénéité) pour produire des électrodes épaisses et denses. On retrouve ce matériau essentiellement dans les batteries de type 18650 d'ordinateur portable. Lorsqu'il s'agit de faire des éléments industriels ou de plus grande capacité, on lui préfère des matériaux toujours lamellaires mais moins coûteux, donc avec moins de cobalt, comme par exemple les composés de type $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ (NMC) ou des déclinaisons sur les proportions entre les trois éléments. Les matériaux lamellaires sont aujourd'hui toujours au cœur des recherches actuelles. Citons par exemple les matériaux appelés « Li-rich layered oxides » de composition $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{Mn}_{(1-x-y-z)}\text{O}_2$, qui ont des capacités de l'ordre de 250 mAh/g et dont la participation de l'oxygène a été démontrée récemment [1]. Les composés lamellaires analogues mais au sodium sont également prometteurs ; cependant, la plupart d'entre eux sont instables en présence d'eau à l'état déchargé.

Le second matériau intégré dans des accumulateurs pour véhicules ou vélos à assistance électrique est le composé de structure spinelle LiMn_2O_4 . Offrant une sécurité accrue par rapport aux matériaux précédents, il a longtemps souffert de phénomènes de dissolution exacerbés à haute température, qui sont fortement atténués lorsque l'on ajoute entre 10 et 20 % des composés lamellaires $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$ ou NMC.

Les composés polyanioniques, édifices construits à partir d'octaèdres MO_6 et de tétraèdres XO_4 (figure 1), ont été

longtemps délaissés à cause de leur mauvaise conductivité électronique. Aujourd'hui, *via* l'optimisation de la taille des particules, ou la fabrication *in situ* ou non d'un enrobage conducteur de carbone, il est possible d'obtenir des puissances remarquables, et ce d'autant plus qu'il est possible de choisir les potentiels par un choix judicieux du métal de transition, de l'anion et de la structure, et d'éviter ainsi la réactivité à haut potentiel. Le composé phare de cette famille est LiFePO_4 dont les mécanismes (solution solide vs biphasage) d'extraction/d'insertion de lithium sont fascinants car dépendants de la température, du régime de cyclage et de la taille des particules. Depuis les travaux de Goodenough [2] et de Michel Armand, c'est un très grand nombre de composés divers en structure et en composition qui ont été évalués.

Au-delà de la composition des matériaux, l'abondance des éléments utilisés, leur toxicité, le coût énergétique des méthodes de synthèse, les procédés de fabrication à grande échelle, tous ces paramètres seront tout aussi déterminants pour discriminer la viabilité d'un matériau [3]. C'est dans ce contexte que s'inscrit la recherche de matériaux actifs organiques issus de la biomasse présentés dans la figure 2 de l'article P. Poizot et F. Dolhem (voir p. 67) [4].

Deux matériaux d'électrode négative sont aujourd'hui commercialisés, majoritairement le graphite naturel ou synthétique. Le graphite a les vertus d'une grande capacité massique (372 mAh/g) à un potentiel très bas, ce qui confère aux accumulateurs une grande densité d'énergie. En revanche, cela ne permet pas de faire des recharges rapides (réduction du graphite), car l'intercalation du lithium rentre alors en compétition avec le dépôt de lithium qui peut être dendritique et donc réactif avec l'électrolyte, ce qui peut entraîner des pertes de capacités. Ce phénomène permet d'expliquer pourquoi le nombre de charge rapide (30 min) est limité par les constructeurs de véhicules électriques. Une alternative est de remplacer le graphite par $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ dont la capacité est réduite : 170 mAh/g à 1,5 V vs Li^+/Li . L'avantage est alors de permettre cette recharge rapide mais au détriment de la densité d'énergie (environ un facteur 2). Il existe des applications dans lesquelles ces systèmes peuvent avoir un sens, notamment dans les transports en commun où l'on peut envisager des systèmes de biberonnage (charge rapide à l'arrêt).

Les perspectives pour remplacer ces matériaux se concentrent sur les réactions d'alliages, en particulier le silicium, l'étain ou l'antimoine combinés (ex : TiSnSb [5]) ou non. Connues depuis des années, leurs expansions volumiques ou la coalescence des grains ont nettement freiné leur utilisation. L'utilisation d'un liant, en particulier la carboxyméthylcellulose (CMC) pouvant se lier à la surface des grains, a nettement amélioré les tenues en capacité. Malgré de nombreux projets et des annonces de commercialisation (en particulier du silicium), il reste des verrous importants à résoudre, qui sont liés à la stabilité de la couche de passivation créée à la surface qui est moins stable que sur le graphite, et également à la porosité importante des électrodes nécessaires pour supporter l'expansion volumique du silicium.

Enfin, une place importante dans la recherche de nouveaux matériaux repose sur les matériaux dits de conversion. Issus des recherches menées au Laboratoire de Réactivité et Chimie des Solides (Amiens) dans les années 2000, ils ont été décrits pour la première fois *via* la réduction de l'oxyde de cobalt (CoO) par deux atomes de lithium en cobalt métallique nanométrique entouré d'une couche de Li_2O . Il en résulte des capacités de l'ordre de 700 mAh/g qui sont réversibles grâce au caractère nanométrique des phases électrochimiquement formées. Ces réactions ont été ensuite étendues aux sulfures,

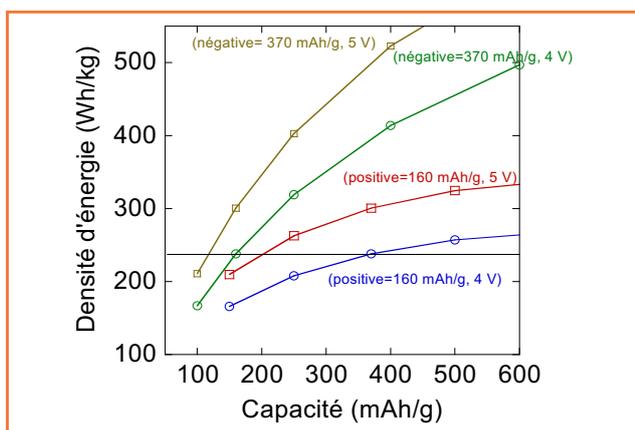


Figure 2 - Densité d'énergie théorique calculée pour un accumulateur de type 18650 en fonction de la capacité des matériaux d'électrodes positive et négative.

phosphures, nitrures, hydrures, avec pour certains matériaux des valeurs de capacités importantes [6]. Il reste cependant encore à résoudre le problème de polarisation de cette réaction qui est intrinsèque au mécanisme, comme l'ont montré des études théoriques (étude théorique des phénomènes électrochimiques de surfaces et d'interfaces dans les matériaux d'électrodes pour batterie Li-ion [7]).

Finalement, pour mettre en perspective la recherche sur les matériaux de batteries, la figure 2 est intéressante. Nous avons tracé la densité d'énergie massique obtenue par un programme issu de ré-engineering de batteries de type 18650 en fonction de capacités massiques d'électrodes positives et négatives variables. La courbe bleue considère une électrode positive de 160 mAh/g en fonction de la capacité de l'électrode négative à tension de cellule fixe. Doubler la capacité de l'électrode négative n'aura finalement qu'un impact limité à 15 % de gain. En revanche, un doublement de la capacité de l'électrode positive amènerait un gain important (+ 40 %). La figure 2 illustre également (courbes rouge et marron) l'intérêt d'augmenter la tension de la cellule à 5 V pour accroître la densité d'énergie.

Un des défis : les électrolytes

L'électrolyte joue un rôle clé dans les accumulateurs. Il définit la fenêtre électrochimique même s'il est possible pour des raisons cinétiques d'atteindre des valeurs supérieures comme par exemple avec les batteries au plomb (2 V alors que théoriquement la tension est de 1,23 V). Il est dans la plupart des accumulateurs sujet à des réactions d'oxydation ou de réduction qu'il faut minimiser et ce d'autant plus que dans la technologie Li-ion, le système est confiné. Deux phénomènes remarquables se déroulent au sein d'un accumulateur Li-ion. Tout d'abord à l'électrode positive, l'aluminium (collecteur de courant) est passivé par une couche d' AlF_3 en présence de certains sels, comme par exemple le LiPF_6 qui lui permet de supporter des potentiels supérieurs à 4,2 V vs Li^+/Li . À l'électrode négative, c'est la stabilité électrochimique qui pose problème car les solvants (typiquement un mélange de carbonate d'éthyle et de carbonate de diméthyle) se réduisent typiquement en dessous de 1 V. Grâce à la formation d'une couche de passivation (appelée SEI, pour « solid electrolyte interface ») lors de la première réduction du graphite, cette instabilité est supprimée. La composition de cette couche de passivation dépend essentiellement des solvants

et du sel, des conditions dans lesquelles sont effectués les premiers cycles de l'accumulateur (qui sont généralement réalisés chez le fabricant de batteries), mais aussi des additifs dont les plus connus sont les vinyl carbonates ou le fluoroéthylène carbonate qui forment à la surface des particules de polymères protecteurs.

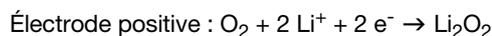
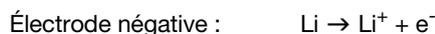
Cette couche de SEI, qui gouverne la durabilité des batteries, contrôle aussi leur sécurité [8]. En effet, le mécanisme d'emballage thermique implique comme premier mécanisme la perte de confinement de cette couche de passivation. La recherche de systèmes plus sécuritaires se focalise aujourd'hui sur l'ajout d'additif dans l'électrolyte et sur la fabrication de séparateur mixte polymère/céramique. Les systèmes tout solides sont bien entendu les plus sécuritaires ; Toyota semble aboutir à un produit commercialisable [9]. Ces exigences de sécurité ont permis de développer du même coup des systèmes électrochimiques fonctionnant à haute température pour des applications de forage pétrolier profond par exemple.

Les électrolytes de type liquide ionique présentent des qualités comme leur faible inflammabilité, une fenêtre électrochimique plus importante surtout à haut potentiel, mais une forte viscosité, des problèmes de mouillabilité et une compatibilité avec le lithium ou le graphite délicate. Combinée à un coût important, leur utilisation reste aujourd'hui essentiellement limitée à la recherche.

Les technologies alternatives (Li-air, Li-soufre) à fortes densités d'énergie massique

Au-delà des technologies classiques Li-ion, deux systèmes électrochimiques particuliers ont des densités d'énergie théorique qui permettraient de franchir un palier important dans la densité d'énergie : la technologie Li- O_2 – qui peut se déclinier avec d'autres métaux (Na, Al, Mg, Ca, Zn) – et le Li/S, avec des densités d'énergie théoriques respectivement de 3 600 et 2 500 Wh/kg, c'est-à-dire dix fois supérieures à celle des batteries Li-ion. En pratique, en se fiant à la fabrication de premiers prototypes, il faut s'attendre à des valeurs comprises entre 500 et 900 Wh/kg pour le Li-air et 600 Wh/kg pour le Li/S, ce qui devrait permettre à un véhicule électrique de parcourir 500 km en toute autonomie [10].

Les réactions électrochimiques de ces deux systèmes sont simples :



$$Q^{\text{th}} = 1\,675 \text{ mAh/g}$$



En milieu électrolyte alcalin, la tension d'une batterie Li-air est de 2,21 V alors qu'elle est comprise entre 2,9 et 3,1 V en milieu organique. Dans le cas du Li-air, la texture de l'électrode positive est complexe puisque la réaction implique la présence concomitante de l'électrolyte liquide et de l'oxygène gazeux/dissous dans l'électrolyte à la surface d'un catalyseur de la réaction, généralement un oxyde. Il faut noter que la faible solubilité de l'oxygène dans les électrolytes organiques limite fortement la densité de puissance. De nombreuses études ont été menées pour trouver les bons catalyseurs de la réaction et la bonne formulation d'électrolyte. Des résultats très encourageants ont d'ailleurs été obtenus en utilisant des combinaisons de catalyseurs modèles comme l'or ou des carbures de titane [11].

Il reste des verrous scientifiques importants, comme par exemple l'utilisation de lithium métal, la diffusion de l'oxygène dans l'électrolyte, la forte réactivité des ions peroxyde avec l'électrolyte (et avec le lithium) qui limite très fortement la cyclabilité. Quelques pistes pourraient être l'utilisation d'électrodes négatives alternatives comme le silicium pour s'affranchir des problèmes de dendrites, ou l'utilisation de céramiques conductrices ioniques pour séparer les deux électrodes.

La technologie Li/S a également l'avantage d'être peu coûteuse compte tenu de l'abondance du soufre qui est issu du raffinage du pétrole ou du gaz.

Bien qu'ayant été très étudié dans les années 1960, ce système électrochimique n'a jamais été commercialisé car de nombreux verrous scientifiques restaient à résoudre.

De nombreuses études ont été consacrées à comprendre et à résoudre ces problèmes qui sont tout d'abord au niveau de l'électrode positive car, le soufre étant un très mauvais conducteur électronique, un très bon réseau percolant électronique est nécessaire. Il est tout aussi important de résoudre les problèmes issus de la dissolution des polysulfures qui se forment pendant la décharge et qui ont orienté la recherche vers son confinement dans la porosité de l'électrode. La littérature aujourd'hui est inondée par une multitude d'architectures d'électrode positive notamment à base de matériaux carbonés, qu'ils soient de type mésoporeux [12], composés de cœur-coquille carbone/soufre, à base de graphène greffé ou de nanofibres de carbone. Ainsi si les tenues en capacité ont été sensiblement améliorées, elles n'ont pu résoudre complètement les problèmes de stabilité en cyclage. D'autres auteurs ont par ailleurs clairement montré que les changements de volume dans l'électrode étaient à l'origine d'un effondrement de la structure poreuse en cyclage avec un rôle prépondérant joué par le composé en fin de décharge Li_2S [13].

À l'électrode négative, le principal problème est lié à la dissolution des polysulfures de lithium qui viennent empoisonner l'électrode et qui ont aussi une part dans les pertes de capacités. Cette problématique de protection du lithium est finalement peu prise en considération, à part dans les travaux de D. Aurbach qui ont permis d'identifier LiNO_3 comme un additif passivant intéressant car permettant de diminuer la réaction des espèces polysulfures dissous.

D'après les mécanismes décrits précédemment, on comprend bien qu'une attention particulière a été portée sur la formulation de l'électrolyte. De nombreuses combinaisons de couples de sels/solvant ont été suggérées comme les sulfones – DMSO, DMF, dioxolane –, les solvants de type glyme comme le DME, le tétraglyme (TEGDME), des liquides ioniques utilisés purs ou en mélange avec d'autres solvants. Malheureusement, on ne peut pas conclure à un consensus sur le sujet. Il faut également noter que des batteries Li/S tout solide ont également été réalisées par l'équipe de Hayashi [14].

Les recherches actuelles sur les accumulateurs visent à leur conférer des densités d'énergie toujours plus importantes et des durées de vie accrues (nombre de cycles de charge/décharge). Il faut cependant préciser que certaines applications nécessitent aussi des densités de puissance élevées, souvent difficilement accessibles avec des batteries. Depuis plusieurs années, des travaux se focalisent donc sur un autre type de dispositif de stockage d'énergie : les supercondensateurs. Ils représentent un complément idéal aux accumulateurs dans bons nombres d'applications.

Les supercondensateurs : des dispositifs de stockage méconnus mais de nombreuses applications potentielles

Principe de fonctionnement et applications

Les supercondensateurs sont des dispositifs électrochimiques de stockage de l'énergie de forte puissance spécifique ($> 5 \text{ kW/kg}$) mais dont la densité d'énergie est limitée ($< 10 \text{ Wh/kg}$) comparativement aux accumulateurs [15-16]. Leur invention remonte à la fin des années 1950, lorsque les premiers brevets font état de systèmes de stockage d'énergie constitués de deux électrodes de carbone de grande surface spécifique immergées dans un électrolyte aqueux [15]. Lors de la charge du supercondensateur, les électrodes sont polarisées à l'aide d'un générateur de tension extérieur, ce qui conduit, à leur surface, à une accumulation des ions dont la charge est de signe opposé à celui de la polarité de l'électrode. Cette accumulation de charges s'effectue à l'interface électrode/électrolyte dans la double couche électrochimique dont la nature et l'épaisseur ont été discutées en détail dans la littérature [15]. L'analogie avec un condensateur diélectrique classique réside dans la relation linéaire entre la quantité de charges accumulées et la différence de potentiel appliquée entre les deux électrodes. Le facteur de proportionnalité est donc assimilé à la capacité du dispositif. Lors de la décharge, les ions accumulés dans la double couche électrochimique sont libérés et contribuent à redonner à l'électrolyte sa neutralité électrique. Les électrons sont alors injectés de façon concomitante dans le circuit électrique externe afin de fournir de l'énergie au dispositif connecté. D'autres phénomènes (faradiques) plus ou moins réversibles interviennent lors de la polarisation des électrodes, notamment selon les fonctions de surface des électrodes de carbone. La capacité des supercondensateurs à base de carbone est très supérieure à celle des condensateurs diélectriques classiques en raison de deux facteurs essentiels : la faible épaisseur de la double couche électrochimique, et la grande surface spécifique des carbones utilisés comme matériaux d'électrode.

La densité d'énergie maximum E_{max} stockée dans un supercondensateur de capacité C_T (en F, F/g, F/cm^2 ou F/cm^3) peut être estimée en supposant une décharge complète entre la tension de cellule maximum U_{max} (qui dépend fortement de l'électrolyte et des matériaux d'électrode utilisés) et 0 V à travers la relation (1) :

$$E_{\text{max}} = 1/2 \times C_T \times U_{\text{max}}^2 \quad (1)$$

Les valeurs obtenues sont supérieures de plusieurs ordres de grandeur à celles des condensateurs diélectriques traditionnels, soient 5-10 Wh/kg ou 5-10 Wh/L. La densité de puissance maximum est plus difficile à estimer [16] mais avoisine les 10 à 15 kW/kg. L'utilisation d'électrodes à base de carbone et les phénomènes de stockage des charges principalement capacitif procurent à ces dispositifs une cyclabilité très supérieure à celle des accumulateurs traditionnels, avec plusieurs millions de cycles de charge/décharge.

Les caractéristiques reportées ci-dessus permettent aux supercondensateurs de répondre à un nombre croissant d'applications qui requièrent de la puissance sans trop sacrifier la densité d'énergie, avec une grande fiabilité. On peut citer par exemple l'ouverture d'urgence des portes de l'Airbus A380, les systèmes « Start & Stop » implémentés sur un

Comparaison des performances de différents carbones comme électrodes de supercondensateur (adaptée de [19]).

Type de carbone	Nanosphères de carbone	Nanotubes de carbone	Graphène	Carbone activé	Carbone dérivé de carbures	Carbone obtenu par réplique
Dimensionnalité	0D	1D	2D	3D	3D	3D
Conductivité	élevée	élevée	élevée	faible	modérée	faible
Capacité volumique	faible	faible	modérée	élevée	élevée	faible
Coût	élevé	élevé	modéré	faible	modéré	élevé

nombre croissant de véhicules, la récupération d'énergie potentielle dans les grues portuaires, les tramways sans caténaïres, l'alimentation des flashes des téléphones portables, etc. [16].

Le carbone, matériau de choix et matériau limitant

La simplicité du mécanisme de stockage des charges est due aux électrodes à base de carbone à grande surface spécifique qu'il « suffit » de polariser pour induire le stockage capacitif qui n'endommage en rien le matériau d'électrode. Cette simplicité apparente induit deux limitations qui sont à l'origine de tous les travaux de recherche menés actuellement sur le domaine. En premier lieu, la charge stockée est, de façon schématique, proportionnelle à la surface de l'électrode de carbone en contact avec l'électrolyte. On va ainsi favoriser la synthèse de carbone à grande surface spécifique, souvent très poreux, mais dont la surface ne peut s'étendre à l'infini, limitant ainsi la charge maximale pouvant être stockée. En second lieu, l'électrolyte dans lequel sont immergées les électrodes de carbone présente une fenêtre de stabilité électrochimique limitée par le solvant, et le carbone lui-même peut être sujet à l'oxydation ou à l'intercalation irréversible d'ions, limitant également la tension maximale d'utilisation. Ces deux principaux défauts sont les motivations principales des recherches actuelles, avec en ligne de mire l'augmentation de capacité des électrodes de carbone et la synthèse de nouveaux électrolytes à large fenêtre de stabilité. Le développement de la surface des carbones induit cependant une diminution de leur densité, réduisant ainsi la densité d'énergie volumique qui reste un paramètre déterminant partout où le volume est prédominant sur le poids. La recherche de nouveaux électrolytes tels que les liquides ioniques s'accompagne souvent d'une perte de la conductivité ionique, au détriment de la puissance des dispositifs.

De nouveaux types de carbones (voir tableau) ont été développés ces dernières années afin d'accroître leurs capacités spécifiques : le graphène [17], les carbones dérivés de carbures [18], les systèmes méso-microporeux ou les nanosphères de carbone par exemple [19]. D'autres voies ont été mises en veille en raison des trop faibles capacités mesurées, comme les nanotubes de carbone. La clé de la réussite réside cependant non seulement dans les électrodes de carbone, mais également dans leur interaction avec l'électrolyte qui doit être optimisé afin d'en tirer le meilleur bénéfice. C'est le cas de l'association liquides ioniques/carbones dérivés de carbures qui nécessite une adéquation entre la taille des ions et la taille moyenne des pores afin d'obtenir le maximum de capacité.

Ces dernières années, d'autres stratégies ont vu le jour. L'une d'entre elles consiste à accroître la capacité des carbones par la présence de groupes fonctionnels électroactifs

en surface [20] (figure 3). Cette voie donne des résultats prometteurs en milieu acide ou basique, mais elle mériterait d'être plus développée dans le domaine des électrolytes organiques afin de tirer pleinement parti de la fonctionnalisation. Le principal intérêt est que la capacité de double couche est peu affectée jusqu'à des taux de fonctionnalisation relativement élevés (> 10 % en masse) [20]. De tels taux de greffage apportent une capacité faradique du même ordre de grandeur que celle de la capacité de double couche. La stabilité en cyclage et la densité de puissance restent cependant les points faibles de cette voie, même si des efforts sont menés pour optimiser ces deux paramètres.

Une autre solution consiste à « externaliser » la composante redox hors de la surface de l'électrode, c'est-à-dire dans l'électrolyte [21]. Les espèces électroactives sont alors en solution, piégées ou non dans la porosité du carbone. Les inconvénients restent les mêmes que précédemment avec de surcroît une plus grande autodécharge et une cyclabilité moindre.

Le carbone est souvent cité comme le matériau capacitif « idéal », mais d'autres matériaux ont été proposés dans la littérature. Le silicium dopé présente les mêmes caractéristiques que le carbone [22], avec une capacité de double couche de l'ordre de $5 \mu\text{F}/\text{cm}^2$. La difficulté à synthétiser en grande quantité du silicium présentant une surface spécifique importante le limite à une utilisation en microdispositif. Les limitations observées sur les électrodes à base de carbone ont également généré l'investigation d'autres types de matériaux dits pseudocapacitifs.

Problématique des matériaux pseudocapacitifs

L'origine du terme « pseudocapacitif » réside dans les similitudes électrochimiques observées avec les électrodes à base de carbone. En effet, plusieurs oxydes tels que RuO_2 ou

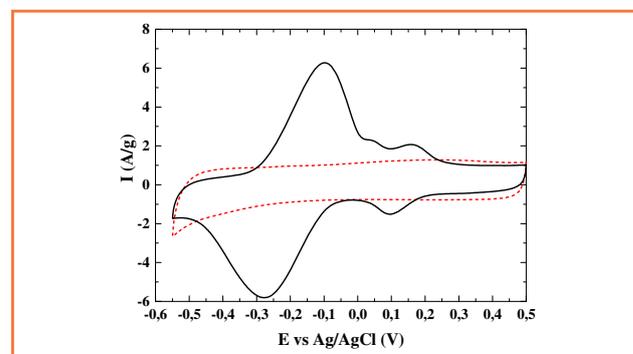


Figure 3 - Voltampérométrie cyclique d'une électrode de carbone « Black Pearl » brute (rouge) et fonctionnalisée (noire) avec 14 % en masse d'antraquinone.

On peut noter la faible diminution de la capacité de double couche (comparaison à 0,4 V vs Ag/AgCl) et l'augmentation de la charge stockée totale par l'apport du caractère redox des molécules greffées (adaptée de [20]).

certaines polymorphes de MnO_2 [23] présentent des voltammogrammes cycliques à l'allure rectangulaire tout comme une électrode de carbone. Le stockage des charges ne se fait cependant pas de façon purement capacitive et il implique des réactions d'oxydoréduction de surface mettant en jeu les cations métalliques. Dans le cas précis des matériaux dits pseudocapacitifs, le préfixe pseudo signifie « qui ressemble à » tout en étant de nature différente [24].

Le dioxyde de ruthénium hydraté ou certains polymorphes du dioxyde de manganèse sont les exemples les plus emblématiques de matériaux pseudocapacitifs pour lesquels des expériences de spectroscopies *in situ* ou *in operando* ont clairement montré l'implication des cations à valence mixte [25]. La charge stockée est liée de façon linéaire à la largeur de la fenêtre électrochimique utilisée, ce qui permet de définir une capacité (en F) constante, mais cette relation ne vient pas d'un stockage capacitif des charges, mais bien d'une implication progressive des cations de surface ou de proche surface. La formation de liaison Mn-O-C en surface de MnO_2 , où C^+ est un cation alcalin ou un ion H^+ , et l'intercalation potentielle de cations de l'électrolyte (H^+ ou cations alcalins ou alcalino-terreux) conduisent à une réduction des cations métalliques Mn^{4+} en Mn^{3+} .

Trois facteurs viennent cependant pondérer ces performances. La durée de vie des matériaux pseudocapacitifs est plus limitée que celle des électrodes de carbone en raison des réactions d'oxydoréduction qui affectent la surface de l'électrode lors de chaque cycle et qui à terme l'endommagent. La densité de puissance est souvent bridée par rapport aux supercondensateurs traditionnels à base de carbone, et il est alors nécessaire de pallier cet inconvénient en consacrant une partie non négligeable de l'électrode à la constitution d'une architecture conductrice électronique, ce qui limite la masse de matériau actif dans les électrodes composites. Enfin, les électrodes pseudocapacitives sont opérées essentiellement en solutions aqueuses, ce qui limite la tension des dispositifs par rapport aux électrolytes organiques. Malgré cela, ces matériaux et les dispositifs associés présentent une sécurité électrothermique accrue et des densités d'énergies accessibles compétitives par rapport aux systèmes à base de carbone en milieu organique.

Hormis les électrodes purement faradiques ($\text{Ni}(\text{OH})_2$, Co_3O_4 ...) rangées à tort dans la catégorie des matériaux pseudocapacitifs [24], peu de matériaux semblent posséder cette propriété. On peut observer des caractères pseudocapacitifs plus ou moins marqués pour des matériaux tels que des oxydes de fer ou des nitrures de métaux de transition [15].

Pour tous les matériaux cités précédemment, le caractère pseudocapacitif est intrinsèque au matériau et ne dépend ni de la mise en forme, ni de l'architecture, ni de la quantité de matériau actif dans les électrodes. Certains auteurs distinguent un caractère pseudocapacitif extrinsèque qui est intimement lié à la mise en forme et à la quantité de matériau utilisé. Ainsi, un film mince de LiCoO_2 présente une signature pseudocapacitive en dessous d'une épaisseur de 6 nm [26].

Même si les matériaux pseudocapacitifs sont prometteurs, ils peinent à trouver des développements sous forme de cellules industrielles qui permettraient de valider leur potentiel en termes de densité d'énergie. L'augmentation des tensions de cellules passe par l'association de matériaux de nature différente à l'électrode positive et à l'électrode négative. À l'heure actuelle, les efforts pour augmenter celle-ci portent essentiellement sur les cellules asymétriques [27] associant une électrode pseudocapacitive et une électrode capacitive à base de carbone (figure 4).

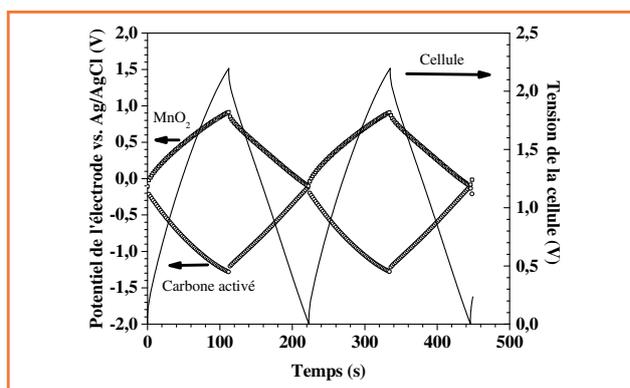


Figure 4 - Cyclage galvanostatique sous courant constant (0,5 A/g) d'un supercondensateur asymétrique avec une électrode négative de carbone activé et une électrode positive de MnO_2 amorphe (adapté de [27]).

Les plages de variation du potentiel de chaque électrode sont indiquées sur l'échelle de gauche tandis que la tension de cellule est indiquée à droite. Les deux électrodes ont une signature capacitive, même si l'électrode positive de MnO_2 est en fait pseudocapacitive.

Vers des systèmes hybrides

Le concept de systèmes hybrides a été proposé aussi bien en milieu aqueux qu'en milieu organique. Il utilise une électrode standard d'accumulateur ($\text{Ni}(\text{OH})_2$, PbO_2 , $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$...) [16] avec une électrode capacitive à base de carbone activé. Celle-ci fonctionne alors sur la quasi-totalité de son domaine d'électroactivité, contrairement aux supercondensateurs symétriques classiques pour lesquels chaque électrode de carbone fonctionne sur la moitié de la fenêtre de stabilité. La charge stockée par l'électrode capacitive est donc en théorie deux fois plus grande dans un dispositif hybride. De plus, cette charge est compensée dans ce type de dispositif par une électrode faradique possédant une capacité de stockage par unité de masse très supérieure à celle de l'électrode capacitive, et cela sur un domaine de potentiel très restreint. Il n'est donc pas nécessaire d'introduire dans un système hybride deux électrodes de même masse, contrairement à un supercondensateur symétrique. Les calculs théoriques ont montré la pertinence de cette approche et en pratique, des systèmes ont été développés par différents fabricants [16].

Les résultats sont cependant sensiblement en-deçà des prédictions pour différentes raisons : 1) l'électrode faradique perd un peu de sa capacité lors de chaque cycle, ce qui oblige à mettre une masse initiale 3 à 10 fois supérieure à la masse théorique qui devrait contrebalancer l'électrode capacitive ; et 2) l'électrode faradique limite la puissance de par sa cinétique de stockage des charges plus lente que l'électrode capacitive. Ainsi les efforts de recherche se portent sur les électrodes faradiques nanostructurées qui permettent l'utilisation de régimes de charge/décharge élevés.

En milieu organique, ce sont les systèmes à base d'électrodes négatives de batteries lithium-ions qui ont été développés, l'électrode positive étant en carbone activé. Les titanates ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, TiO_2 ...) [16] ont naturellement trouvé des applications dans ce type de système en raison de la facilité à nanostructurer les électrodes, à augmenter les densités de puissance en transposant cette nanostructuration sur des substrats de carbonés (fibres, graphène...), et surtout grâce à leur très bonne tenue en cyclage.

Le potentiel moyen d'intercalation des ions lithium reste cependant élevé dans ces électrodes, ce qui a donné lieu à

une nouvelle génération de systèmes hybrides appelés « Li-ion capacitors » (LiC) qui utilisent le graphite en substitution des titanates [16]. La tension de cellule gagne alors plus de 1 V et les performances en termes de densité d'énergie sont remarquables. Il faut cependant noter que les systèmes à base de titanate ou de graphite nécessitent une source de lithium pour pré-lithier l'électrode faradique, ce qui est indispensable pour assurer la cyclabilité des électrodes de graphite en particulier. Le choix d'une électrode sacrificielle de lithium fragilise la sécurité des dispositifs et une tendance actuelle consiste à introduire une source de lithium sacrificielle avec le carbone activé, sous forme d'oxyde par exemple. Des produits commerciaux ont vu le jour et permettent réellement d'augmenter les densités d'énergie par rapport aux supercondensateurs classiques à base de carbone.

Conclusion

L'un des enjeux du stockage électrochimique est de pouvoir être associé aux énergies renouvelables comme solution unique ou partielle avec d'autres systèmes, comme par exemple la conversion en hydrogène. Les contraintes sont moins les densités d'énergie massique et volumique que le prix du kWh et la durabilité du système compte tenu de la taille du système à considérer. Plusieurs technologies sont en compétition. La plus performante utilise des éléments Li-ion en architecture série, parallèle. Le coût de ces systèmes est aujourd'hui certainement un verrou. Le Na-ion organique a potentiellement une densité d'énergie 20 % moins importante, mais la disponibilité du sodium doit permettre de gagner sur les coûts des matériaux. L'alternative Na-ion aqueuse est probablement un choix judicieux. Les travaux les plus avancés sont ceux de J.F. Whitacre [28] qui accompagnent le développement de la société Aquion. Le dernier système repose sur le concept des batteries à circulation (ou « redox flow ») constituées de deux grands réservoirs contenant les matériaux actifs dissous qui vont circuler vers une cellule électrochimique où se situent les réactions redox. Ce système permet de dissocier les fonctions puissance et énergie, supporte un nombre de cycles très important, mais a une densité d'énergie limitée à cause de la limite de solubilité des espèces chimiques, et des coûts de maintenance importants. L'utilisation de circulation de pâtes intégrant des poudres plutôt que des espèces dissoutes est une alternative intéressante [29].

Parallèlement, la recherche actuelle sur les supercondensateurs suit de multiples directions : formulation de nouveaux électrolytes, préparation de carbones à architecture contrôlée, synthèse de nouveaux matériaux pseudocapacitifs (MXène, Nb₂O₅...) [30], nouveaux dispositifs (métal-air capacitor, redox flow capacitor) [31], microsources d'énergie, etc. La synthèse d'électrolytes solides pertinents, stables en température, est enfin possible avec les ionogels chimiques [32], réseau interconnecté de silice confinant un liquide ionique dans la porosité interconnectée.

Le stockage de l'énergie est un enjeu stratégique pour la planète mais aussi pour le développement économique. Il faut que la recherche avance vite et sache passer du concept à sa démonstration. C'est pour cela que la recherche française (publique et industrielle) s'est fortement structurée en réseau [33] avec la conviction que collectivement, nous saurons plus

facilement résoudre les verrous scientifiques des accumulateurs de demain.

Les auteurs remercient l'ensemble des collaborateurs, confrères, étudiants, industriels, qui permettent chaque jour l'essor de nouvelles idées et de nouveaux concepts dans les dispositifs de stockage électrochimiques de l'énergie.

Références

- [1] Sathya M. *et al.*, *Nature Materials*, **2013**, *12*, p. 827.
- [2] Padhi A.K. *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, **1997**, *144*(5), p. 1609 ; Ravet N. *et al.*, *J. Power Sources*, **2001**, *97*-8, p. 503 ; Masquelier C., Croguennec L., *Chem. Rev.*, **2013**, *113*, p. 6552.
- [3] Larcher D., Tarascon J.-M., *Nature Chemistry*, **2015**, *7*, p. 19.
- [4] Poizat P., Dolhem F., *Energy Environ. Sci.*, **2011**, *4*, p. 2003.
- [5] Sougrati M.T. *et al.*, *J. Mater. Chem.*, **2011**, *21*(27), p. 10069.
- [6] Cabana J., Monconduit L., Larcher D., Palacin M.R., *Adv. Mater.*, **2010**, *22*(35), p. E170.
- [7] Dalverny A.L., Filhol J.S., Doublet M.L., *J. Mater. Chem.*, **2011**, *21*(27), p. 10134.
- [8] Eshetu G.G. *et al.*, *Electrochim. Acta*, **2013**, *102*, p. 133.
- [9] Kamaya N. *et al.*, *Nature Materials*, **2011**, *10*, p. 682.
- [10] Bruce P.G., Freunberger S.A., Hardwick L.J., Tarascon J.-M., *Nature Materials*, **2012**, *11*(1), p. 19.
- [11] Thotiyil M.M.O. *et al.*, *Nature Materials*, **2013**, *12*, p. 1049.
- [12] Nazar L. *et al.*, *Nature Materials*, **2009**, *8*, p. 500.
- [13] Aurbach D. *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, **2010**, *157*(10), p. A1131.
- [14] Hayashi A. *et al.*, *J. Power Sources*, **2008**, *183*, p. 422.
- [15] Conway B.E., *Electrochemical Capacitors: Scientific Fundamentals and Technology Applications*, Kluwer Academic/Plenum Publishers, **1999**.
- [16] *Supercapacitors: Materials, Systems and Applications*, F. Beguin, E. Frackowiak (eds), Series ed.: Max Lu, Wiley-VCH, **2013**.
- [17] Zhu Y. *et al.*, *Science*, **2011**, *332*, p. 1537.
- [18] Chmiola J. *et al.*, *Science*, **2006**, *313*, p. 1760.
- [19] Simon P., Gogotsi Y., *Acc. Chem. Res.*, **2013**, *5*, p. 1094.
- [20] Pognon G., Brousse T., Demarconnay L., Bélanger D., *J. Power Sources*, **2011**, *196*, p. 4117.
- [21] Lota G., Frackowiak E., *Electrochem. Commun.*, **2009**, *11*(1), p. 87.
- [22] Thissandier F., Le Comte A., Crosnier A., Gentile P., Bidan G., Hadji E., Brousse T., Sadki S., *Electrochem. Commun.*, **2012**, *25*, p. 109.
- [23] Lee H.Y., Goodenough J.B., *J. Solid State Chem.*, **1999**, *144*, p. 220.
- [24] Brousse T., Bélanger D., Long J.W., *J. Electrochem. Soc.*, **2015**, *162*(5), p. A5185.
- [25] Toupin M., Brousse T., Bélanger D., *Chem. Mater.*, **2004**, *16*, p. 3184.
- [26] Simon P., Gogotsi Y., Dunn B., *Science Magazine*, **2014**, *343*, p. 1210.
- [27] Brousse T., Toupin M., Belanger D., *J. Electrochem. Soc.*, **2004**, *151*(4), p. A614.
- [28] Whitacre J.F. *et al.*, *Energy Technology*, **2015**, *3*(1), p. 20.
- [29] Hamelet S. *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, **2012**, *159*(8), p. A1360.
- [30] Augustyn V. *et al.*, *Nature Materials*, **2013**, *12*, p. 518.
- [31] Makino S. *et al.*, *RSC Adv.*, **2012**, *2*, p. 12144.
- [32] Brachet M., Brousse T., Le Bideau J., *ECS Electrochem. Lett.*, **2014**, *3*(11), p. A112.
- [33] www.energie-rs2e.com



T. Brousse

Thierry Brousse

est professeur à l'Université de Nantes, Institut des Matériaux Jean Rouxel (IMN)¹⁻².

Mathieu Morcrette

est ingénieur de recherche CNRS, Laboratoire de Réactivité et Chimie des Solides, Université de Picardie Jules Verne²⁻³.



M. Morcrette

- 1 Institut des Matériaux Jean Rouxel (IMN), Université de Nantes, CNRS, 2 rue de la Houssinière, BP 32229, F-44322 Nantes Cedex 3.
Courriel : thierry.brousse@univ-nantes.fr
- 2 Réseau sur le stockage électrochimique de l'énergie (RS2E), FR CNRS 3459, www.energie-rs2e.com
- 3 Laboratoire de Réactivité et Chimie des Solides, UMR CNRS 7314, Université de Picardie Jules Verne, 33 rue Saint Leu, F-80000 Amiens Cedex.
Courriel : mathieu.morcrette@u-picardie.fr

Les atouts de la chimie redox organique

Premiers pas vers des accumulateurs à plus faible empreinte environnementale ?

Philippe Poizot et Franck Dolhem

Résumé Pour promouvoir des accumulateurs moins polluants, une voie de recherche consiste à développer des matériaux d'électrode organiques. Constitués d'éléments naturellement abondants (C, H, O, N, voire S), les composés organiques peuvent être préparés au moyen d'une chimie de synthèse faiblement énergivore intégrant potentiellement des réactifs biosourcés. Leur schéma de recyclage peut être aussi grandement simplifié et ne consister qu'en une simple destruction par combustion. Ainsi ces dernières années, les recherches menées dans ce domaine se sont accrues et ont permis d'établir que la réalisation de batteries « tout organique » est concevable.

Mots-clés Batterie organique, matériaux d'électrode organiques, écoconception, accumulateurs, quinones, ingénierie moléculaire.

Abstract **The advantages of organic redox chemistry: first steps towards sustainable batteries?**
In order to promote less polluting batteries, an alternative concept consists in switching from inorganic to organic matter-based electrodes. Different arguments can be put forward in favor of organic batteries. Basically, organic compounds are composed of quite naturally abundant chemical elements (C, H, N, O, S, in particular) and if properly designed, they could be generated from renewable resources (biomass). A simplified recycling management is also possible since organics are typical fuels that can be easily consumed by combustion. Consequently, these last few years exciting progress has been made demonstrating that the development of all-organic rechargeable battery is conceivable.

Keywords Organic battery, organic electrode materials, ecodesign, quinones, molecular design.

Plus de deux siècles après la découverte par Gaston Planté du premier accumulateur électrochimique (le système plomb-acide, toujours très largement répandu) et malgré d'importantes avancées, nous ne disposons toujours pas aujourd'hui d'une technologie universelle pour le stockage électrochimique capable de répondre pleinement à l'ensemble des attentes applicatives. Certes, l'étendue des domaines visés est plutôt vaste et les exigences à la fois techniques et économiques se voient sans cesse revues à la hausse. En effet, outre les besoins pour l'alimentation de l'électronique nomade s'ajoute la demande du secteur des véhicules électriques ou encore celle de la gestion des futurs réseaux électriques intelligents interconnectés à des sources intermittentes d'énergie renouvelable.

Mais en prenant un peu de hauteur quant à cette perspective d'un déploiement massif des accumulateurs, il convient également de s'interroger sur leur impact environnemental propre. Autrement dit, peut-on les vanter d'être à « zéro émission » ? À y regarder de près, on se rend compte que les technologies actuellement commercialisées ont comme point commun l'usage de matériaux d'électrode exclusivement « inorganiques », le plus souvent à base d'éléments métalliques, dont l'origine est évidemment géologique et donc non renouvelable. À elle seule, la technologie Li-ion

représente une production de plusieurs milliards de cellules par an [1] dont le coût énergétique de la fabrication jusqu'au démantèlement n'est pas neutre [2]. Pour un pack de batteries constitué de cellules LiMn_2O_4 /graphite, Notten *et coll.* ont estimé une consommation énergétique de l'ordre de 250 kWh par kWh d'électricité stocké, pour un rejet en équivalent de CO_2 (potentiel de réchauffement global) d'environ 50 kg [3]. Notons que l'Europe a mis en place une directive qui fixe désormais des objectifs en termes de recyclage (50 % en masse pour la filière Li-ion par exemple), de collecte (45 % d'ici 2016) et incite à « écoconcevoir » les accumulateurs du futur [4]. La prise en compte de ces nouveaux éléments d'appréciation complique donc encore les problématiques scientifiques et technologiques du stockage électrochimique mais force, en retour, à l'innovation écopositive.

Parmi les différentes actions envisageables pour diminuer l'empreinte environnementale des accumulateurs, on pense évidemment à l'amélioration des procédés de recyclage de batteries en général [5], ou encore à la recherche de matériaux et de procédés plus éco-efficaces [6]. Une autre action consiste à revisiter les systèmes redox organiques [2, 7]. Constitués d'éléments naturellement abondants (C, H, O, N, voire S), les matériaux organiques s'élaborent au moyen

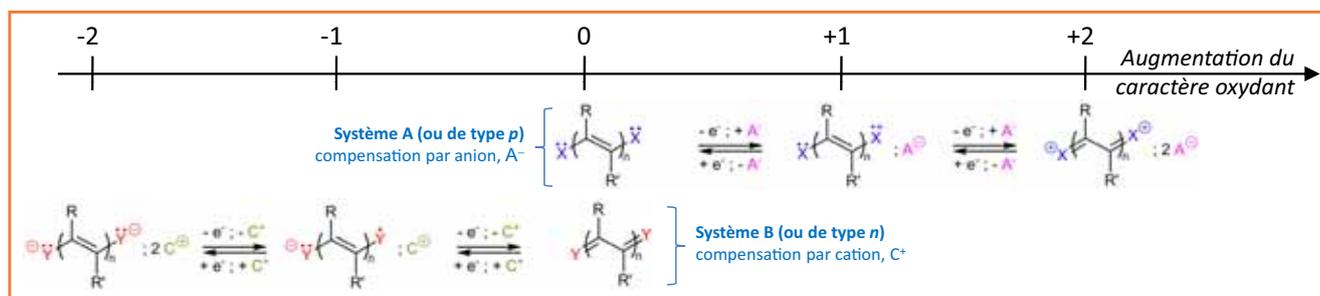


Figure 1 - Écriture générale des principaux systèmes redox réversibles en chimie organique d'après la classification de Hünig [8].

X/Y : groupements fonctionnels à base de N, O, S, P ou d'autres groupements π -conjugués ; R et R' étant potentiellement fusionnés dans un système cyclique unique ; n = 0, 1, 2... ; A⁻ : BF₄⁻, ClO₄⁻... ; C⁺ : H⁺, Li⁺, Na⁺...

Principales structures électroactives organiques d'intérêt pour le stockage électrochimique « organique ».

Famille	Mécanisme électrochimique	Exemple	Réaction d'électrode
I Polymères conducteurs conjugués	Système A (type p)	Polyaniline (PAni)	
II Polymère à groupement redox pendant (structures radicalaires stables)	Système A (type p)	Poly(2,2,6,6-tétraméthylpipéridinyloxy-4-yl méthacrylate) (PTMA)	
III Structures organiques sulfurées	Système B (type n)	Organodisulfure : Poly-2,5-dimercapto-1,3,4-thiadiazole (PolyDMcT)	
	ou Système A (type p)	Sulfure : Poly[3,4-(éthylènedithio)thiophène] (PEDTT)	
IV Carbonyles conjugués	Système B (type n)	p-benzoquinone	

d'une chimie de synthèse faiblement énergivore et peuvent être potentiellement biosourcés. Une modularité exceptionnelle dans l'assemblage moléculaire et supramoléculaire permet également de concevoir des matériaux organiques électroactifs (MOE) doués d'un potentiel redox presque « sur mesure », d'abord par la possibilité d'intégrer soit des enchaînements redox de type *n* ou *p* (figure 1), mais aussi par le jeu bien connu des effets de substituants (nature donneur ou accepteur des groupements R/R').

Enfin, sur le plan de leur recyclage, les composés organiques offrent aussi une possibilité de destruction améliorée *via* leur combustion, notamment. Les premières tentatives d'utilisation des MOE en accumulateur datent de la fin des

années 1970 suite à la découverte des polymères conjugués conducteurs qui étaient à la fois électroactifs et suffisamment insolubles vis-à-vis des électrolytes utilisés [9]. Ce dernier point est essentiel car l'architecture courante des accumulateurs exige la non-diffusion des matériaux électroactifs d'un pôle à l'autre de la cellule sous peine d'autodécharge spontanée. Ainsi, début des années 1990, un premier accumulateur « organique/inorganique » de type polyaniline (PAni)/Li-Al a été commercialisé un temps au Japon [10]. La PAni est un polymère de type *p* (voir tableau, famille (I)) et suivant le taux de dopage (*n*), sa capacité massique peut dépasser 250 mAh/g_{PAni} pour un potentiel de fonctionnement moyen ~ 3,65 V vs Li⁺/Li.

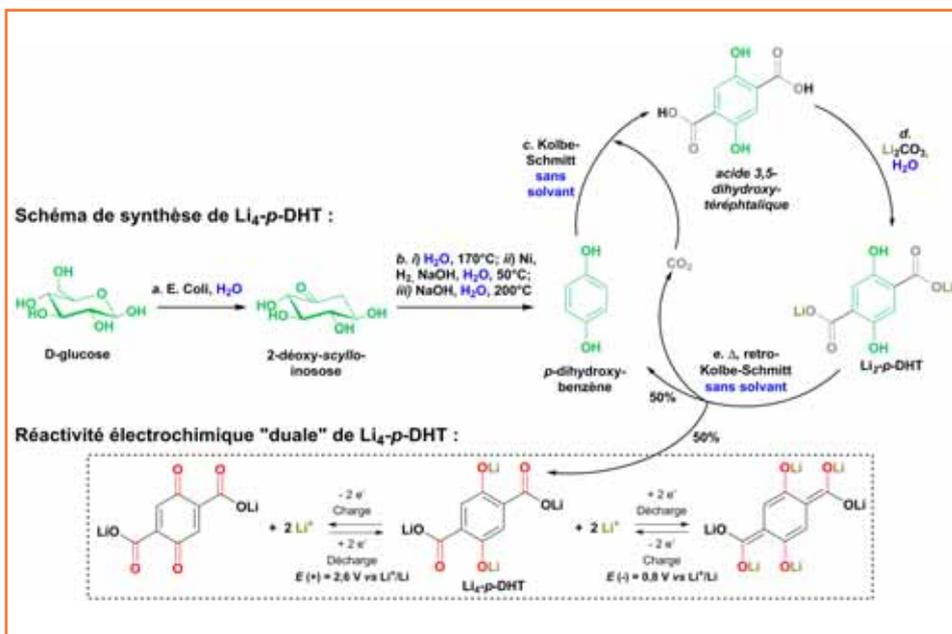


Figure 2 - Voie de synthèse éco-compatible du $\text{Li}_4\text{-p-DHT}$ et réactivité électrochimique en tant que matériau d'électrode positive et de négative (adapté de [15-16]).

carbonylées ont également été évaluées vis-à-vis du sodium (naturellement plus abondant) dans le but ultime de diminuer encore plus le coût potentiel de tels accumulateurs organiques. Signalons enfin qu'elles sont aussi envisagées pour un usage en phase liquide dans des cellules à circulation (« redox flow battery », RFB).

Pour conclure ce rapide tour d'horizon, il semble que les MOE constituent un champ d'investigation riche et prometteur, en particulier pour aider au déploiement massif des systèmes électrochimiques de stockage et répondre potentiellement à certains enjeux scientifiques, technologiques, mais aussi environnementaux du domaine. Cependant, il faut s'attendre à une phase de développement encore longue car ces composés organiques présentent aussi certaines faiblesses, notamment au niveau de leur stabilité dans le temps ou de leur densité d'énergie, encore trop faible, expliquant pourquoi ils ne sont pas encore commercialisés.

Cependant, l'avènement dans la même période des accumulateurs de type Li-ion à base de matériaux d'électrode inorganiques à insertion a conduit à étouffer largement les recherches dédiées aux MOE. Ce n'est qu'au début des années 2000 qu'un nouveau regain d'intérêt s'est manifesté suite aux performances électrochimiques atteintes, notamment en puissance, par des batteries organiques radicalaires (*tableau*, famille (II)) [11-12]. Des MOE à base de soufre ont aussi été rapportés dans la littérature (*tableau*, famille (III)), ils peuvent réagir suivant un mécanisme de type *p* ou *n* selon leur structure [7], mais leurs performances à ce jour restent limitées.

La réduction d'un groupement carbonyle contenu dans une structure conjuguée est un phénomène souvent réversible et connu depuis longtemps en électrochimie moléculaire (en solution). Appliquée aux MOE, cette réactivité de type *n*, illustrée dans le *tableau*, famille (IV), est compatible avec un fonctionnement dans une configuration de type Li-ion. Ainsi, l'utilisation de ces systèmes de type quinonique, que l'on retrouve par ailleurs classiquement dans nombre de processus biologiques nécessitant le transfert d'électrons, a même ouvert la voie à la possibilité de concevoir des MOE biosourcés [2, 13], voire bio-inspirés [14]. Aussi, l'élaboration de tels matériaux d'électrode organiques a-t-elle permis de démontrer qu'une transposition vers une technologie Li-ion « tout organique » et plus durable était concevable [2]. La *figure 2* donne l'exemple du (2,5-dilithium-oxy)-téréphtalate de dilithium ($\text{Li}_4\text{-p-DHT}$) que l'on peut préparer à partir du *para*-dihydroxybenzène, accessible *via* le D-glucose, et une étape de séquestration chimique de CO_2 .

Ce matériau, d'une capacité théorique de 240 mAh/g, a la faculté de faire fonction à la fois d'électrode positive et de négative suivant un processus à deux électrons [15-16]. Cet accumulateur organique symétrique et de type Li-ion permet de délivrer une tension de sortie de 1,8 V pour une densité d'énergie de 130 Wh/kg dans le cadre d'une cellule de laboratoire. Récemment, plusieurs de ces structures organiques

Références

- [1] Scrosati B., Garche J., *J. Power Sources*, **2010**, 195(9), p. 2419.
- [2] Poizot P., Dolhem F., *Energy Environ. Sci.*, **2011**, 4(6), p. 2003.
- [3] Notter D.A. et al., *Environ. Sci. Technol.*, **2010**, 44(17), p. 6550.
- [4] www.ec.europa.eu/environment/waste/batteries (Directive européenne 2006/66/EC), consulté le 12 février 2015.
- [5] Chagnes A., Pospiech B., *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **2013**, 88(7), p. 1191.
- [6] Larcher D., Tarascon J.-M., *Nat. Chem.*, **2015**, 7(1), p. 19.
- [7] Song Z., Zhou H., *Energy Environ. Sci.*, **2013**, 6(8), p. 2280.
- [8] Deuchert K., Hünig S., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1978**, 17(12), p. 875.
- [9] Novák P., Müller K., Santhanam K.S.V., Haas O., *Chem. Rev.*, **1997**, 97, p. 207.
- [10] Matsunaga T., Daifuku H., Nakajima T., Kawagoe T., *Polym. Adv. Technol.*, **1990**, 1(1), p. 33.
- [11] Nishide H., Oyaizu K., *Science*, **2008**, 319(5864), p. 737.
- [12] Nakahara K. et al., *Chem. Phys. Lett.*, **2002**, 359(5-6), p. 351.
- [13] Reddy A.L.M. et al., *Sci. Rep.*, **2012**, 2(960), p. 1.
- [14] Lee M. et al., *Ang. Chem. Int. Ed.*, **2013**, 52(32), p. 8322.
- [15] Renault S., Gottis S., Barrès A.-L., Courty M., Chauvet O., Dolhem F., Poizot P., *Energy Environ. Sci.*, **2013**, 6(7), p. 2124.
- [16] Wang S. et al., *Nano Lett.*, **2013**, 13(9), p. 4404.



P. Poizot

Philippe Poizot (auteur correspondant)¹⁻²

est professeur à l'Institut des Matériaux Jean Rouxel (IMN), Université de Nantes.

Franck Dolhem

est maître de conférences au Laboratoire de Glycochimie, des Antimicrobiens et des Agrossources (LG2A), Université de Picardie Jules Verne³.



F. Dolhem

- [1] IMN, UMR CNRS 6502, Université de Nantes, 2 rue de la Houssinière, BP 32229, F-44322 Nantes Cedex 3.
- [2] Institut Universitaire de France (IUF), 103 bd Saint-Michel, F-75005 Paris Cedex 05.
Courriel : philippe.poizot@cnrs-imn.fr
- [3] LG2A, FRE CNRS 3517, Université de Picardie Jules Verne, 33 rue Saint-Leu, F-80039 Amiens Cedex.
Courriel : franck.dolhem@u-picardie.fr

Y-a-t-il de la place pour les piles à combustible dans la transition énergétique ?

Ozlem Sel et Christel Laberty-Robert

Résumé	Le développement des piles à combustible ne pourra se faire que si des matériaux innovants plus performants sont conçus. Les efforts actuels portent sur la conception de nouveaux matériaux, sur le développement d'architecture innovante de dispositifs électrochimiques, mais aussi sur la compréhension des mécanismes de vieillissement de ces dispositifs afin de rendre cette filière compétitive en termes de coût et de performances.
Mots-clés	Piles à combustible (PAC), PEMFC, SOFC, Nafion®.
Abstract	Is there a place for fuel cells in the energy transition? The development of fuel cells is intimately related to the design of innovative and efficient materials. Recent research efforts show that the synthesis of new materials and innovative architecture as well as the understanding of ageing mechanisms are essential. These developments must be performed by taking into account a judicious balance between the cost and the performances of the overall systems.
Keywords	Fuel cells (FC), PEMFC, SOFC, Nafion®.

Le développement des piles à combustible est étroitement lié à son combustible, l'hydrogène [1-2]. Les difficultés actuelles à résoudre sont encore sa fabrication à bas coût (il varie de 2 à 10 euros/kg en fonction de son mode de production et de transport) avec une empreinte carbone minimale, son stockage, sa distribution et sa réglementation [3]. Seul le stockage gazeux permet aujourd'hui une autonomie comparable à celle offerte par les combustibles actuels (pétrole, gaz...), du fait de sa faible densité et de sa forte volatilité. Un kilo de H₂ permet de parcourir 100 km pour un véhicule de classe moyenne, et 1 à 2 jours d'autonomie pour une maison tout confort chauffage exclu. Ces chiffres sont calculés pour un rendement électrique en sortie de pile de 50 %, soit 16 kWh [3].

Un projet pilote de grande envergure, autour de l'aéroport de Berlin-Schönefeld, rassemble les acteurs majeurs de la production d'énergie (Total, Enertrag, Linde, McPhy) [4]. Il s'élève à plus de 10 millions d'euros et est centré autour du stockage de l'électricité en « H₂ vert », fabriqué grâce aux énergies solaire et éolienne.

Dans le contexte de transition énergétique, cet article résume quelques faits récents marquants dans le domaine des piles à combustible.

Le développement des piles à combustible (PAC) et de la filière H₂ a démarré au milieu des années 1990 dans le but de limiter notre production de CO₂. De 2007 à 2012, les acteurs principaux en R & D étaient le Japon, les États-Unis, l'Allemagne et la Corée du Sud. En Europe, l'Allemagne est le pays le plus actif car le financement public de la recherche y est ~ 2,5 fois plus important qu'en France (Allemagne : 106,09 millions US\$; France : 43 millions US\$) ; les subventions reçues de l'Europe sont aussi importantes – à noter que la France se positionne à la deuxième place, ce qui démontre une recherche française reconnue au niveau européen. Dans un contexte international très concurrentiel, les acteurs de la R & D publique en France sont très actifs et sont rassemblés dans un GDR commun, appelé GDR-HySPaC [5].

Recherche amont au service de la compréhension des mécanismes de vieillissement dans le cœur de pile des PEMFC

Le cœur de pile (anode/électrolyte/cathode) est l'élément central qui pilote les performances, la stabilité à long terme et les coûts de production des PEMFC (« polymer electrolyte membrane fuel cell »).

Il est composé d'une membrane conductrice du proton recouverte de chaque côté par un film mince qui contient le catalyseur, lieu où se produisent les réactions électrochimiques. Ce film est complexe puisque trois matériaux y sont présents – nanoparticules de platine déposées sur du carbone enrobées dans un film mince de polymère conducteur de proton – et sont structurellement organisés les uns par rapport aux autres. Le CEA-SPRAM, en collaboration avec le CEA-LITEN, a mis en évidence pour la première fois la structure du film mince du Nafion® d'épaisseur comprise entre 5 et 10 nm en 3D dans ces électrodes en couplant des moyens d'investigation avancés associés à de la modélisation multi-échelle [6] (voir figure 1).

Ces résultats ont permis de mettre en évidence des corrélations entre la structure du film de Nafion® dans les électrodes et leurs performances électrochimiques. La quantité de Nafion® dans l'électrode doit être parfaitement contrôlée pour obtenir des performances élevées ; en effet, cette dernière doit permettre le recouvrement des particules de carbone pour assurer un flux de proton satisfaisant au point de contact entre le carbone, le platine et l'ionomère, le Nafion® – appelé TPB (« triple phase boundary », figure 1a) –, siège de la réaction électrochimique.

La compréhension des mécanismes de vieillissement des assemblages « membrane-électrode » pour les PEMFC est importante pour assurer une durabilité des performances électrochimiques. Plusieurs projets ANR et européens ont travaillé activement sur ces aspects et ont démontré qu'en plus des dégradations d'ordre structurel liées à la taille nanométrique du catalyseur, une modification chimique de ce dernier est également observée.

Développement de nouvelles membranes à conduction protonique

Les membranes plus performantes et plus durables dans le temps à haute température et faible humidité sont toujours d'actualité. Parmi les différentes approches envisagées, on peut citer la recherche de nouveaux matériaux polymères – polybenzimidazoles (PBI) sulfonés, poly(arylène éther) sulfonés (SPEEK), polyimides sulfonés (SPI)...[7] –, la modification du matériau existant, le Nafion®, par addition de charges ou de liquide ionique, et le développement de matériaux hybrides [8] où le comportement du Nafion® est reproduit par le mélange de deux matériaux ayant des propriétés différentes. Plus récemment, les membranes polymères à base de liquides ioniques (LI) sont apparues. Elles présentent une forte

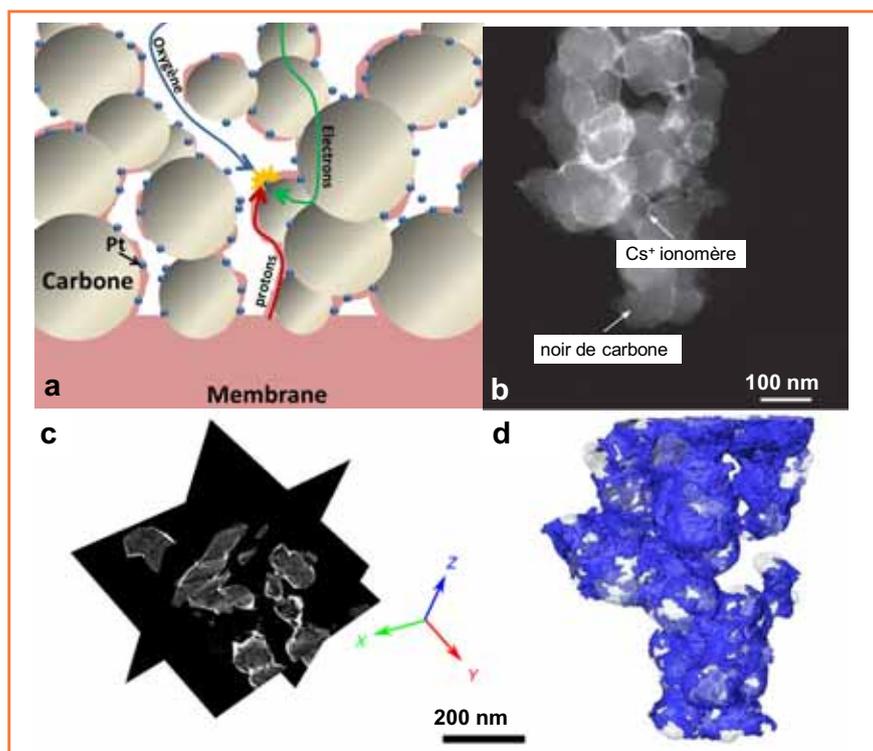


Figure 1 - En trois dimensions et à une échelle nanométrique, la structure accueillant les réactions électrochimiques, à l'intérieur des électrodes d'une pile à combustible.

La technique utilisée, qui repose sur un mode opératoire inédit du microscope électronique en transmission, ouvre de nouvelles voies de développement de ces piles. (a) le TPB (« triple phase boundary »), (b) imagerie en 2D et (c) et (d) microscopie électronique par tomographie de la couche de Nafion® déposée sur noir de carbone (CB) dans les électrodes de PEMFC. D'après [6].

conductivité ionique et une bonne stabilité à haute température dans des conditions anhydres [9]. Leurs performances sont étroitement liées à la structure des polymères et du LI, aux interactions polymère/LI, ainsi qu'à la quantité de LI dans la membrane. Ces performances ont été mesurées et les valeurs obtenues sont sensiblement supérieures aux membranes à base de PBI (polybenzimidazole). Malgré tous ces efforts, le Nafion® reste le matériau le plus performant et durable. Des recherches restent encore à mener pour mettre en évidence les relations structure-propriétés et fabriquer des dispositifs encore plus innovants.

Développement de composants de cœurs de cellules céramiques pour les piles à combustible ou les électrolyseurs « haute température »

Les recherches menées dans le domaine des PAC haute température portent sur la conception de nouveaux matériaux, mais aussi sur l'optimisation de l'empilement complet. Récemment, des cellules de PAC à oxydes solides de 100 x 100 mm² de surface fonctionnant à 700 °C ont été fabriquées à partir de matériaux issus de brevets conjoints CNRS-EDF. Cet assemblage est constitué de matériaux innovants (BaIn_{0,3}Ti_{0,7}O_{2,85} (BIT₀₇)) comme électrolyte et de nickelates de terres rares (Ln₂NiO_{4+δ} (LnN avec Ln = La, Nd, Pr)) comme électrodes à air. Les performances sur ces cellules (BIT₀₇/NiO|BIT07|GDC|PrN) sont de 200 mW·cm⁻² à 700 °C et ce pendant 500 heures [10]. Les PAC à oxyde solide peuvent fonctionner avec du charbon gazéifié, ce qui pourrait diminuer les émissions de CO₂ de 50 %. Néanmoins, dans ces conditions d'utilisation, un dépôt de carbone se produit à l'anode (composition de l'anode : Ni-YSZ (zircone stabilisé à l'yttrium, « yttria stabilized zirconia »)) dû à la réaction de déshydrogénation des hydrocarbonés et à la formation importante de CO à des températures inférieures à 850 °C. Récemment, des chercheurs du Georgia Institute of Technology ont proposé de nanostructurer les anodes existantes pour éviter la formation de carbone

à basse température [11]. L'architecture de l'anode est décrite comme un assemblage de nanoparticules de BaO à la surface de particules de Ni. Cette nanostructuration originale permet l'adsorption de l'eau, qui joue un rôle clé dans l'élimination du carbone. Cette approche a pour avantage de conserver les matériaux qui ont démontré des performances intéressantes.

Conclusion

Le développement de la filière hydrogène dépend très fortement des maillons de base que sont les électrolyseurs pour la production d'hydrogène « décarboné » et les piles à combustible, les dispositifs de conversion de l'énergie. Tant que les électrolyseurs n'ont pas atteint la maturité économique, les piles à combustible resteront alimentées avec de l'hydrogène produit par le « reformage » du méthane, avec les émissions de CO₂ associées et une durée de vie non prévisible. Depuis 2010, le CEA travaille sur la conception d'un électrolyseur haute température. Aujourd'hui, un stack d'électrolyse de l'eau fonctionnant à 800 °C pendant 1 200 h avec une densité de courant de 0,5 A/cm² et un taux de dégradation de seulement 2 à 3 % pour 1 000 h a été conçu. Les efforts doivent être poursuivis pour rendre cette technologique compatible économiquement avec les énergies fossiles.

Les auteurs remercient Gérard Gébel et Thierry Priem du CEA-Grenoble pour leur aide dans la rédaction de cet article.

Références

- [1] Fouletier J., Piles à combustible, *L'Act. Chim.*, mars 2002, p. 138.
- [2] Nouvelles technologies de l'énergie, *Clefs CEA*, hiver 2000-2001, n° 44.
- [3] www.strategie.gouv.fr/sites/strategie.gouv.fr/files/atoms/files/201-08-06na-fs-hydrogene-hd.pdf
- [4] <http://de.total.com/en-us/total-germany/better-energy-projects-germany/just-arrived-berlin-airport-brandenburg-green-energy-de>
- [5] www.gdr-hyspac.cnrs.fr
- [6] Lopez-Haro M. et al., Three-dimensional analysis of Nafion layers in fuel cell electrodes, *Nat. Commun.*, 2014, 5, p. 5229.
- [7] Jones D.J., Rozière J., Recent advances in the functionalisation of polybenzimidazole and polyetherketone for fuel cell applications, *J. Memb. Sci.*, 2001, 185, p. 41.
- [8] Laberty-Robert C., Vallé K., Pereira F., Sanchez C., Design and properties of functional hybrid organic-inorganic membranes for fuel cells, *Chem. Soc. Rev.*, 2011, 40, p. 961.
- [9] Bideau J.L., Viau L., Vioux A., Ionogels, ionic liquid based hybrid materials, *Chem. Soc. Rev.*, 2011, 40, p. 907.
- [10] Morandi A., Intégration de matériaux oxydes innovants dans une cellule IT-SOFC (« intermediate temperature solid oxide fuel cell»), Thèse EDF-EIFER-Ademe, 2013.
- [11] Yang Y. et al., Promotion of water-mediated carbon removal by nanostructured BaO/Ni interfaces in solid oxide fuel cells, *Nat. Commun.*, 2011, 2, p. 357.



O. Sel

Ozlem Sel

est chargée de recherche CNRS au Laboratoire Interfaces et Systèmes Electrochimiques, CNRS, UPMC Paris 6*.

Christel Laberty-Robert

est professeur au Laboratoire Chimie de la Matière Condensée de Paris, CNRS/Collège de France, UPMC Paris 6**.



C. Laberty-Robert

* Sorbonne Universités, UPMC Université Paris 6, UMR 8235 CNRS, Laboratoire Interfaces et Systèmes Electrochimiques, 4 place Jussieu, F-75005 Paris.

Courriel : ozlem.sel@upmc.fr

** Sorbonne Universités, UPMC Université Paris 6, UMR 7574 CNRS/Collège de France, Laboratoire Chimie de la Matière Condensée de Paris, Bât. C-D, 11 place Marcelin Berthelot, F-75231 Paris. Courriel : christel.laberty@upmc.fr

Applications présentes et futures des batteries

Anne de Guibert

Résumé Les batteries nous sont devenues incontournables et vont continuer à connaître une croissance soutenue. Celle au plomb reste la plus vendue mais les batteries lithium-ion se développent plus vite et ouvrent plus de perspectives de nouvelles applications. Cet article présente les avantages et limites des systèmes et leurs applications.

Mots-clés Batteries, stockage de l'électricité, voitures hybrides et électriques, énergies renouvelables.

Abstract Present and future applications of batteries

Batteries are key devices in our civilization and will continue to have a steady growth in the next decade. The lead-acid batteries still have the largest market share, but lithium-ion batteries have the fastest growth and open the most interesting perspectives for new applications. This paper presents advantages and limits of the various systems and their applications.

Keywords Batteries, electricity storage, hybrid and electric vehicles, renewable energy.

Les batteries (stockage électrochimique) constituent une forme de stockage de plus en plus répandue du fait de sa grande flexibilité, d'un stockage possible de quelques Wh pour un téléphone à plusieurs MWh pour la stabilisation d'un réseau intelligent (« smart grid »), en passant par les véhicules électriques ou hybrides. Il en résulte un marché en forte croissance.

Les facteurs de croissance les plus importants sont le développement des classes moyennes dans les pays émergents et leur urbanisation, le développement des outils de communication portables, et la prise de conscience environnementale conduisant à l'introduction d'énergies renouvelables intermittentes dans les réseaux électriques.

Avantages et limites des différents systèmes d'accumulateurs face aux applications

Les différents systèmes et leurs propriétés principales sont rappelés dans le *tableau*.

Batteries au plomb

Le plomb reste en 2015 la technologie de batteries dominante, à la fois en volume et en valeur. Son premier avantage est son coût le plus bas associé à sa facilité de recyclage. Déjà absent du marché des portables, on commence à voir ses limites face aux nouveaux besoins automobiles. La consommation électrique des véhicules utilisant un moteur à combustion interne (ICE, « internal combustion engine ») augmente, ce qui sollicite davantage les batteries et abaisse la durée de vie. Les fabricants de batteries au plomb ont réagi et proposé des améliorations : alliages de grille plus résistants à la corrosion, matière active positive plus dense, plaques comprimées, éléments spiralés, ajout de plus de carbone dans l'électrode négative... Toutes ces améliorations sont efficaces jusqu'à un certain point et devraient permettre au plomb d'occuper le marché des voitures avec la fonction « stop-and-start » au prix toutefois d'un certain raccourcissement de la durée de vie. Un problème inhérent à la technologie : la durée de vie des batteries au plomb est mauvaise lorsqu'elles sont en permanence dans un état de charge partielle, ce qui est typiquement le cas

des voitures hybrides. Les batteries « se sulfatent » selon l'expression consacrée : les cristaux de plomb formés par la réaction de décharge grossissent au fil du temps et deviennent impossibles à recharger. Enfin, leur poids les rend inutilisables pour les voitures électriques. Même le marché des batteries de démarrage des voitures haut de gamme commence à passer au lithium-ion au Japon.

Ces limites n'empêchent pas les batteries au plomb d'occuper une position dominante dans les applications stationnaires où elles restent chargées presque en permanence, ou dans des applications de traction pour des véhicules utilitaires comme les chariots élévateurs ou les véhicules d'aéroport.

Batteries alcalines : nickel-cadmium (Ni-Cd) et nickel-hydrure métallique (Ni-MH)

Les petites batteries alcalines ont eu leur heure de gloire au tout début des marchés portables grâce à leur bonne cyclabilité : les premiers téléphones portables utilisaient des batteries Ni-Cd puis Ni-MH. Le Ni-Cd est totalement sorti des marchés portables pour une raison d'obsolescence technique face au lithium-ion. Le couple Ni-MH est sorti du marché des téléphones et ordinateurs mais reste très présent sous le nom impropre de « piles rechargeables ». Ces produits se caractérisent par une très bonne énergie volumique et une durée de vie éminemment variable selon leur pays d'origine et l'usage auquel ils sont destinés (jouets, téléphones fixes, photo...).

Les batteries alcalines ont une place de choix dans les marchés industriels : elles sont robustes, sûres et supportent bien le cyclage. Le Ni-Cd est indifférent à la décharge profonde, peut être transporté à tension nulle (shunté) et satisfaire aisément toutes les règles de sécurité internationales de l'aviation pour le transport des batteries. Il vieillit progressivement sans mort subite. Il est un candidat idéal pour fournir l'énergie dans des applications où la sécurité est primordiale (trains, avions, plates-formes pétrolières, centrales nucléaires...). La récupération des produits industriels en fin de vie permet le recyclage du cadmium. Le Ni-Cd industriel a néanmoins quelques limites : son énergie volumique est basse et il nécessite de la maintenance périodique (limitée

Les différents systèmes d'accumulateurs.

*Nombre de cycles 80-100 % de décharge, température ambiante ou nominale, basse puissance. **HEV : véhicule hybride ; VE : véhicule électrique ; PHEV : véhicule hybride rechargeable (« plug-in »).

Système	Caractéristiques (éléments)		Applications		
	Énergie (Wh/kg)	Cycles*	Portable	Transport vert	Stationnaire
Plomb acide	25-35	70 (SLI) à 1 000 (traction)	non	Limité au démarrage et stop-and-start	oui
Ni-Cd	40-50	300-1 000	fini	non	oui
Ni-MH	55-75	300-1 000	décroissant	HEV**	oui
Li-ion	150-274	300-3 000	oui	HEV, PHEV, VE**	oui
Li métal-polymère	130	1 000	non	VE**	oui
Na-S	110	> 1 000	non	non	oui
Na-NiCl₂	100-110		non	camions	oui

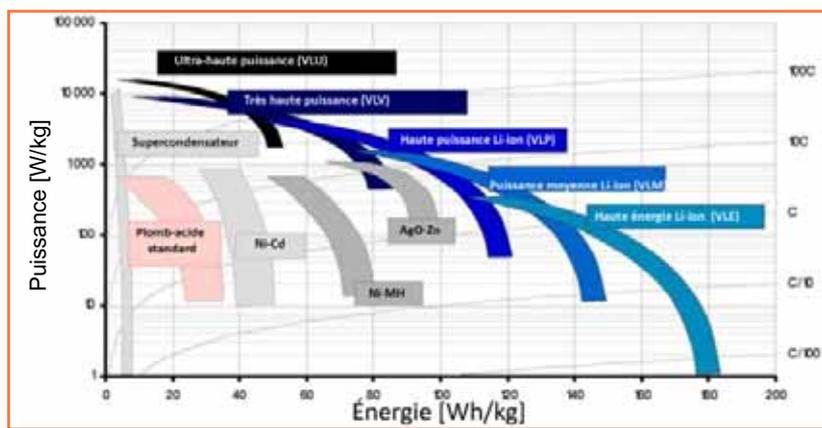


Figure 1 - Diagramme de Ragone.

mais pas nulle). Dans certaines applications, un phénomène d'effet mémoire oblige à une décharge totale et à un reconditionnement.

Les batteries industrielles Ni-MH ont sur le Ni-Cd les avantages d'une excellente énergie volumique, d'une bonne sécurité, d'être sans maintenance. Elles ont pour inconvénient d'être plus coûteuses que le Ni-Cd et d'utiliser comme matière active d'électrode négative des alliages de terres rares dont l'approvisionnement (principalement en provenance de Chine) peut être soumis à des quotas. Il peut sembler aujourd'hui stratégiquement plus intelligent de mettre les terres rares dans les aimants des moteurs d'éoliennes ou les LED plutôt que dans des batteries où une solution alternative est souvent possible. Malgré ce souci, la croissance du Ni-MH se poursuit.

En raison de leur coût, les ventes de batteries alcalines industrielles n'ont jamais dépassé 10 % des ventes du plomb.

Lithium-ion

Le lithium-ion s'impose par ses performances : meilleure énergie spécifique, meilleure énergie volumique, possibilité de concevoir des éléments avec des ratios énergie/puissance très variés comme le montre le diagramme énergie/puissance (dit diagramme de Ragone) (figure 1).

Quel que soit le type d'application – puissance ou énergie –, la courbe de l'élément lithium-ion enveloppe celle des autres systèmes. Les accumulateurs lithium-ion sont bien connus pour leur haute énergie, moins pour leur puissance, qui pourtant peut être aussi élevée que celle des supercondensateurs.

Parler aujourd'hui « du » lithium-ion comme un unique système est devenu aussi faux que de dire que nickel-cadmium, nickel-hydrure métallique ou nickel-zinc sont identiques parce que les trois ont un électrolyte alcalin. Les accumulateurs lithium-ion peuvent avoir des chimies assez variées avec deux points communs : d'une part les réactions de charge-décharge se font par transfert d'un ion lithium entre les deux électrodes, d'autre part toutes utilisent un électrolyte organique, mélange de carbonates cycliques et linéaires, plus un sel de lithium – le plus souvent LiPF₆ – et des additifs. Il existe aujourd'hui une demi-douzaine de chimies d'électrodes positives commercialisées et deux chimies d'électrodes négatives (graphite et titanate de lithium).

L'évolution des marchés

Le domaine « consumer »

Le marché de l'énergie pour les appareils électroniques mobiles grand public est totalement dominé par la technologie lithium-ion ; 100 % des fournisseurs sont asiatiques, essentiellement japonais et coréens avec une fabrication domestique ou chinoise. La durée de vie des produits est de 2 à 3 ans et le nombre de cycles maximum de 300. La croissance des marchés portables est de 5 à 8 % par an. La production a été de 4,5 milliards d'éléments en 2014 avec la répartition des fabricants indiquée sur la figure 2 et devrait dépasser 5 milliards d'éléments en 2015.

La production est un mix d'éléments cylindriques à boîtier rigide (ordinateurs) et prismatique mince à boîtier rigide ou souple (téléphonie, autres), les batteries étant ensuite surmoulées dans du plastique. La capacité unitaire des éléments peut varier de 1 à 20 Ah maximum. Il existe une demande générale d'augmentation de l'énergie dans le même volume : la consommation des composés électroniques baisse mais il y en a de plus en plus à alimenter. L'énergie spécifique la plus élevée obtenue à ce jour est 274 Wh/kg avec une énergie volumique record de 740 Wh/L. Il s'agit d'un élément de format 18650 pour ordinateur, de faible puissance, proposé par Matsushita. L'augmentation de la densité d'énergie a été obtenue par une utilisation optimale de l'espace intérieur des éléments et une forte diminution de la porosité des électrodes.

Pour les éléments d'énergie de petite capacité, la matière active positive de référence reste LiCoO₂ (dit LCO) malgré le coût du cobalt. On voit aussi apparaître les composés

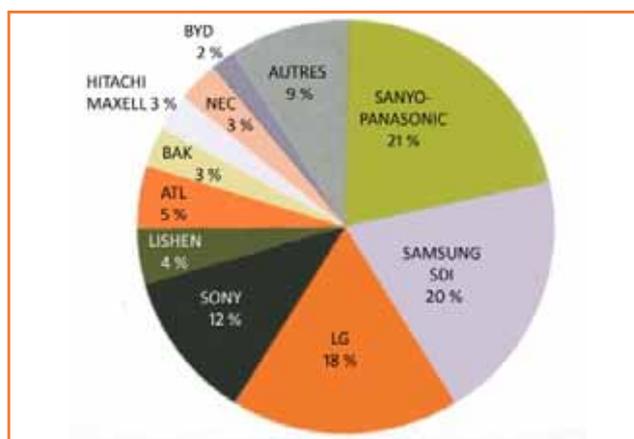


Figure 2 - Répartition des fabricants du marché de l'énergie pour les appareils électroniques mobiles grand public (dominé par la technologie lithium-ion). Source : Avicenne.

lamellaires avec remplacement partiel du cobalt par le nickel et le manganèse dans les éléments (matériaux dits NCA et NMC) et les mélanges (« blends ») de ces matériaux et de spinelles de manganèse. L'électrode négative est toujours à base de graphite. Dans les produits de dernière génération apparaît l'ajout de 2-3 % de silicium dans l'électrode négative, toujours dans le but d'augmenter l'énergie.

La chimie des batteries de puissance est différente : Toshiba propose par exemple des batteries à recharge rapide qui utilisent une électrode négative à base de titanate de lithium $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. Après l'outillage portatif, elles équipent maintenant les aspirateurs ou les outils de jardin.

Le Li-ion devrait rester la référence dans les éléments portables pour les prochaines années avec une évolution permanente des matériaux et des procédés.

Applications automobiles et mobilité au sens large

La première voiture hybride, la Toyota Prius, a été lancée en 1997 avec des batteries Ni-MH. Quinze ans plus tard, le marché annuel a dépassé 1,5 millions de voitures. Toyota et le Japon font la course en tête, l'Europe est à la traîne. Les hybrides récents utilisent des batteries Li-ion de puissance. La chimie de ces batteries est différente de celle des applications portables. Le coût du cobalt est prohibitif compte tenu de la quantité de matériau nécessaire. Des mélanges LMO, NCA, NMC sont préférés avec 20-30 % de cobalt maximum.

La voiture 100 % électrique a peiné à s'imposer en raison de performances trop limitées et d'un coût trop élevé. La modification de la relation à la voiture et le mode de vie urbain dessinent maintenant un véritable marché pour les voitures électriques en ville en auto-partage ou les flottes. Il faut aujourd'hui conserver une vision réaliste et admettre que la génération des véhicules commercialisés ou en développement avancé est bâtie pour une autonomie réelle limitée à 150 km. Le développement des systèmes électroniques de gestion permet de connaître en permanence la position et la disponibilité des véhicules.

Les voitures électriques utilisent des batteries au lithium de type énergie et de puissance limitée. En France, les voitures Blue Car, Blue Cub, ou autre dénomination suivant la ville, utilisent des batteries dites « lithium polymère » où l'anode est en lithium métal et la cathode en phosphate de fer (LiFePO_4) qui présente une bonne stabilité thermique et dont le potentiel de fonctionnement est suffisamment bas pour être compatible avec le domaine de stabilité du polymère. Ces batteries fonctionnent aux environs de 80 °C, ce

qui est compatible avec un usage fréquent (la batterie n'a pas le temps de se refroidir) mais conduit à un mauvais rendement énergétique global si la voiture ne sert pas suffisamment et passe sa vie branchée sur le réseau.

Toutes les autres voitures (Renault, Nissan, Hyundai, Tesla, petits véhicules chinois...) utilisent des accumulateurs lithium-ion classiques avec des électrodes négatives de graphite et des électrodes positives dont le matériau actif est un mélange optimisé de matériaux visant à avoir le meilleur compromis coût/énergie/durée de vie. Les batteries incluent des systèmes de gestion électroniques pour connaître en permanence leur état de charge (SOC), leur état de santé (SOH) et assurer la sécurité. En 2014, les ventes mondiales ont atteint près de 200 000 voitures 100 % électriques ou « plug-in ». Le point d'interrogation actuel est l'impact de Tesla et la construction de sa « giga-factory » de batteries lithium-ion à la fois sur les volumes, les prix et les risques liés à l'effet de mode de cette voiture coûteuse. On a vu un réel démarrage du marché des véhicules hybrides et des véhicules électriques en 2014 et les analystes prévoient une accélération de la croissance à partir de 2017.

Le marché des bus et trams hybrides se développe également, avec des batteries Ni-MH ou du lithium-ion à cathode LiFePO_4 .

Applications stationnaires et associées aux énergies intermittentes (ESS)

Il existe déjà un important marché de batteries stationnaires, couvert par les batteries au plomb, pour des applications dans les domaines des télécoms, alarmes, onduleurs, secours, sites isolés. De nouveaux besoins apparaissent avec le développement des énergies renouvelables (solaire, éolien) par essence intermittentes. L'augmentation d'énergies intermittentes au-delà d'un certain seuil déstabilise le réseau électrique. Les progrès de gestion des réseaux en temps réel (« smart grids ») améliorent la stabilité jusqu'à un certain point, mais au-delà, des stockages tampons sont nécessaires pour absorber les excédents produits à certains moments et les restituer à d'autres. Les besoins sont variables : maintien de tension du réseau, stabilisation de fréquence, réduction de pics de consommation... Les batteries sont une des formes de stockage possible pour des tailles de stockage pouvant aller de quelques kWh (stockage individuel) à quelques MWh (site isolé) associées à de la fourniture d'électricité solaire. L'application se développe en commençant par des démonstrations en sites isolés (pas de réseau) ou des réseaux de mauvaise qualité ou insuffisants (Californie). Le stockage n'est pas encore économiquement viable sauf dans des zones où l'électricité est très chère. Les technologies visées pour ces applications sont le plomb, le sodium-soufre et le Li-ion. Les batteries Li-ion de puissance sont bien adaptées pour le maintien de fréquence ou de tension des réseaux ou le stockage individuel, les deux autres pour des applications d'énergie.

Pour en savoir plus

- *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*, J. Garche (ed.), Elsevier, 2009, vol. 1-5.
- Goodenough J.B., Challenges for rechargeable batteries, *J. Power Sources*, 2011, 196, p. 6688.



Anne de Guibert

est Directeur de la Recherche chez SAFT*.

* SAFT, 111 bd Alfred Daney, F-33074 Bordeaux Cedex.
Courriel : anne.de-guibert@saftbatteries.com

La bioélectrochimie

Une interface entre les sciences pour l'ingénieur et les sciences du vivant

Christophe Innocent et Pierre Gros

Résumé

La bioélectrochimie est la discipline qui développe les concepts et utilise les méthodes électrochimiques pour l'étude des objets biologiques, depuis la molécule jusqu'aux systèmes organisés. Son domaine d'application s'étend des mécanismes fondamentaux de transferts électroniques ou ioniques dans le monde vivant jusqu'aux développements biotechnologiques. Cet article donne un aperçu rapide des différents aspects de la discipline et est complété dans ce numéro par trois articles spécifiques qui apportent un éclairage particulier sur des domaines d'applications actuels : bioanalytique, biomédical et bioénergétique.

Mots-clés

Électrochimie, biologie, transfert électronique, transfert ionique, biocapteur, bioprocédé.

Abstract

Bioelectrochemistry: an interface between engineering and life science

Bioelectrochemistry is the discipline that develops concepts and electrochemical methods for the study of biological objects, from molecule to organized systems. Its application fields cover as well fundamental mechanism of electronic or ionic transfer in living world as biotechnologic developments. This article provides a quick overview of the various aspects of the discipline. It is complemented in this issue by three articles that bring a special focus on current applications: bioanalytical, biomedical and bioenergetic.

Keywords

Electrochemistry, biology, electronic transfer, ionic transfer, biosensor, bioprocess.

De Galvani à Sakmann : bref rappel historique

Les prémices de la bioélectrochimie remontent à l'Antiquité, lorsque les Grecs ont observé les phénomènes liés à l'électricité statique et au magnétisme. Dès cette époque, le lien avec le monde vivant se fait grâce à la connaissance du poisson électrique (poisson torpille notamment) et de ses effets sur l'homme. Les différents effets de l'électricité n'étaient pas conceptuellement reliés. La foudre, l'effet du poisson torpille, la triboélectricité, restaient des concepts indépendants, suggérant même une force intérieure aux choses. Au XVIII^e siècle, les questionnements sur l'origine des mouvements musculaires vont permettre une avancée notable. La découverte de la bouteille de Leyde [1], condensateur capable de générer une décharge électrique importante, apporte un élément déterminant dans la compréhension des mouvements musculaires. Utilisé initialement pour « électriser de l'eau et en « tirer le feu » » d'après les expériences du physicien allemand Bose vers 1740, l'effet d'une décharge électrique sur le corps humain est démontré par Pieter van Musschenbroek à l'Université de Leyde au Pays-Bas en 1746, qui écrira : « *Tout à coup ma main droite fut frappée avec tant de violence que j'eus tout le corps ébranlé comme d'un coup de foudre [...]; en un mot je croyais que c'en était fait de moi.* » Les expériences sur l'effet de l'électricité à travers la bouteille de Leyde et la contraction musculaire voient le jour. En 1786, Luigi Galvani montrera le lien entre le mouvement musculaire et l'électricité en développant le concept d'« électricité animale » dans *Commentaire sur les forces de l'électricité dans le mouvement musculaire* publié en 1792. Un désaccord important opposera Alessandro Volta et Luigi Galvani sur la nature de l'électricité, Volta argumentant qu'il s'agit d'une électricité « métallique » liée à la nature des conducteurs uti-

lisés et non animale. Cette querelle aboutira à la mise au point par Volta de la pile électrochimique (qui portera son nom) et qui ouvrira la voie au stockage électrochimique de l'énergie.

Même si ses conclusions ont donné lieu à controverses, les travaux de Galvani ont ouvert la voie à ce qui deviendra l'électrophysiologie. L'idée est qu'une différence de potentiel électrique existe bien dans le muscle. Toutefois, la mesure du courant induit, d'intensité trop faible, n'était pas possible. C'est grâce à Leopoldo Nobili et son invention du galvanomètre astatique que les choses vont évoluer, la mesure du courant n'étant alors plus influencée par le champ magnétique terrestre. Grâce à cet appareil, l'Italien Carlo Matteucci met en évidence en 1838 un courant électrique entre la surface intacte et la section lésée d'un muscle de grenouille au repos. Emil du Bois-Reymond, physiologiste allemand, montre que la stimulation des muscles se traduit également par un courant qui circule en sens inverse du courant observé au repos. Ces travaux ont été publiés dans trois volumes des *Études de l'électricité animale (Untersuchungen über tierische Elektrizität)*, en 1848, 1860 et 1884. La théorie selon laquelle les cellules des tissus nerveux, les neurones, se comportent comme de minuscules piles biologiques voit le jour. La différence de potentiel observée est due à la différence de concentration des ions potassium de part et d'autre de la membrane des cellules. L'étude d'un neurone géant de calamar par Alan Hodgkin et Andrew Huxley en 1952 a permis de confirmer que la membrane neuronale est électriquement polarisée en fonction de son activité. Au repos, la différence de potentiel entre l'intérieur du neurone, riche en potassium, et l'extérieur, riche en sodium, est négative. La stimulation du nerf modifie la perméabilité de la membrane, déclenchant une migration contrôlée des espèces chimiques, qui se traduit par une inversion de polarité. Le signal électrique ainsi créé, ou potentiel d'action, se propage inchangé le long du neurone, en direction

Le Groupe Français de Bioélectrochimie (GFB)

Le Groupe Français de Bioélectrochimie est une association de type « loi de 1901 » fondée en 1986* afin de promouvoir la bio-électrochimie à travers l'établissement de liens entre les électrochimistes intéressés par les phénomènes biologiques, et les biologistes confrontés aux problèmes de transfert d'électrons et/ou de transport d'ions (spécialistes des membranes, électrophysiologistes, spécialistes des canaux ioniques, etc.). Le GFB concerne également les analystes, les biochimistes, les micro-électroniciens et les microtechnologues impliqués dans le développement des capteurs biologiques tels que les puces à ADN ou les biopuces, et les bioréacteurs électrochimiques comme les biopiles. Ses activités regroupent désormais six grandes thématiques : Biocapteurs et électrodes modifiées ; Biofilms et biocorrosion ; Biopiles ; Développement des biopuces et systèmes intégrés ; Électrochimie des protéines et biomimétisme ; Électrochimie du vivant.

Le GFB édite régulièrement une lettre d'information pour ses membres afin de faire vivre la communauté à travers l'échange régulier d'information. L'association fêtera en 2016 son 30^e anniversaire à l'occasion de son XV^e colloque, démontrant ainsi la pérennité de cette discipline et la nécessité de maintenir un lieu d'échange à travers une association dynamique.

*<http://bioelectrochimie-gfb.org>

du neurone suivant. Le modèle électrique de Hodgkin et Huxley leur a valu le prix Nobel de médecine en 1963. Erwin Neher et Bert Sakmann obtiendront aussi le prix Nobel en 1991 grâce à la mise point de la technique dite du « patch clamp » [2]. Ils ont montré que le transfert du potassium et du sodium à travers la membrane des neurones s'effectue par de minuscules canaux, tapissés de protéines de largeur variable.

La bioélectrochimie est une discipline toujours vivante et fait l'objet de nombreux travaux de recherche dans le monde. En France, la communauté des bioélectrochimistes s'est fédérée il y a presque trente ans à travers une association, le Groupe Français de Bioélectrochimie (GFB, voir encadré).

Étude des processus bioélectrochimiques fondamentaux

Les fondements de la bioélectrochimie reposent sur l'étude des interactions entre l'électrochimie et les molécules ou systèmes biologiques. Deux grands domaines peuvent être distingués : celui du transfert électronique à l'électrode lié aux processus biologiques, et celui du transport ionique associé aux phénomènes électriques des cellules.

Transfert électronique électrode-biomolécules

Les réactions de transfert d'électron sont courantes en milieu biologique. Elles gouvernent notamment les métabolismes photosynthétiques ou les phénomènes respiratoires chez les êtres vivants, par le biais de réactions redox en cas-

cade. L'examen de ces processus par les techniques électrochimiques nécessite l'établissement d'un transfert électronique entre les molécules redox et un matériau conducteur. Cette connexion électrique entre des biomolécules et une électrode n'est pas triviale. Par exemple, dans le cas des enzymes, le site catalytique actif doit être au plus près de la surface de l'électrode avec une orientation optimale. Très souvent, un médiateur d'oxydoréduction est utilisé, sorte de relai électronique entre l'enzyme et l'électrode (figure 1).

De manière analogue, la connexion entre une cellule et une électrode peut s'établir, soit via l'intervention d'un médiateur électrochimique, artificiel ou excrété par la cellule, soit de manière directe. Dans ce dernier cas, il est nécessaire que les cellules s'organisent sous forme de biofilm à la surface de l'électrode. Ces biofilms sont à l'origine des phénomènes de biocorrosion, bien connus dans le domaine maritime. Les transferts électroniques assurés entre les cellules et la partie métallique de la coque des bateaux entraînent la corrosion du métal. Dans ce cas, l'électrode devient sacrificielle puisqu'elle participe directement aux réactions redox en fournissant les électrons par oxydation du métal. Les biofilms peuvent également fonctionner dans l'autre sens, c'est-à-dire comme générateur d'électrons ; c'est le cas dans les biopiles microbiennes, dispositif capable de produire du courant électrique grâce à l'utilisation de bactéries immobilisées sur une électrode (voir article de Y. Holade *et coll.* p. 81).

Transport ionique en biologie et électrochimie

Comme décrit précédemment, c'est historiquement à travers l'électrophysiologie que la bioélectrochimie est née. En effet, le monde vivant est constitué de cellules, entités élémentaires capables d'assurer les fonctions essentielles au maintien de leur activité et de leur reproduction. Les membranes de ces cellules assurent une barrière sélective entre l'intérieur et l'extérieur de la cellule. Une différence de concentration ionique est maintenue par cette membrane. Il en résulte donc un potentiel électrique auquel sont associées des fonctionnalités cellulaires particulières : les neurones (influx nerveux) et les cellules musculaires (contraction) sont les cas les plus remarquables. Les techniques électrochimiques permettent de mesurer, d'analyser et donc de mieux comprendre les phénomènes électriques dans les cellules. Elles peuvent également être utilisées pour agir sur ces cellules, notamment pour modifier leur perméabilité membranaire par application d'un champ électrique : c'est le cas de l'électroperméabilisation ou l'électroporation. Des applications médicales ont été développées avec l'électrochimiothérapie, technique qui permet l'introduction de substances chimiques. L'électroporation est de nos jours aussi appliquée pour modifier le patrimoine génétique des cellules en introduisant de l'ADN sous l'effet d'un champ électrique pulsé. Ces études et applications sont développées dans l'article de M. Breton *et coll.* (p. 83).

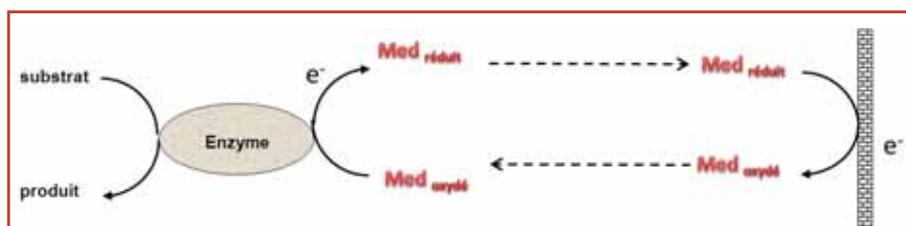


Figure 1 - Principe de la connexion électronique entre une enzyme et une électrode via un médiateur (Med) électrochimique.

Bioélectrochimie et analyse : les biocapteurs et électrodes biomédicales

Selon l'International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), un biocapteur est défini comme un outil analytique autonome qui associe une macromolécule biologique (enzyme, anticorps, antigène, oligonucléotide, micro-

organisme, tissu végétal ou animal...) à un transducteur (électrode, thermistor, transistor à effet de champ, fibre optique, microbalance à quartz...). L'interaction spécifique entre le récepteur biochimique et l'analyte induit un signal physico-chimique qui est transformé en un signal analogique mesurable par divers moyens physiques. Ce signal donne une information quantitative ou semi-quantitative, généralement la concentration de l'espèce cible [3]. Dans le cas d'un biocapteur électrochimique, la transduction est assurée par une électrode. Le signal mesuré est alors un potentiel électrique, une intensité de courant, une conductivité électrique ou une capacité. Une définition complémentaire est quelquefois proposée : un biocapteur est un capteur chimique qui, comprenant un élément de reconnaissance spécifique non biologique, permet l'étude et le suivi de processus biologiques. Quelle que soit la définition retenue, le terme même de biocapteur révèle les points de rencontre entre la sphère biologique et le domaine de la mesure. Deux objectifs majeurs sont poursuivis : en amont, il s'agit d'exploiter les méthodes d'élaboration de l'interface bioélectrochimique pour concevoir le capteur. En aval, les mesures permettent la résolution de problèmes analytiques et l'étude de mécanismes biologiques de transfert d'électron.

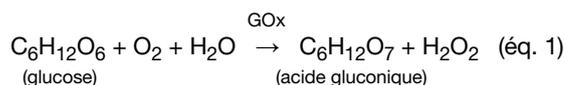
Les biocapteurs représentent à ce jour un des exemples les plus réussis d'interfaces bioélectrochimiques. Ce succès tient pour une grande part à leurs performances analytiques : précis (moins de 5 % d'incertitude) et fiables, ils présentent généralement une sensibilité permettant d'atteindre des seuils limites de détection inférieurs à la micromole par litre en routine. Le domaine de linéarité du signal couvre plusieurs décades de concentration. Les vitesses élevées des réactions biocatalytiques et de transport de matière induisent des temps de réponse, de l'ordre de quelques secondes à la minute, compatibles avec la plupart des métabolismes ; ils sont ainsi adaptés au suivi des processus biologiques en temps réel. Enfin, les progrès réalisés dans la miniaturisation et l'intégration de fonctions complémentaires font des biocapteurs des outils simples d'utilisation et de coût sans commune mesure avec la plupart des systèmes d'analyse. Toutefois, la couche de reconnaissance moléculaire implique un élément biologique dont l'activité décroît irréversiblement au cours du temps. Malgré les progrès réalisés en génie enzymatique et l'ingéniosité déployée pour optimiser l'immobilisation et la stabilisation des macromolécules biologiques à la surface des électrodes, les biocapteurs présentent une durée de vie limitée, de quelques semaines à quelques mois pour les biorécepteurs les plus robustes.

Les biocapteurs ont initialement été dédiés à l'analyse en biologie clinique, faisant l'objet de revues bibliographiques [4] et d'ouvrages décrivant les exemples les plus courants [5] : dosage du glucose, du lactate, de l'urée et de la créatinine. Ils ont depuis investi d'autres domaines d'application : contrôle de procédés agroalimentaires, qualité sanitaire des aliments, protection de l'environnement, analyse des produits pharmaceutiques ou détection de substances illicites.

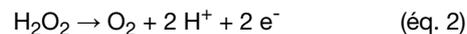
Le biocapteur à glucose : les raisons d'un succès

On doit les premiers travaux sur le biocapteur électrochimique à glucose, appelé autrefois électrode à enzyme à glucose, à Leland C. Clark Jr, il y a plus de cinquante ans. Le dispositif comprenait une membrane de dialyse semi-perméable disposée à la surface d'une électrode à oxygène et confinant une fine couche de glucose oxydase (GOx). Le capteur suivait la concentration du gaz dissous, consommé au cours de la

réaction biocatalytique [6] :

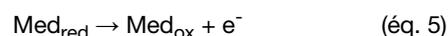
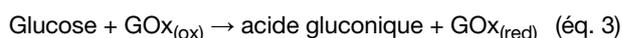


Afin de corriger les erreurs de mesure dues à la variation de concentration d'oxygène dans l'échantillon, ou même de s'affranchir de la quantité d'oxygène disponible, d'autres dispositifs ont été imaginés, qui ont consisté à détecter non plus l'oxygène consommé mais le peroxyde d'hydrogène produit, en mesurant à une anode le courant correspondant à son oxydation [7] :



Ce point est d'autant plus crucial dans l'analyse sanguine pour laquelle, dans les conditions physiologiques, la concentration en oxygène est d'un ordre de grandeur inférieur à celle du glucose. Ces travaux pionniers ont ouvert la voie à une activité de recherche intense, en particulier dans le domaine de l'analyse en biologie clinique. Ils ont donné lieu en 1975 à la commercialisation par Yellow Spring Instrument d'un dispositif de mesure directe du glucose dans 25 μL de sang.

Un capteur, dit de seconde génération, a consisté à remplacer le co-substrat naturel de l'enzyme par des médiateurs d'oxydoréduction de faible poids moléculaire, tels que les ions ferricyanure, le ferrocène ou les composés quinoniques. La reconnaissance moléculaire repose alors sur le mécanisme biocatalytique suivant :



L'éventuelle toxicité du médiateur excluant de l'introduire dans l'échantillon, différentes stratégies ont été envisagées pour l'immobiliser à la surface de l'électrode : création de liaisons chimiques avec le conducteur électronique, immobilisation dans une matrice telle qu'un gel ou un polymère, corrélation avec un agent polyfonctionnel tel que le glutaraldéhyde... Une troisième génération de biocapteurs favorise un transfert électronique direct entre l'enzyme et l'électrode [8]. Celui-ci est d'autant plus facile que la distance entre le centre redox du biocatalyseur et la surface de l'électrode est courte. Ce n'est pas le cas de la glucose oxydase dont le centre flavinique est recouvert par une couche protéique épaisse. Parmi les voies substitutives empruntées, on peut citer les travaux du groupe de Heller [9], qui a créé une connexion électrique à l'aide d'une chaîne polymère flexible de polypyridine, ou ceux de Willner, basés sur la fonctionnalisation d'électrodes d'or par des groupes thiolés, qui favorisent l'assemblage organisé de couches multiples d'enzyme [10].

Les développements récents des biocapteurs à glucose visent deux applications principales. La première concerne les systèmes d'analyse *in vitro* pouvant être utilisés par les diabétiques au quotidien et de manière autonome. Ils nécessitent des électrodes prêtes à l'emploi, à usage unique, faisant appel aux techniques de microfabrication collective à moindre coût. La deuxième application concerne le contrôle en continu et à distance du taux de glucose. La mesure peut être réalisée *in vivo* ou de manière non invasive. La première option exige des électrodes miniaturisées, biocompatibles, présentant une longue durée de vie et un temps de réponse court, et qui autorisent une calibration *in vivo*. Le dispositif le plus abouti est le microbiocapteur type aiguille implanté sous

la peau (voir l'article de S. Marinesco et S. Arbault, p. 79). La deuxième voie est basée sur l'extraction électro-osmotique transcutanée du glucose couplée à un biocapteur. Les données sont récoltées à la surface de la peau à l'aide d'un dispositif équivalent à une montre.

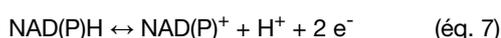
Les raisons du succès du biocapteur à glucose tiennent à des considérations scientifiques, sociétales et économiques. Toutes ces recherches ont certes été rendues possibles par les progrès technologiques, en particulier les innovations accomplies dans le domaine des sciences des matériaux. Elles bénéficient également de la très grande stabilité de la glucose oxydase qui a permis presque toutes les tentatives d'exploitation. Ce travail répond également à une demande sociétale, 16 millions de personnes souffrant de diabète aux États-Unis et plus de 300 millions dans le monde à la fin du siècle dernier [11]. C'est enfin, peut-être surtout, un marché gigantesque : le coût direct et indirect associé au diabète s'élève à 100 milliards de dollars pour la seule économie américaine...

Les biocapteurs NAD-dépendants : verrous scientifiques et techniques

Le deuxième exemple remarquable d'application des biocapteurs électrochimiques utilise les systèmes enzymatiques NAD(P)-dépendants, c'est-à-dire impliquant le nicotinamide adénine dinucléotide (phosphate) comme coenzyme dans le mécanisme biocatalytique. L'une des raisons est que les déshydrogénases constituent le plus grand groupe des oxydo-réductases, plus de 250 enzymes NAD-dépendantes et près de 150 NADP⁺-dépendantes ayant été recensées. Le mécanisme biocatalytique repose sur l'oxydation du substrat par le coenzyme pyridinique :



Le coût relativement élevé du coenzyme ne permet pas d'envisager son introduction en quantité stœchiométrique et il est nécessaire de le régénérer électrochimiquement. Dans le cadre de la mise au point d'un biocapteur ampérométrique autonome, l'oxydation électrochimique de NAD(P)H est utilisée avantageusement comme étape de transduction :



Ce mécanisme est à la base d'un certain nombre de biocapteurs dits de première génération. L'inconvénient majeur réside dans la surtension anodique nécessaire pour assurer un transfert électronique rapide et qui peut générer des interférences. Différentes stratégies ont été développées pour s'affranchir de ce problème. Une première solution consiste à employer un médiateur d'oxydoréduction, comme les quinones, quinoneimine, phénoxazine, indophénol ou ferrocène. L'immobilisation à la surface de l'électrode de la déshydrogénase, du coenzyme et du médiateur exige dès lors la mise au point d'un édifice bioélectrochimique structuré, qui retient efficacement l'ensemble des acteurs du système catalytique tout en favorisant le transport du substrat. La contrepartie est l'assurance d'un contact intime entre le biocatalyseur et le médiateur d'une part, entre le médiateur et le transducteur d'autre part. Une seconde stratégie consiste à favoriser l'émergence de matériaux d'électrode permettant d'oxyder directement NADH à des potentiels relativement bas, sans passer par l'intermédiaire de médiateur d'oxydoréduction. Dans ce contexte, quelques tentatives de biocapteurs de troisième génération ont été rapportées dans la bibliographie, qui utilisent des électrodes d'or, des pâtes de carbone contenant

des particules métalliques catalytiques (Pt, Pd, Ru) ou des sels organiques conducteurs.

Les applications biomédicales des biocapteurs NAD-dépendants sont multiples. La première concerne bien sûr le dosage du glucose. Substituer la glucose déshydrogénase à la glucose oxydase permet de ne plus être tributaire de la présence d'oxygène. Deuxième exemple réussi d'application, le capteur à L-lactate est très présent dans la médecine du sport ; les athlètes qui s'adonnent aux épreuves d'endurance contrôlent régulièrement leur capacité à éliminer l'acide L-lactique dont l'accumulation dans l'organisme entraîne l'apparition de crampes musculaires. D'autres travaux plus récents ont concerné la mise au point de microbiocapteurs à glutamate pour l'étude des mécanismes de neurotransmission.

Autres types de biocapteurs électrochimiques

Le désir légitime d'un diagnostic toujours plus fiable et plus précoce, la recherche de nouveaux marqueurs pathologiques, et l'émergence de problèmes analytiques de plus en plus complexes ont engendré le développement d'autres types de biocapteurs électrochimiques. Les immunocapteurs et les biocapteurs à ADN présentent le plus de potentialités en analyse clinique. Les premiers exploitent la spécificité inhérente à la réaction d'affinité antigène-anticorps. Le dispositif le plus répandu, connu sous le nom de test ELISA (« enzyme-linked immunosorbent assay »), mesure par colorimétrie la quantité d'antigène cible fixé à l'anticorps de capture. Les techniques électrochimiques ont également été explorées [12]. Des capteurs potentiométriques, ampérométriques, conductimétriques ou à capacité ont été mis au point, associés à la détection directe ou indirecte de la réaction immunologique. Les exemples d'application biomédicale sont nombreux : dosage d'hormones, détection de virus...

La détection de séquences d'acides nucléiques a ouvert de larges perspectives pour le diagnostic de maladies infectieuses ou génétiques. Les vingt dernières années ont ainsi été le témoin d'une activité de recherche intense sur les capteurs à ADN. Quel que soit le mode de transduction, le principe de fonctionnement repose sur l'immobilisation sur un support d'un brin d'ADN récepteur ; celui-ci reconnaît de manière spécifique le brin complémentaire constituant l'espèce cible. L'électrochimie a dans un premier temps été utilisée comme technique d'adressage pour immobiliser le brin récepteur sur des surfaces électrochimiques, notamment par l'intermédiaire de polymères fonctionnalisés [13]. Développée par Cis Bio International, elle a permis de multiplier le nombre de puces par puce. Une transduction électrochimique indirecte du processus d'hybridation a également pu être mise en évidence. Elle exploite la modification des propriétés électrochimiques de complexes, de polymères, de particules métalliques ou d'enzymes qui se lient de manière spécifique avec le double brin d'ADN. Cette avancée offre une alternative intéressante pour réaliser des dosages plus rapides et moins coûteux que les techniques conventionnelles de fluorescence. Associé aux technologies de fabrication collective d'électrodes miniaturisées, ce nouveau dispositif permet plusieurs centaines de mesures simultanées sur des puces de quelques mm² de surface.

Procédés de production électrique : les biopiles

La production d'énergie devient un enjeu majeur et l'impact sur l'environnement de la combustion de sources

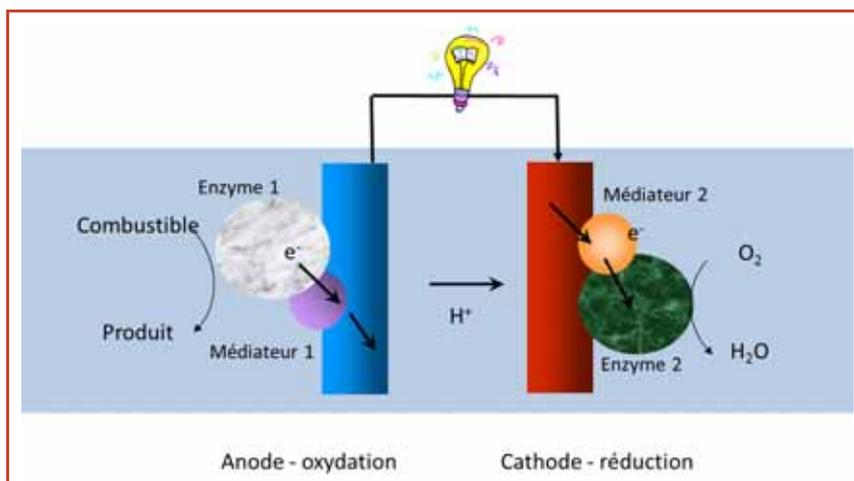


Figure 2 - Schéma simplifié d'une biopile enzymatique.

La cinétique de réduction de l'oxygène est une problématique majeure pour l'efficacité d'une biopile. La réaction peut être catalysée par des enzymes, comme la laccase ou la bilirubine oxydase. Leur connexion à l'électrode *via* un médiateur ou par transfert direct constitue un enjeu important. L'introduction de matériaux d'électrode poreux a par ailleurs permis le développement de cathode à air, capable de réduire l'oxygène de l'air et ainsi de s'affranchir de la faible solubilité de l'oxygène dans l'eau, qui limite les dispositifs en solution [15].

Un des avantages importants des biopiles est la grande quantité de carburant utilisable pour la production de courant électrique. L'hydrogène, à travers l'utilisation de l'enzyme hydrogénase, l'alcool, les sucres, sont autant de substrats possibles pour les biopiles.

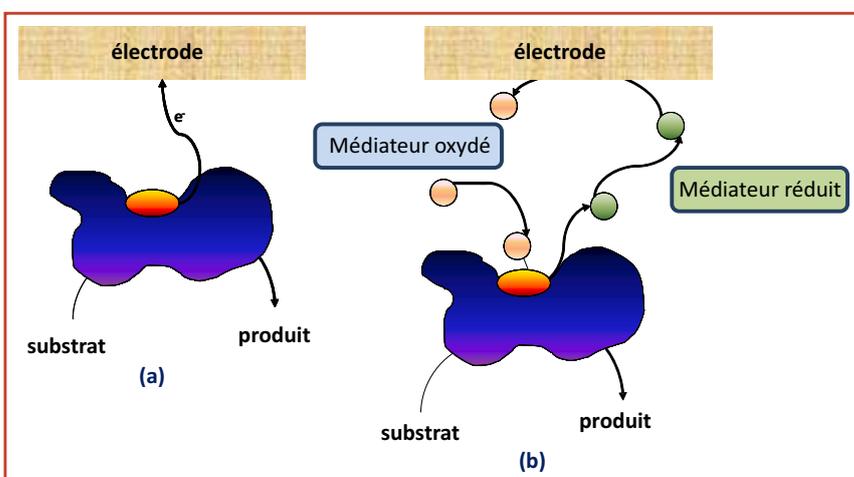


Figure 3 - Mécanismes de transfert d'électrons : (a) transfert direct ; (b) transfert *via* un médiateur [14].

d'énergie fossile oblige à trouver d'autres modes de production. Les piles à combustible permettent la production d'électricité à partir de carburant comme l'hydrogène ou le méthanol. Mais d'autres dispositifs alternatifs peuvent être envisagés, qui s'inspirent des mécanismes développés dans le monde biologique : il s'agit des biopiles. Dans une biopile, la catalyse est assurée par des bioéléments : des enzymes redox pour les biopiles enzymatiques, et des microorganismes (bactéries, algues, levures...) pour les biopiles microbiennes.

Biopiles enzymatiques

L'utilisation d'enzyme de type oxydoréductase dans un système électrochimique permet la catalyse des réactions anodique et cathodique d'une pile. Le générateur électrochimique ainsi constitué peut donc produire de l'électricité grâce à l'oxydation d'un carburant et la réduction d'un comburant (l'oxygène) (figure 2).

Les enjeux importants pour la construction de ces biopiles sont liés à la connexion électrique des enzymes aux électrodes. Pour cela, des architectures moléculaires plus ou moins complexes peuvent être mises en place à la surface des électrodes. Deux voies de connexion sont possibles : i) la voie médiée, faisant appel à un médiateur électrochimique capable de transférer les électrons de l'enzyme vers l'électrode ; ii) la voie directe, où l'enzyme communique électriquement avec la surface de l'électrode [14] (figure 3).

Biopiles microbiennes

Une autre voie de construction de biopile fait appel à des systèmes microbiens pour assurer la catalyse électrochimique. La capacité de certains microorganismes à former des biofilms électroactifs sur des surfaces conductrices a été largement démontrée. Développés initialement pour l'oxydation de composés à l'anode des biopiles, les microorganismes sont aussi capables d'assurer la réduction d'espèces électroactives [16]. Ainsi, l'association de deux électrodes microbiennes met en œuvre un dispositif totalement microbien capable de produire de l'électricité. L'apport des réactions cathodiques catalysées par des microorganismes a ouvert la voie à de nouvelles applications, pour lesquelles la production d'électricité implique d'autres réactions que la réduction de l'oxygène. Une autre voie prometteuse concerne aussi l'association d'électrode microbienne et d'électrolyse. Il s'agit d'utiliser les propriétés électrocatalytiques mises en œuvre dans les biopiles pour les appliquer à la synthèse électrochimique de composés.

Voies bio-inspirées pour la catalyse électrochimique

L'étude des systèmes enzymatiques a permis de mettre en évidence les fonctions et complexes chimiques responsables de l'activité catalytique des hydrogénases, enzymes capables d'oxyder ou de produire de l'hydrogène. Des modèles chimiques ont été élaborés afin de mimer le système catalytique [17]. Ainsi, l'apport de la chimie permet d'envisager des systèmes biomimétiques efficaces. Ces recherches ouvrent d'intéressantes perspectives où l'association des modèles catalytiques d'oxydation et de réduction pourrait permettre le développement de « bio » piles d'un nouveau genre, totalement bioinspirée.

Les procédés bioélectrochimiques

Les produits de la pharmacie et de la chimie fine (médicaments, cosmétiques, arômes, herbicides ou insecticides) sont astreints à des normes de pureté de plus en plus sévères. Les synthèses organiques, qui représentent la voie de fabrication la plus développée, sont progressivement remplacées

par des synthèses biochimiques [18], qui présentent de nombreux avantages : spécificité de la biocatalyse, nombre réduit d'étapes de synthèse, conditions opératoires douces, moins polluantes et moins consommatrices d'énergie... La plupart de ces bioconversions sont réalisées par fermentation qui utilise directement le microorganisme possédant le ou les biocatalyseur(s) désiré(s). Le produit recherché est toutefois obtenu dans un milieu réactionnel complexe contenant la biomasse, les substrats non transformés nécessaires à la croissance des microorganismes et les produits des réactions biocatalytiques secondaires. Aussi, l'obtention d'un composé chiral pur nécessite de nombreuses opérations de séparation et de purification complémentaires. Augmenter la sélectivité du procédé passe par l'utilisation d'enzyme isolée, seule la réaction souhaitée étant alors mise en œuvre. Des verrous technologiques existent, notamment dans le cas particulier des oxydoréductases, où l'étape clé consiste à extraire ou à apporter les électrons dans le processus catalytique sans faire appel à un substrat supplémentaire accepteur ou donneur d'électrons. Pourtant, ces réactions d'oxydoréduction biocatalysées sont parmi les plus intéressantes dans le domaine de la chimie fine et de la pharmacie : synthèse de molécules à haute valeur ajoutée (acides aminés, sucres...), hydroxylation de stéroïdes naturels, production d'alcools, d'aldéhydes et de cétones...

Le procédé bioélectrochimique constitue une solution intéressante [19], l'échange ultime d'électrons s'effectuant sous forme d'énergie électrique. Il présente ainsi une sélectivité optimale, seul le produit désiré et le substrat non transformé sortant du réacteur. Toutefois, l'efficacité et la rentabilité d'un tel procédé passent nécessairement par le confinement de l'enzyme au voisinage de l'électrode, comme pour l'élaboration d'un capteur autonome. L'association intime entre réaction biochimique et réaction électrochimique doit être d'autant mieux favorisée lorsque le transfert électronique peut se faire directement entre le centre catalytique et le conducteur électronique. La transposition de ces techniques d'interfaçage du capteur au réacteur ne se réduit pas toutefois à un simple changement d'échelle. Les objectifs poursuivis sont par essence différents : dans le cas d'un biocapteur, la sensibilité, le seuil de détection, le domaine de linéarité et le temps de réponse sont les caractéristiques essentielles à optimiser. Sa stabilité au cours du temps n'est en outre souvent estimée que par le nombre de mesures discrètes effectuées. Le fonctionnement d'un réacteur ne peut en revanche être envisagé qu'en mode continu et ses performances sont généralement évaluées en termes de rendement et de productivité. Aussi, le passage de ce type d'électrode modifiée du capteur au réacteur nécessite de prendre en compte trois nouveaux éléments : optimiser l'efficacité catalytique, maximiser la perméabilité de l'interface bioélectrochimique afin de favoriser le transport du substrat vers le site catalytique, et évaluer les potentialités d'utilisation de l'électrode en continu.

Depuis les travaux pionniers de l'équipe de G.M. Whitesides [20], quelques recherches ont été menées, notamment en France. Elles reposent sur le confinement d'une solution enzymatique à l'aide d'une membrane de filtration pour la régénération du coenzyme NADH dans des synthèses utilisant l'alcool déshydrogénase [21], l'oxydation du styrène impliquant le dépôt « layer-by-layer » de films surfactants, l'utilisation de membrane de polypyrrole biotinylé [22]... Si la faisabilité de tels systèmes bioélectrochimiques a été démontrée, peu de réalisations à l'échelle pilote ont atteint à ce jour une dimension industrielle.

Conclusion

La bioélectrochimie est une discipline ancienne dans l'histoire des sciences, à l'interface entre la biologie, la physique et la chimie. Toutefois, les concepts mis en jeu présentent encore aujourd'hui des perspectives pour l'avenir dans divers domaines comme l'analyse, la médecine, l'environnement ou les procédés. Les articles qui suivent reviennent sur quelques développements actuels et futurs de ces domaines.

Références

- [1] www.ampere.cnrs.fr/parcourspedagogique/zoom/18e/bouteilleleyde/index.php
- [2] Harnill O.P., Marty A., Neher U., Sakmann B., Sigworth F.J., Improved patch-clamp techniques for high-resolution current recording from cells and cell-free membrane patches, *Pflügers Arch.-Eur. J. Physiol.*, **1981**, 391, p. 85.
- [3] Thévenot D.R., Toth K., Durst R.A., Wilson G.S., Electrochemical biosensors: recommended definitions and classification, *Pure Appl. Chem.*, **1999**, 71, p. 2333.
- [4] Wang J., Amperometric biosensors for clinical and therapeutic drug monitoring: a review, *J. Pharm. Biomed. Anal.*, **1999**, 19, p. 47.
- [5] Spichiger-Keller U.E., *Chemical sensors and biosensors for medical and biological applications*, Wiley-VCH, **1998**.
- [6] Clark L., Lyons C., Electrode systems for continuous monitoring in cardiovascular surgery, *Ann. NY Acad. Sci.*, **1962**, 102, p. 29.
- [7] Guilbault G.G., Lubrano G., An enzyme electrode for the amperometric determination of glucose, *Anal. Chim. Acta*, **1973**, 64, p. 439.
- [8] Armstrong F.A., Hill H.A.O., Walton N.J., Reactions of electron-transfer proteins at electrodes, *Quater. Rev. Biophys.*, **1986**, 18, p. 262.
- [9] Degani Y., Heller A., Direct electrical communication between chemically modified enzymes and metal electrodes, *J. Phys. Chem.*, **1987**, 91, p. 1285.
- [10] Willner I., Katz E., Integration of layered redox proteins and conductive supports for bioelectronic applications, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, 39, p. 1180.
- [11] Heller A., Implanted electrochemical glucose sensors for the management of diabetes, *Annu. Rev. Biomed. Eng.*, **1999**, 1, p. 153.
- [12] Ghindilis A.L., Atanasov P., Wilkins M., Wilkins E., Immunosensors: electrochemical sensing and other engineering approaches, *Biosens. Bioelectron.*, **1998**, 13, p. 113.
- [13] Bidan G., Billon M., Livache T., Ingénierie et électrochimie moléculaires pour la conception de puces à ADN, *L'Act. Chim.*, nov.-déc. **2003**, 270, p. 39.
- [14] Tingry S., Cretin M., Innocent C., Les biopiles enzymatiques pour produire de l'électricité, *L'Act. Chim.*, **2013**, 373, p. 18.
- [15] Gupta G., Lau C., Rajendran V., Colon F., Branch B., Ivnitski D., Atanassov P., Direct electron transfer catalysed by bilirubin oxidase for air-breathing gas-diffusion electrodes, *Electrochem. Com.*, **2011**, 13, p. 247.
- [16] Erable B., Etcheverry L., Delia M.-L., Vandecandelaere I., Faimali M., Bergel A., Marine aerobic biofilm as biocathode catalyst, *Bioelectrochemistry*, **2010**, 78, p. 51.
- [17] Le Goff A., Artero V., Jousselle B., Tran P.D., Guillet N., Métayer R., Fihri A., Palacin S., Fontecave M., From hydrogenases to noble metal-free catalytic nanomaterials for H₂ production and uptake, *Science*, **2009**, 326, p. 1384.
- [18] Buendia J., Paris J.-M., Les biotechnologies industrielles, résultats récents et perspectives, *L'Act. Chim.*, **2013**, 375-376, p. 15.
- [19] Delecouls K., Basséguy R., Bergel A., Vers l'utilisation des processus bioélectrochimiques à l'échelle industrielle, *L'Act. Chim.*, **1998**, 10, p. 91.
- [20] DiCosimo R., Wong C.H., Whitesides G.M., Enzyme-catalyzed organic synthesis: electrochemical regeneration of NAD(P)H from NAD(P) using methyl viologen and flavoenzymes, *J. Org. Chem.*, **1981**, 46, p. 4622.
- [21] Delecouls-Servat K., Basséguy R., Bergel A., Membrane electrochemical reactor: application to NADH regeneration for ADH-catalysed synthesis, *Chem. Eng. Sci.*, **2002**, 57, p. 4633.
- [22] Amounas M., Innocent C., Cosnier S., Seta P., A membrane based reactor within enzyme immobilized by an avidin-biotin molecular recognition in a polymer matrix, *J. Membr. Sci.*, **2000**, 176, p. 169.



C. Innocent

Christophe Innocent (auteur correspondant)

est chargé de recherche au CNRS, à l'Institut Européen des Membranes (IEM), Université de Montpellier*.

Pierre Gros

est professeur des universités, Université de Toulouse, Laboratoire de Génie Chimique**.



P. Gros

* IEM, Université de Montpellier, place Eugène Bataillon, CC 047, F-34095 Montpellier Cedex 5.

Courriel : christophe.innocent@univ-montp2.fr

** Université de Toulouse, Laboratoire de Génie chimique, UMR UPS/INP/CNRS 5503, Université Paul Sabatier, F-31062 Toulouse.
Courriel : gros@chimie.ups-tlse.fr

L'électrochimie comme outil d'exploration du vivant

Stéphane Marinesco et Stéphane Arbault

Résumé

Les cellules vivantes libèrent constamment des espèces chimiques pour communiquer et assurer des fonctions vitales. L'électrochimie permet d'explorer les mécanismes qui sous-tendent la libération de ces molécules par l'analyse de leurs flux grâce à des microélectrodes implantées au sein des tissus ou placées au contact de cellules isolées. Ces techniques permettent aujourd'hui de suivre en continu la glycémie des patients diabétiques ou d'explorer des fonctions cérébrales complexes en corrélant la libération de neurotransmetteurs avec des comportements animaux. À une échelle encore plus réduite, l'électrochimie permet aussi de disséquer les mécanismes de libération de neurotransmetteurs ou d'espèces réactives diffusibles par des cellules en culture et peut aller jusqu'à l'étude d'organelles isolées comme les mitochondries.

Mots-clés

Microélectrode, neurotransmetteurs, glucose, peroxyde d'hydrogène, cerveau, cellule.

Abstract

Electrochemistry as a tool to explore living cells and tissues

Living cells continuously release chemical species to communicate and perform vital functions. Electrochemical techniques can explore the mechanisms that mediate the release of such molecules through their detection by microelectrodes implanted within tissues or in contact with isolated cells in culture. Such techniques now allow the continuous monitoring of glycemia in diabetic patients or the exploration of complex cerebral functions by correlating neurotransmitter release with animal behavior. At an even smaller scale, electrochemistry can decipher the mechanisms that mediate the release of neurotransmitters or reactive species, and can reach a subcellular scale by studying isolated organelles such as mitochondria.

Keywords

Microelectrode, neurotransmitters, glucose, hydrogen peroxide, brain, cell.

Les cellules et les tissus vivants contiennent et sécrètent de nombreuses molécules oxydables – acide ascorbique, acide urique – et certains neurotransmetteurs comme la dopamine ou la sérotonine. L'électrochimie permet d'identifier sélectivement ces molécules sur la base de la thermodynamique et des cinétiques d'oxydoréduction. Certaines molécules non oxydables, comme le glucose, le lactate ou le glutamate, peuvent aussi être détectées, à condition d'avoir recours à un biocapteur. Enfin, les progrès récents en microtechnologies permettent d'obtenir des dispositifs implantables très peu invasifs assurant la continuité entre la détection au contact des cellules vivantes et les systèmes d'enregistrement. L'électrochimie est ainsi devenue une méthode de choix pour explorer les processus biologiques au sein des tissus vivants, au contact de cellules, ou bien d'organelles isolées.

Monitorer la glycémie chez l'homme par des biocapteurs implantables

Le glucose est la première source d'énergie utilisée par les cellules vivantes. Chez l'homme, la glycémie est régulée par l'insuline, une hormone perturbée chez les patients diabétiques. Cette pathologie demande un contrôle régulier de la glycémie pour s'assurer que le glucose sanguin ne dépasse pas des seuils toxiques. Le glucose, difficilement oxydable directement sur une électrode métallique, peut être détecté par des biocapteurs. La première enzyme à avoir été utilisée est la glucose oxydase, qui dégrade le glucose en gluconolactone en produisant du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2). H_2O_2 est lui facilement oxydable en O_2 ($E^0 = 0,69$ V vs. NHE) et son analyse par ampérométrie permet d'en déduire la concentration en glucose dans le milieu. Ce type de dispositif est employé depuis de nombreuses années dans les lecteurs de glycémie portatifs [1]. Aujourd'hui, des biocapteurs implantables peuvent être placés sous la peau des diabétiques et permettent une lecture en continu de la glycémie, leur évitant ainsi les piqûres répétées [2].

Explorer le cerveau par l'électrochimie

L'un des enjeux majeurs en neurosciences est de comprendre les processus chimiques qui permettent le codage de la perception, de l'action, de la prise de décisions, bref de tous les mécanismes qui sous-tendent la pensée. Dans ce domaine, l'électrochimie a un intérêt majeur en permettant d'analyser en temps réel les molécules libérées

par les cellules du cerveau. Par exemple, la dopamine est un important neurotransmetteur impliqué dans le codage des émotions et de la motivation, et son dysfonctionnement est à l'origine de la maladie de Parkinson. Cette molécule est directement oxydable à la surface d'une électrode de carbone ou de platine. Sa concentration extracellulaire dans le cerveau peut être suivie en temps réel par des ultra-microélectrodes (UME) (5-10 μ m de diamètre), biocompatibles (carbone), et pouvant rester implantées dans le cerveau d'animaux pendant plusieurs semaines. Les concentrations de dopamine sont déterminées par voltammétrie cyclique rapide (« fast-scan cyclic voltammetry », FSCV). Les courants d'oxydation de la dopamine en orthoquinone et de réduction de l'orthoquinone en dopamine peuvent être mesurés toutes les 100 ms et donner une signature spécifique de la dopamine. Cette approche a été implémentée chez le rat au niveau du noyau accumbens, une structure cérébrale impliquée dans les processus de motivation et de récompense [3]. L'électrochimie a permis de comprendre que la dopamine est libérée à ce niveau en réponse à un stimulus annonçant une récompense, et que sa libération est augmentée par certains stupéfiants comme la cocaïne. Ces résultats ont grandement avancé notre compréhension des mécanismes de codage des signaux de récompense par le cerveau et de leurs perturbations dans l'addiction.

D'autres molécules neuroactives difficilement oxydables peuvent aussi être détectées dans le cerveau par des biocapteurs analogues à ceux utilisés dans le diabète. Des microélectrodes enzymatiques peuvent être implantées dans le cerveau avec un minimum de dommages cellulaires pour suivre les niveaux de glucose ou de lactate, mais aussi de neurotransmetteurs comme le glutamate, la D-sérine ou l'acétylcholine. Des microbiocapteurs ont ainsi été implantés dans le cortex de rats pour suivre les concentrations extracellulaires d'acétylcholine et de choline en temps réel ; ils ont montré que les périodes au cours desquelles l'animal portait son attention sur un stimulus lumineux s'accompagnaient d'une libération d'acétylcholine [4]. À travers ces exemples, l'électrochimie devient aujourd'hui une technique de référence pour l'étude du cerveau.

Étudier la libération d'espèces chimiques par une cellule vivante

Un certain nombre d'études sur les tissus biologiques mentionnées ci-dessus ont connu une évolution d'échelle à partir des années 1980. En effet, c'est à cette période que des électrodes de dimension

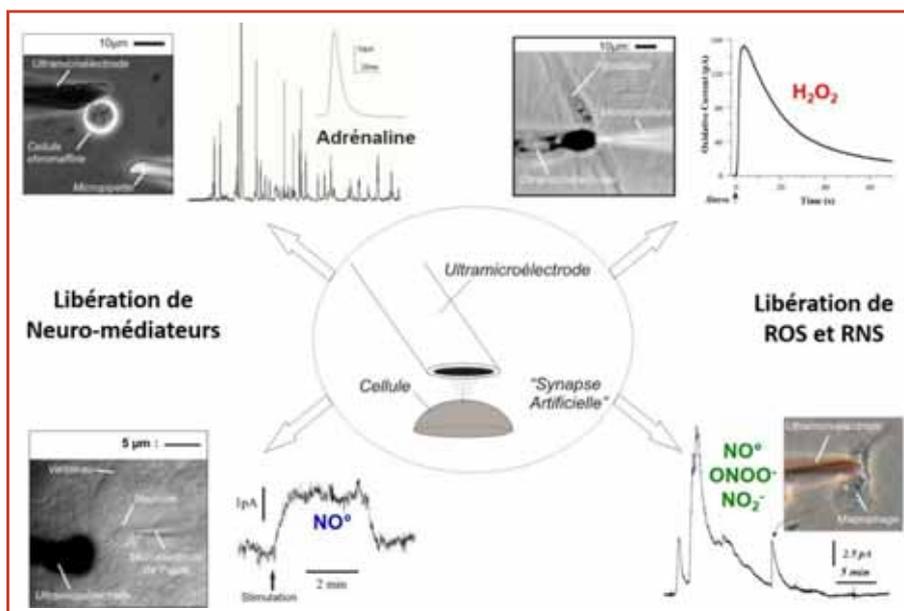


Schéma décrivant les principales applications biologiques de l'analyse électrochimique à l'échelle de la cellule vivante (principe de la synapse « artificielle »).
 ROS : « reactive oxygen species » ; RNS : « reactive nitrogen species ».

micrométrique ont commencé à être fabriquées à partir de microfilaments de platine ou de microfibrilles de carbone, pour atteindre l'échelle d'une cellule vivante [5]. En positionnant une UME dans l'environnement immédiat d'une cellule, par micromanipulation sous microscope, on crée un confinement des espèces libérées par la cellule dans un volume compris entre la surface-membrane cellulaire et la surface de l'UME. Cette configuration a été qualifiée de « synapse artificielle » [5] puisqu'elle mime la situation réelle d'une synapse chimique entre deux neurones, dont la distance inter-membranaire est de l'ordre de 20 nm. Du point de vue analytique, la configuration de synapse artificielle conduit à une détection très efficace des molécules électroactives sécrétées par une cellule, en termes de :

- sensibilité : des flux aussi faibles que $1\ 000\ \text{molécules}\cdot\text{ms}^{-1}$ sont détectés ; des mesures quantitatives sont réalisées ;
- temps de réponse : la cinétique des phénomènes biologiques peut être observée sans distorsion, pourvu que le temps de réponse de l'UME ne soit pas limitant ;
- sélectivité : celle-ci est offerte par le choix du potentiel d'oxydation appliqué ;
- résolution spatiale : l'UME est sensible aux variations de concentration ayant lieu dans un volume équivalent à son diamètre.

Les UME ont ainsi permis de quantifier des événements individuels de sécrétion de neurotransmetteurs par exocytose. Ce mécanisme met en jeu des vésicules-cargo intracellulaires, stockant les neurotransmetteurs et autres biomolécules, et fusionnant avec la membrane de la cellule pour libérer leur contenu vers le milieu extérieur (voir [6]). Grâce à la chrono-ampérométrie et la FSCV, les différentes phases cinétiques du processus d'exocytose ont été caractérisées : formation d'un pore de fusion initiant la libération, fusion des membranes conduisant à la libération du neurotransmetteur, puis diffusion dans le milieu jusqu'à épuisement. Les catécholamines (dopamine, adrénaline, noradrénaline), leurs précurseurs, la sérotonine, l'histamine, etc. libérés par exocytose ont pu ainsi être détectés sur différents types de cellules (neurones, cellules chromaffines, mastocytes...).

La seconde famille d'applications des analyses sur cellule unique a été fondée sur la détection des espèces réactives de l'oxygène et de l'azote (« reactive oxygen species », ROS ; « reactive nitrogen species », RNS) impliquées dans des mécanismes de signalisation redox et de stress oxydant. L'électrochimie offre l'avantage d'une détection directe par oxydation, voire par réduction, de plusieurs espèces majeures de cette famille issue du métabolisme de l'oxygène : H_2O_2 , l'anion superoxyde $\text{O}_2^{\cdot-}$, le monoxyde d'azote NO^{\cdot} , le peroxydinitrite ONOO^- , l'anion nitroxyde NO^- et les nitrites NO_2^- . Le métabolisme redox des cellules aérobies est une balance dont l'équilibre est très

finement contrôlé. La production des ROS et RNS est nécessaire pour le bon fonctionnement et la prolifération des cellules, mais leur surproduction conduit à des « dégâts » oxydatifs et à la mort cellulaire ; cette situation est qualifiée de stress oxydant. La détection de H_2O_2 ou NO^{\cdot} sur des cellules individuelles neuronales, de la peau, de l'endothélium, immunitaires, etc. a apporté la preuve de cette sécrétion d'espèces réactives [7]. En particulier, l'analyse à l'échelle de la cellule a permis de démontrer une production de peroxydinitrite ONOO^- (durée de vie $\approx 1\ \text{sec.}$) par des cellules en situation de stress.

Ces études connaissent depuis une décennie une nouvelle évolution grâce à des gains de sensibilité et à la diminution de la taille des électrodes, en tendant vers l'échelle submicrométrique, voire nanométrique. Ces gains permettent l'analyse d'un compartiment subcellulaire (membrane, cytoplasme) ou d'un organelle. En particulier, des analyses sur des mitochondries isolées ont été effectuées pour comprendre les relations quantitatives entre consommation d'oxygène et libération de peroxyde d'hydrogène [8]. Ainsi, il a été montré que les mitochondries produisent des « bouffées » nanomolaires de H_2O_2 , attribuées à la signalisation redox qu'elles réalisent.

Ces différents exemples illustrent l'importance accordée aujourd'hui à l'électrochimie comme outil d'exploration du vivant, depuis le diagnostic des pathologies chez le patient humain jusqu'à l'étude des organelles situées à l'intérieur des cellules vivantes. Nul doute que les progrès en miniaturisation, en biocompatibilité et en traitement du signal accroîtront encore la gamme d'applications de ce domaine de la chimie pour la biologie et la médecine.

Références

- [1] Heller A., Feldman B., Electrochemical glucose sensors and their applications in diabetes management, *Chem. Rev.*, **2008**, *108*, p. 2482.
- [2] Kotanen C.N., Moussy F.G., Carrara S., Guiseppi-Elie A., Implantable enzyme amperometric biosensors, *Biosens. Bioelectron.*, **2012**, *35*, p. 14.
- [3] Robinson D.L., Hermans A., Seipel A.T., Wightman R.M., Monitoring rapid chemical communication in the brain, *Chem. Rev.*, **2008**, *108*, p. 2554.
- [4] Parikh V., Kozak R., Martinez V., Sarter M., Prefrontal acetylcholine release controls cue detection on multiple timescales, *Neuron*, **2007**, *56*, p. 141.
- [5] Amatore C., Arbault S., Guille M., Lemaitre F., Electrochemical monitoring of single cell secretion: vesicular exocytosis and oxidative stress, *Chem. Rev.*, **2008**, *108*, p. 2585.
- [6] Alonso-Nanclares L., Kastanauskaitė A., Rodriguez J.R., Gonzalez-Soriano J., Defelipe J., A stereological study of synapse number in the epileptic human hippocampus, *Frontiers in Neuroanatomy*, **2011**, *5*, p. 8.
- [7] Griveau S., Bedioui F., Overview of significant examples of electrochemical sensor arrays designed for detection of nitric oxide and relevant species in a biological environment, *Anal. Bioanal. Chem.*, **2013**, *405*, p. 3475.
- [8] Suraniti E., Ben-Amor S., Landry P., Rigoulet M., Fontaine E., Bottari S., Devin A., Sojic N., Mano N., Arbault S., Electrochemical monitoring of the early events of hydrogen peroxide production by mitochondria, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2014**, *53*, p. 6655.



S. Marinesco

Stéphane Marinesco

est chargé de recherche au Centre de recherches en Neurosciences de Lyon, Inserm*.

Stéphane Arbault

est directeur de recherche CNRS à l'Institut des Sciences moléculaires, ENSCBP, Bordeaux**.



S. Arbault

* Centre de recherches en Neurosciences de Lyon, Équipe Waking, Inserm U1028/ CNRS UMR 5292, Université Claude Bernard Lyon 1, 8 avenue Rockefeller, F-69373 Lyon Cedex 08.
 Courriel : stephane.marinesco@univ-lyon1.fr

** Université de Bordeaux, Institut des Sciences moléculaires, CNRS UMR 5255, Groupe Nanosystèmes analytiques, ENSCBP, 16 avenue Pey Berland, F-33607 Pessac.
 Courriel : stephane.arbault@u-bordeaux.fr

Biopiles enzymatiques et microbiennes

Yaovi Holade, Manon Oliot, Alain Bergel et Karine Servat

Résumé

Les biopiles enzymatiques et microbiennes sont des alternatives pour produire de l'énergie électrique à partir de combustibles renouvelables. Cet article met en lumière différentes approches développées pour améliorer leurs performances en termes de stabilité dans le temps et à faible coût. La première partie est dédiée aux biopiles enzymatiques, avec une approche novatrice qui consiste à substituer un catalyseur enzymatique par des métaux nanostructurés, et la seconde aux piles microbiennes, en traçant un bref historique de ce concept relativement récent et en donnant quelques éléments d'état de l'art.

Mots-clés

Électrochimie, bioélectrochimie, biopiles, enzyme, nanoparticules.

Abstract

Enzymatic and microbial biofuel cells

Enzymatic and microbial biofuel cells are alternative options to produce electricity from renewable fuels. This article highlights the different approaches developed to improve their performances in terms of long-term stability and low cost. The first part concerns the enzymatic biofuel cells with an innovative approach based on the substitution of the biocatalytic catalyst by nanostructured metals and the second part presents microbial fuel cells with a brief history of this relatively recent concept and some elements of state of the art.

Keywords

Electrochemistry, bioelectrochemistry, biofuel cells, enzyme, nanoparticles.

Une biopile est dite enzymatique si l'un au moins des catalyseurs est une enzyme et microbienne s'il est d'origine microbienne. Le combustible est oxydé à la surface de l'anode alors que la cathode est le siège de la réduction du comburant : l'oxygène. Ainsi, lorsque ces deux électrodes plongent dans une solution riche en combustible et en comburant, une tension électrique est générée qui dépend des catalyseurs et des concentrations des espèces électroactives (figure 1).

Biopile enzymatique : du modèle aux applications bionanotechnologiques

Le premier avantage qu'offre une biopile enzymatique (BFC) est la sélectivité. En effet, la catalyse enzymatique utilise des protéines enzymatiques isolées et purifiées pour effectuer la catalyse spécifique d'une réaction chimique [1]. Le second avantage réside dans leurs notables performances catalytiques à basse température (37 °C) avec des conditions proches de celles physiologiques (pH 7,4). L'une des étapes clés est l'immobilisation de l'enzyme sur la surface de l'électrode. Cette dernière est généralement à base de substrat de carbone nanostructuré [2]. Ainsi, pour catalyser l'oxydation du glucose tout en améliorant la connexion entre l'enzyme et la surface de l'électrode, Szczupak *et al.* ont imaginé le système composé de la pyrroloquinoline quinone et de la glucose déshydrogénase [2]. À la cathode, la réduction de l'oxygène est catalysée par la laccase. Avec une densité de puissance maximale de $40 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$, ce système opérant *in vivo* dans une palourde pouvait fonctionner pendant plusieurs jours [2]. En 2013, une étape supplémentaire a été franchie avec l'activation d'un stimulateur cardiaque alimenté en sérum humain.

Pour les rendre compétitives vis-à-vis des batteries au lithium qui alimentent à l'heure actuelle les dispositifs biomédicaux implantés, les biopiles doivent montrer une très bonne stabilité dans le temps. Dans cette perspective, un des catalyseurs enzymatiques peut être remplacé par un catalyseur abiotique, *i.e.* constitué de métaux ; il s'agit alors de biopile

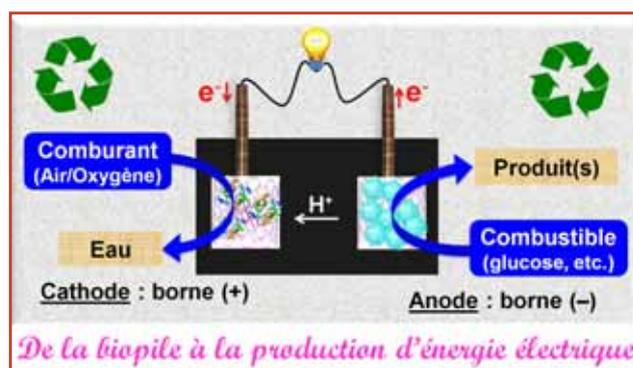


Figure 1 - Schéma général du principe de base d'une biopile enzymatique ou microbienne.

hybride. Afin de réduire le coût final du système, les nanoparticules alliées d'or (Au) et de platine (Pt) sont finement dispersées dans une poudre carbonée conductrice (20 % en masse). Cette approche permet de mettre en synergie les excellentes propriétés catalytiques de chacun des métaux impliqués. Les images et les distributions en taille des nanoparticules (3-5 nm) préparées pour l'oxydation du glucose dans une biopile hybride sont présentées sur la figure 2a (Au monoatomique) et b ($\text{Au}_{80}\text{Pt}_{20}$ en composition atomique). L'ajout de platine permet d'améliorer de façon très significative la densité de puissance par surface d'électrode en passant de $35 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ pour Au à $58 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ pour $\text{Au}_{80}\text{Pt}_{20}$ (figure 2c). Par la suite, l'idée de remplacer les deux catalyseurs par des nanomatériaux a abouti à une pile testée avec succès pour l'activation d'un pacemaker [3] ou d'un dispositif de transmission d'information sans fil.

Biopiles microbiennes

En 1999, des chercheurs coréens et japonais démontraient la capacité de certains microorganismes à catalyser des réactions électrochimiques, mais ce sont deux articles

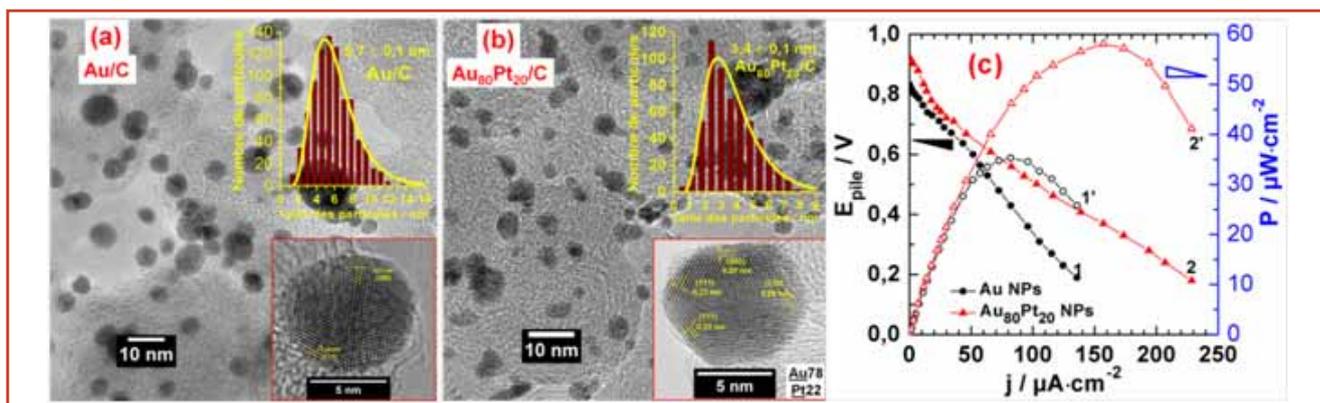


Figure 2 - Clichés de microscopie électronique en transmission des nanoparticules Au (a) et alliage Au₈₀Pt₂₀ (b) dispersées sur du carbone. (c) Performances électriques de la biopile hybride glucose/oxygène : cathode enzymatique (bilirubine oxydase) et anode abiotique (nanoparticules).

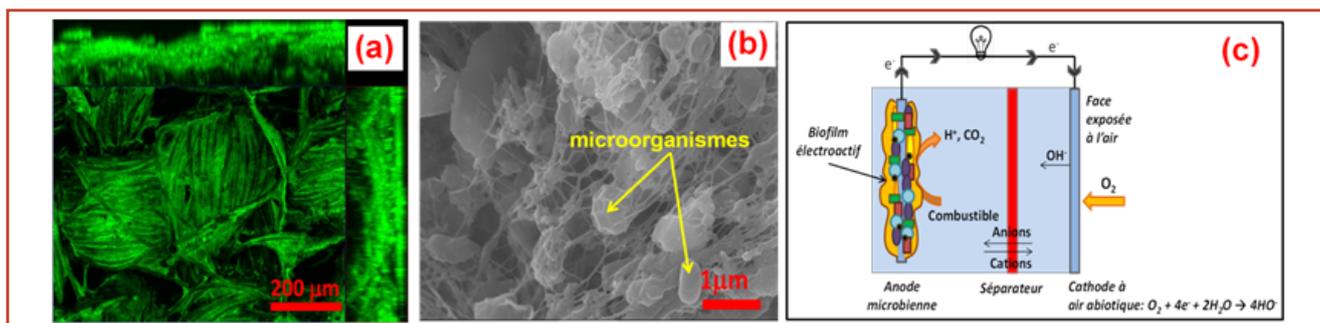


Figure 3 - Biofilm microbien déposé sur une électrode : (a) imagerie par épifluorescence d'un biofilm déposé sur une anode en tissu de carbone ; (b) imagerie par microscopie électronique à balayage. (c) Schéma de principe d'une pile microbienne équipée d'une cathode à air.

publiés en 2002 par des équipes des Universités du Massachusetts, de l'Oregon et de la Naval Research (Washington) qui donnèrent l'impulsion décisive aux biopiles microbiennes. Lorsqu'une électrode de carbone est plongée dans des sédiments marins, elle est naturellement colonisée par des microorganismes présents dans le milieu qui forment à sa surface un film qu'il est convenu d'appeler biofilm (figure 3a-b). C'est un phénomène connu, dès leur contact avec une surface, les cellules microbiennes produisent des polymères extracellulaires et forment une matrice très adhérente qui pérennise leur adhésion. Ce qui fut mis en lumière en 2002 est la capacité de certains biofilms à catalyser l'oxydation électrochimique de composés organiques. Le biofilm devient en quelques jours une formidable couche électrocatalytique qui permet d'oxyder les composés organiques contenus dans les sédiments, l'acétate en particulier. Les exemples de biofilms électroactifs se sont ensuite multipliés, toutes sortes de milieux naturels mais aussi des effluents domestiques ou des rejets industriels ont formé d'excellentes anodes microbiennes [4]. Des acides gras volatils, des alcools, des sucres, de la chitine et autres composés disponibles à bas coût deviennent ainsi accessibles à l'oxydation électrochimique.

Couplée à une cathode de réduction de O₂ (figure 3c), les anodes microbiennes constituent le cœur des biopiles microbiennes. Sur des anodes à surface lisse, des densités de courant de l'ordre de 1 mA·cm⁻² sont atteintes, et jusqu'à 10 voire 39 mA·cm⁻² avec des électrodes tridimensionnelles poreuses ou multicouches. Les prévisions se sont emballées, voyant dans les piles microbiennes le procédé idéal pour transformer en énergie électrique l'énergie chimique contenue dans toutes sortes de déchets et effluents. En intensifiant l'oxydation des composés organiques, la pile microbienne offrirait même la base de nouveaux procédés de traitement des effluents.

Conclusion

Les biopiles enzymatiques ou microbiennes délivrent des densités de puissance faibles, de l'ordre de quelques centaines de mW·m⁻², mais elles se présentent d'ores et déjà comme des systèmes prometteurs pour l'alimentation d'instruments de faible puissance, des capteurs par exemple.

Références

- [1] Comtat M., Quelques applications récentes de la bioélectrochimie en France, *L'Act. Chim.*, janv.-fév. 1992, 167, p. 115.
- [2] Szczupak A., Halamek J., Halamkova L., Bocharova V., Alfonta L., Katz E., Living battery-biofuel cells operating in vivo in clams, *Energy Environ. Sci.*, 2012, 5, p. 8891.
- [3] Holade Y., MacVittie K., Conlon T., Guz N., Servat K., Napporn T.W., Kokoh K.B., Katz E., Pacemaker activated by an abiotic biofuel cell operated in human serum solution, *Electroanalysis*, 2014, 26, p. 2445.
- [4] Bergel A., Basséguy R., Délia M.-L., Erable B., Etchevey L., Des biofilms pour produire de l'électricité, *Biofutur*, 2013, 341, p. 45.



Y. Holade



K. Servat



M. Oliot



A. Bergel

Yaovi Holade est doctorant et Karine Servat (auteur correspondant), maître de conférences, Université de Poitiers, Institut de chimie des milieux et matériaux de Poitiers (IC2MP)*.

Manon Oliot est doctorante et Alain Bergel, directeur de recherche au CNRS, Laboratoire de Génie chimique, Toulouse**.

* Université de Poitiers, Institut de chimie des milieux et matériaux de Poitiers (IC2MP), UMR CNRS 7285, 4 rue Michel Brunet B27, F-86073 Poitiers.

Courriels : yaovi.holade@univ-poitiers.fr ; karine.servat@univ-poitiers.fr

** Laboratoire de Génie chimique, 4 allée Émile Monso, F-31432 Toulouse. Courriels : manon.oliot@ensiacet.fr ; alain.bergel@ensiacet.fr

Électroporation et électrochimiothérapie

Marie Breton, Antoine Azan et Lluís M. Mir

Résumé L'interaction entre un champ électrique impulsionnel et les cellules biologiques induit la déstabilisation de la membrane plasmique menant à sa perméabilisation (permettant par exemple l'internalisation de molécules externes aux cellules biologiques). Cette interaction physico-biologique a de nombreuses applications, en particulier dans le domaine médical avec l'électrochimiothérapie. Cet article présente des travaux récents sur les mécanismes sous-jacents de l'électroporation ainsi que les développements récents de l'électrochimiothérapie.

Mots-clés **Électroporation, électrochimiothérapie, impulsion électrique, membrane plasmique, traitement anticancéreux.**

Abstract **Electroporation and electrochemotherapy**
The main consequence of the interaction between cells and pulsed electric fields is the destabilization of the plasma membrane inducing its permeabilisation (allowing for example the uptake of external molecules by biological cells). This biophysical interaction leads to several applications, especially in medicine with the electrochemotherapy. In this article, recent new developments are presented concerning electrochemotherapy and studies to understand the underlying mechanisms of electroporation.

Keywords **Electroporation, electrochemotherapy, pulsed electric field, plasma membrane, anti-cancerous treatment.**

Électroporation

Principes et applications

La membrane plasmique joue un rôle primordial dans la régulation du transport de molécules nécessaires au métabolisme cellulaire. Suite à une exposition à un champ électrique impulsionnel, cette membrane est déstabilisée, menant à sa perméabilisation, ce qui permet la diffusion de molécules non perméantes (*figure 1*). Ce phénomène, appelé « électroperméabilisation » ou « électroporation » [1] a permis le développement d'applications pour la médecine (électrochimiothérapie, électrotransfert de gènes) et l'industrie (extraction de jus, stérilisation de liquides).

Étude des mécanismes sous-jacents

Les mécanismes sous-jacents de l'électroporation ne sont toujours pas connus précisément. Plusieurs études récentes ont abordé ce phénomène. Tout d'abord, l'étude de la fréquence de répétition des impulsions électriques sur la perméabilisation a mis en avant le concept de désensibilisation de la membrane plasmique [2]. Des mesures de bio-impédance ont révélé que l'efficacité de la perméabilisation diminuait lorsque la fréquence de répétition augmentait. Il est connu que chaque impulsion électrique génère des défauts structurels au niveau des pôles de la membrane. Ces défauts ne sont pas fixes à la surface des cellules [3]. Ainsi, l'hypothèse de désensibilisation propose que le nombre de défauts générés par une deuxième impulsion électrique soit plus faible et donc la perméabilisation moins efficace si le temps entre les deux impulsions électriques ne permet pas à ces défauts de s'éloigner des pôles.

Un système-modèle de la membrane plasmique couramment utilisé est la vésicule géante unilamellaire (GUV) qui est composée par une bicouche de phospholipides. Une étude mécanistique comparant expérience et simulation en dynamique moléculaire a élucidé les différentes étapes d'internalisation d'un ARN interférent (siARN) dans une GUV soumise à une seule impulsion électrique de 10 ns [4]. L'internalisation du siARN au travers d'un pore de la membrane créé par le choc électrique se fait par des interactions entre les cholines des têtes lipidiques membranaires et les phosphates du siARN (*figure 2*).

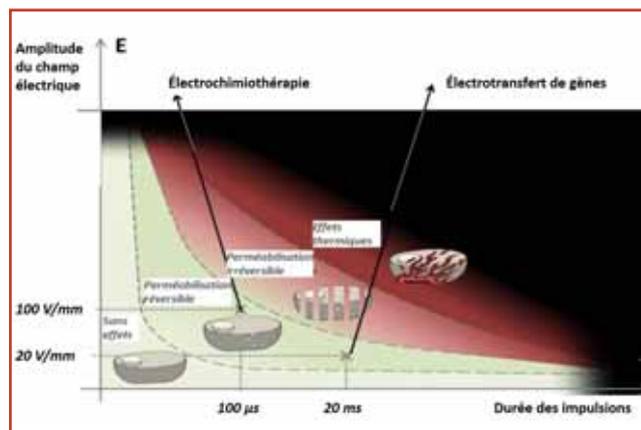


Figure 1 - Schéma des différents effets obtenus lors de l'application d'une impulsion électrique sur une cellule (d'après Aude Silve, thèse universitaire, 2011).

Électrochimiothérapie

Principes et rappels

L'application thérapeutique la plus développée et la plus répandue de l'électroperméabilisation est l'électrochimiothérapie (ECT) [5-6]. Il s'agit, en utilisant des impulsions électriques, d'améliorer l'efficacité antitumorale d'une chimiothérapie peu ou non perméante mais possédant une cytotoxicité intrinsèque élevée (*figure 3*).

Le premier essai clinique de l'ECT eut lieu en 1991 [7] et en 2006, la publication de l'étude ESOPE [8] a établi les procédures opérationnelles standard pour son utilisation en clinique. Au cours de cette étude, l'ECT s'est montrée extrêmement efficace sur des tumeurs d'origine histologique très variée : 85 % ont répondu complètement au traitement sans aucune récurrence même à long terme. Cette technique est actuellement utilisée en clinique dans plus de 130 centres contre le cancer, principalement pour le traitement de métastases cutanées et sous-cutanées. L'ECT est une technique sélective car elle n'affecte que les cellules en division qui sont principalement des

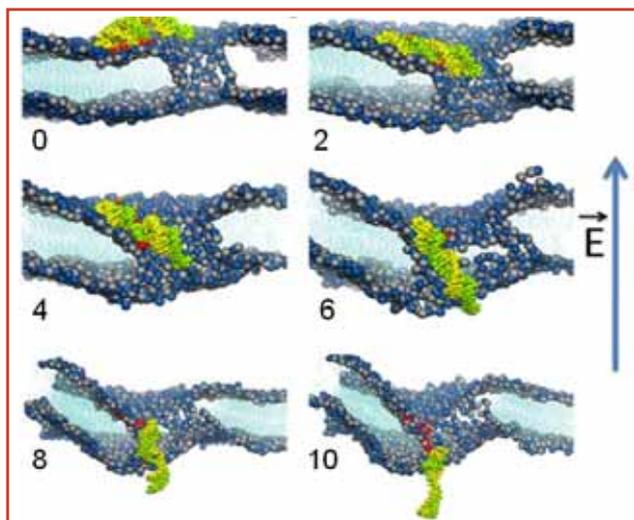


Figure 2 - Images à différents temps (en nanosecondes) d'une simulation en dynamique moléculaire des mécanismes d'interaction entre le siARN et le pore dans une vésicule géante unilamellaire (GUV) pendant l'impulsion électrique [4].

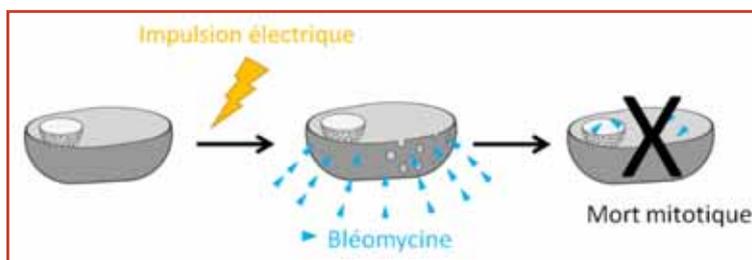


Figure 3 - Schéma de l'électrochimiothérapie utilisant de la bléomycine.

cellules tumorales. Le traitement par ECT présente également deux types d'effets adjuvants très intéressants. Premièrement, une diminution transitoire du flux sanguin, qui a pour conséquence une hausse de l'internalisation de la chimiothérapie et une absence de saignements. De plus, la mort des cellules endothéliales qui forment la couche intérieure des vaisseaux tumoraux conduit à la destruction des vaisseaux sanguins et affame la tumeur. Le deuxième effet adjuvant est une stimulation du système immunitaire notamment mis en évidence par l'apparition, après traitement, d'un œdème local et le recrutement de cellules immunitaires [9].

Développements récents

• Immunogénicité de la mort cellulaire due à l'ECT

Les cellules cancéreuses mortes du fait du traitement par ECT semblent agir comme un vaccin en induisant une réponse immunitaire cytotoxique contre les cellules cancéreuses survivantes. Cette théorie a été récemment vérifiée en testant l'effet immunogène de l'ECT dans le modèle des cellules de cancer du colon CT26. L'injection de cellules cancéreuses traitées par ECT (et donc mourantes) déclenche une réponse immunitaire antitumorale qui permet d'éviter la prise tumorale de cellules cancéreuses viables injectées *a posteriori*. Le système immunitaire peut donc aider à détruire localement les cellules cancéreuses qui auraient échappé à l'effet antitumoral direct de l'ECT contribuant à sa très bonne efficacité locale [9]. Par ailleurs, l'ECT pourrait générer une réponse immunitaire anticancéreuse systémique qui devrait permettre de combattre les métastases et d'éviter les récurrences. Des essais précliniques ont montré que le traitement combiné permet d'améliorer la réponse des tumeurs et d'avoir des effets à distance sur des nodules tumoraux non traités par ECT.

• Essais sur le traitement de tumeurs profondes, nouvelles électrodes

Les développements récents de l'ECT portent sur le traitement de tumeurs profondes qui nécessitent de mettre en place des procédures

opératoires complexes. Il est donc apparu nécessaire de planifier les traitements à l'avance grâce à des logiciels dédiés permettant d'optimiser le positionnement des électrodes et les paramètres des impulsions électriques. De nouvelles électrodes pour le traitement de tumeurs profondes ont également été développées : des électrodes aiguilles à géométrie variable (pour les métastases du foie et des os, les sarcomes des tissus mous et globalement toutes les tumeurs profondes de diamètre supérieur à 3 cm), des électrodes endoscopiques (pour les tumeurs colorectales et œsophagiennes), et des électrodes rétractables (pour les tumeurs du cerveau). Deux essais cliniques de phase I/II ont été effectués sur des métastases osseuses et sur des métastases colorectales du foie. Ces essais ont démontré la faisabilité et la sécurité de l'ECT pour ces organes profonds. Les nodules tumoraux ont disparu ou diminué de taille et la qualité de vie des patients a été améliorée. Il apparaît maintenant nécessaire de mettre en place les procédures opératoires standard pour ces nouveaux types de traitements.

Références

- [1] Teissie J., Golzio M., Rols M.P., Mechanisms of cell membrane electroporation: a minireview of our present (lack of?) knowledge, *Biochim. Biophys. Acta*, **2005**, 1724, p. 270.
- [2] Silve A., Guimerà Brunet A., Al-Sakere B., Ivorra A., Mir L.M., Comparison of the effects of the repetition rate between microsecond and nanosecond pulses: electroporation-induced electro-desensitization?, *Biochim. Biophys. Acta*, **2014**, 1840, p. 2139.
- [3] Almeida P.F.F., Vaz W.L.C., Thompson T.E., Lipid diffusion, free area, and molecular dynamics simulations, *Biophys. J.*, **2005**, 88, p. 4434.
- [4] Breton M., Delemotte L., Silve A., Mir L.M., Tarek M., Transport of siRNA through lipid membranes driven by nanosecond electric pulses: an experimental and computational study, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134, p. 13938.
- [5] Breton M., Mir L.M., Microsecond and nanosecond electric pulses in cancer treatments, *Bioelectromagnetics*, **2011**, 33, p. 106.
- [6] Mir L.M., Bases and rationale of the electrochemotherapy, *Ejc Suppl.*, **2006**, 4, p. 38.
- [7] Mir L.M. *et al.*, Electrochemotherapy, a new antitumor treatment: first clinical trial, *C. R. Acad. Sci. III*, **1991**, 313, p. 613.
- [8] Mir L.M. *et al.*, Standard operating procedures of the electrochemotherapy: instructions for the use of bleomycin or cisplatin administered either systemically or locally and electric pulses delivered by the Cliniporator™ by means of invasive or non-invasive electrodes, *Eur. J. Cancer Suppl.*, **2006**, p. 14.
- [9] Calvet C.Y., Famin D., André F.M., Mir L.M., Electrochemotherapy with bleomycin induces hallmarks of immunogenic cell death in murine colon cancer cells, *Oncoimmunology*, **2014**, 3, e28131.



M. Breton



A. Azan



L.M. Mir

Marie Breton est post-doctorante, Antoine Azan, doctorant, et Lluís M. Mir (auteur correspondant), directeur de recherche au CNRS, directeur de l'UMR 8203 « Vectorologie et thérapeutiques anticancéreuses » du CNRS, Université Paris-Sud et Gustave Roussy¹⁻²⁻³. Il est également directeur du Laboratoire européen associé sur l'Électroporation en biologie et médecine (LEA EBAM) du CNRS et huit autres institutions en France et Europe.

¹ Université Paris-Sud, Laboratoire de Vectorologie et thérapeutiques anticancéreuses, UMR 8203, F-91405 Orsay.

² CNRS, Laboratoire de Vectorologie et thérapeutiques anticancéreuses, UMR 8203, F-94805 Villejuif.

³ Gustave Roussy, Laboratoire de Vectorologie et thérapeutiques anticancéreuses, UMR 8203, F-94805 Villejuif.
Courriel : luis.mir@gustaveroussy.fr

Génie des procédés électrochimiques

Introduction et quelques tendances récentes

François Lapicque

Résumé	Le génie des procédés électrochimiques est en partie issu du génie des procédés et de la chimie physique, mais il existe des spécificités importantes dans les processus et réactions mis en jeu. Cet article présente des tendances récentes en matière de recherche en génie électrochimique. Deux champs d'applications de la technologie électrochimique sont par la suite décrits : le domaine de la conversion électrochimique de l'énergie, avec une attention plus particulière sur les piles à combustible à membrane et les systèmes de production d'énergie, puis le traitement des effluents et des déchets en vue de recycler les espèces valorisables.
Mots-clés	Génie des procédés, électrochimie, conversion de l'énergie, traitement des effluents.
Abstract	Electrochemical process engineering: introduction to the scope and recent trends Electrochemical process engineering partly derives from chemical engineering and physical chemistry, but as presented in the paper, significant specificities of electrochemical reactions and processes exist. There are given recent trends on scientific and technological research in electrochemical engineering. Two main applications of electrochemical technology are then discussed: the area of electrochemical conversion of energy with a particular emphasis on membrane fuel cells and energy systems, then the treatment of wastes for resources recycling.
Keywords	Chemical engineering, electrochemistry, energy conversion, waste treatment.

En comparaison avec les réactions chimiques, les réactions électrochimiques présentent deux spécificités essentielles :

- elles sont par essence hétérogènes, et présentent ainsi de nombreux points communs avec les réactions se produisant à la surface d'un catalyseur solide ;
- elles possèdent une dimension électrique, ce qui autorise la conversion de l'énergie et la transformation chimique de la matière, avec des irréversibilités présentant elles aussi une contribution électrique.

Le génie électrochimique peut être considéré comme partiellement dérivé du génie chimique dont les principaux développements remontent à la Seconde Guerre mondiale. Avant cette période, le développement de procédés était essentiellement du ressort des ingénieurs, alors que par la suite, dans les années 1970, on a observé un réel essor du génie électrochimique en tant que discipline pour ingénieurs et chercheurs. Ces dernières décennies ont vu la diversification des applications et des méthodes employées [1-2] : le génie électrochimique ne sert pas qu'à la production de composés chimiques, mais joue également un rôle majeur dans les procédés de traitement ou de valorisation des effluents liquides ou solides et la conversion électrochimique de l'énergie.

Après avoir décrit quelques tendances récentes en matière de recherche en engineering dans le domaine, cet article brosse le paysage dans deux applications : la conversion électrochimique de l'énergie, et le traitement et la valorisation des effluents et des ressources.

Tendances récentes en génie électrochimique

De manière classique, la conception et le dimensionnement de réacteurs électrochimiques doivent répondre à trois

objectifs principaux : améliorer la qualité de la production ; réduire les coûts d'investissement ; et réduire les coûts opératoires. Plus récemment, avec la prise de conscience du caractère limité des ressources et de l'énergie, sont apparus trois autres critères : minimiser les effluents ; minimiser les risques environnementaux et aux personnes ; et avoir une analyse positive du cycle de vie, « from well to wheel ». Bien que le génie électrochimique doive parfois intégrer des éléments de durabilité, l'article se cantonne à des aspects méthodologiques du génie électrochimique et aux tendances récentes en matière de conception et de dimensionnement de réacteurs [3].

Aspects méthodologiques

Un réacteur électrochimique est avant tout un réacteur chimique auquel s'ajoute la dimension électrique à la fois pour la mise en œuvre de la réaction et les phénomènes de transport, ce qui esquisse la structure de ce paragraphe.

• Écoulements

Comme pour d'autres procédés, les phénomènes d'écoulement de milieux mono- ou polyphasiques – comme en présence de bulles électrogénérées ou de solide en suspension – peuvent être simulés par résolution numérique de bilans de quantité de mouvement (Navier Stokes), de l'équation de continuité et, le cas échéant, des conditions de fermeture traduisant les interactions entre les différentes phases. Les avancées en mécanique des fluides et l'amélioration des capacités de calcul et des algorithmes d'intégration ont conduit depuis deux décennies à d'énormes avancées étayées par les résultats d'observation et de mesure rendus possibles par les progrès en métrologie. L'approche de type Euler-Euler dans le cas d'une phase dispersée fait progres-

sivement place à celle d'Euler-Lagrange dans laquelle chaque élément de phase dispersée possède sa propre équation de Navier-Stokes (voir [4] par exemple).

Une représentation plus phénoménologique des phénomènes d'écoulement dans des systèmes continus est la distribution de temps de séjour (DTS). À partir de mesures expérimentales, on cherche à représenter la distribution de l'espèce électroactive entre l'entrée et la sortie de manière macroscopique, par une combinaison de zones de composition uniforme ou bien présentant une variation régulière de la concentration en espèce électroactive entre l'entrée et la sortie, avec la possible présence de zones mortes, de courts-circuits ou de phénomènes d'échanges entre les différentes zones [5].

Ces deux approches, l'une plus physique, l'autre issue d'une démarche pragmatique d'ingénieur, ne sont pas opposées mais sont utilisées de manière complémentaire, dans le souci de disposer de modèles simples d'écoulement quand doivent être intégrées les cinétiques des processus réactionnels avec des temps de simulation raisonnables. De plus, il est préférable de rechercher une interprétation physique pour chacun des paramètres du modèle de DTS retenu, au moyen de la mécanique des fluides numérique.

• Transfert de matière et conversion de la matière [3]

Depuis les travaux pionniers de Hanratty il y a un demi-siècle, le flux d'une espèce vers une interface solide peut être déterminé par la mesure du courant limite de consommation de cette espèce à la surface d'une électrode. Cette méthode permet de plus de caractériser des réacteurs non électrochimiques dans lesquels la phase continue est liquide. En fait, puisque la cinétique d'un processus électrochimique est la succession de plusieurs étapes physiques ou chimiques – avec au moins le transfert à l'électrode et le transfert de charge –, le flux de transfert de matière correspond à la valeur maximale du flux de transformation de l'espèce électroactive. Ainsi, pour une réaction électrochimique donnée, on recherchera des designs de cellule et des conditions pour lesquelles le flux de transfert est maximum. Ce flux est généralement dépendant de paramètres physico-chimiques du couple redox et du milieu électrolytique, mais aussi de la vitesse du fluide par rapport à la surface de l'électrode et de la morphologie de la surface solide. Pour des raisons d'ordre technologique, la vitesse du fluide dépasse rarement le mètre par seconde et, de par la dimension modeste de la plupart des dispositifs, l'écoulement est rarement parfaitement turbulent. Afin d'intensifier ces transferts, deux solutions sont envisageables : (i) favoriser la turbulence locale au niveau de l'électrode de travail, notamment en insérant un grillage inerte sur la surface de l'électrode plane afin de perturber localement l'écoulement ; (ii) réaliser la conversion sur la surface d'un solide divisé, comme un empilement de particules ou de grilles.

La *figure 1* illustre l'intensité des transferts de matière sous la forme de densité de courant limite dans plusieurs configurations de cellules électrochimiques. Nota : une solution plus récente et développée plus loin consiste à envisager un espace inter-électrodes très en dessous du millimètre ; dans de telles conditions, les théories de développement de couches hydrodynamique et diffusionnelle au voisinage de l'électrode ne s'appliquent plus et on montre que le flux de transfert varie comme l'inverse de l'espace inter-électrodes, indépendamment de la vitesse moyenne du fluide [6].

• Distributions de potentiels et de densités de courant [3]

S'il est facile d'imposer un courant global ou une tension

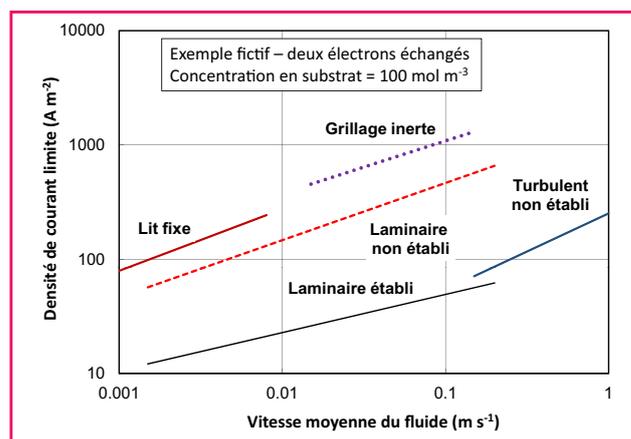


Figure 1 - Densité de courant limite (en ordre de grandeur) pour la conversion d'un substrat fictif en fonction de la vitesse de la solution électrolytique dans différentes configurations de cellules.

fixée à une cellule électrochimique, le changement de composition entre entrée et sortie, une distance inter-électrodes non uniforme dans la cellule ou encore la présence de gaz électrogénéré risquent de modifier les surtensions et chutes ohmiques locales. Deux conséquences à ce constat : (i) des variations locales de densité de courant correspondent à des différences locales de productivité ; (ii) de manière qualitative, la variation du potentiel local de l'électrode peut permettre l'apparition de réactions secondaires comme l'électrolyse du solvant ou la conversion électrochimique du produit formé avec, dans les deux cas, une baisse de la sélectivité et des rendements en courant.

Ces phénomènes, connus depuis des décennies, notamment dans le domaine de la galvanoplastie, ont conduit à proposer des règles simples pour obtenir un dépôt métallique de pureté, compacité et morphologie désirées selon la cinétique de cristallisation du métal considéré. Plus récemment, le développement de code de calcul pour la prédiction des distributions de potentiel (qualité du produit) et de densité de courant (productivité) [7], ainsi que la prise en compte des phénomènes d'écoulement ont permis des avancées remarquables.

Design de réacteurs électrochimiques

Ces aspects permettent d'imaginer de manière intuitive des règles de conception de cellules électrochimiques :

- on privilégie de faibles distances inter-électrodes avec des électrodes parallèles et en vis-à-vis pour limiter les chutes ohmiques, et cela d'autant plus lorsque le milieu électrolytique est rendu conducteur par une forte concentration en électrolyte support (inerte à l'électrode) ;
- la vitesse du fluide y est élevée et on perturbe de plus l'écoulement local au voisinage de l'électrode afin d'intensifier les transferts.

Ces règles conduisent à la conception de cellules d'électrosynthèse telles que les fameuses FM01 et FM21 d'ICI, ou encore les modules d'AB-cell en Suède ou de Electrosyn Cell aux États-Unis. Toutefois, on montre que la conversion du produit de départ est généralement très faible en sortie de la cellule, ce qui conduit le plus souvent à procéder à un recyclage très important (*figure 2*).

Plus récemment [6], on s'est orienté vers des technologies de cellules avec des distances anode-cathode très en-deçà du millimètre, comme pour les réacteurs conçus par l'Institut de Microtechnologies de Mayence (IMM), avec des épaisseurs comprises entre 10 et 100 μm . De par l'important rapport entre surface d'électrode et volume de réaction et l'intensification

de transfert de matière, il est possible d'atteindre des taux de conversion élevés en une seule passe [6], tout en limitant l'apparition de réactions chimiques indésirables. Bien qu'encore peu développée dans la production industrielle, cette technique est très séduisante puisqu'elle simplifie l'architecture de l'installation, en évitant le recyclage de la solution électrolytique et les étapes de séparation du produit clé des autres espèces chimiques, comme l'illustre la *figure 2*.

Il faut toutefois rester conscient du fait que les procédés électrochimiques sont parfois utilisés dans des conditions moins idéales :

- en présence d'un fort flux gazeux produit à une électrode ;
- lorsque les compartiments anodique et cathodique doivent être séparés ;
- dans le cas de la déposition d'un solide – métal formé ou bien impureté (fouling) pour lesquels court-circuit et inhibition de la surface doivent être absolument évités ;
- en milieux sels fondus dans lesquels les contraintes liées à la corrosion du milieu limitent fortement les prouesses conceptuelles en matière de design, les aspects « matériau » primant alors sur presque tout.

Conversion électrochimique de l'énergie

La conversion électrochimique de l'énergie a pour but de convertir différentes formes d'énergie (chimique, mécanique, lumineuse ou solaire, thermique) en électricité, et inversement, comme dans un électrolyseur. Dans ce dernier cas, il s'agit de stocker de l'énergie électrique – par exemple produite en excès pendant les heures creuses – sous une forme mobilisable au moment voulu : composés chimiques tels qu'hydrogène ou métaux, vecteurs énergétiques qui seront consommés électrochimiquement pour produire à nouveau de l'électricité. C'est le principe d'un accumulateur rechargeable constitué par l'association entre une pile à combustible et un électrolyseur.

Dans une telle démarche, où l'on cherche à maximiser la puissance ou la capacité énergétique échangée par unité de volume ou de poids, on va privilégier des réactions possédant un rendement faradique le plus proche possible de l'unité, mettant en jeu des espèces redox de faible poids moléculaire et dont le potentiel redox est maximal (en valeur absolue) ; ceci explique en partie l'énorme intérêt du couple Li/Li^+ dans le domaine des batteries. Par ailleurs, puisque les batteries ne délivrent qu'une puissance assez limitée par rapport à d'autres systèmes comme les supercondensateurs, on privilégiera l'énergie spécifique stockée. Les piles à combustible fonctionnant de manière continue, la performance est généralement exprimée en termes de puissance spécifique.

Les principaux acteurs de la recherche dans ces filières sont les laboratoires universitaires et le CEA, ainsi que d'autres organismes (DGA et IFSTTAR) et des groupes industriels tels que EDF, Saft, Areva, Suez et Total. À titre d'exemples, deux applications sont présentées ci-après.

Piles à combustible à membrane

De manière générale, le développement de cette filière [8] est assujéti à la performance de ces convertisseurs d'énergie ($0,5 \text{ W}/\text{cm}^2$), à leur coût (une cible serait de 30-50 €/kW), à la quantité de catalyseurs utilisés (le plus souvent le platine, en dessous de $0,1 \text{ mg}/\text{cm}^2$) et à la durabilité des empilements de cellules ($> 10\,000$ heures). Deux types d'avancées ont été réalisés depuis une quinzaine d'années pour atteindre ces objectifs :

- L'amélioration des matériaux : préparation et dispersion du catalyseur sur son support carboné, matériau membranaire échangeur d'ions, couche de diffusion qui permet la distribution plus régulière des gaz réactifs vers les sites catalytiques, ainsi que le mode de préparation du cœur de pile, constitué d'une couche de diffusion et d'une électrode de part et d'autre de la membrane. Interviennent alors des spécialistes dans le domaine de la chimie (polymères, électrocatalyse) et des matériaux (conception, synthèse, caractérisation) [8-9].

- Les sciences de l'ingénieur apportent leurs compétences dans la conception de composants comme les plaques bipolaires qui assurent l'approvisionnement en gaz par simulation numérique des écoulements, ou bien la couche microporeuse insérée entre la couche de diffusion et l'électrode pour limiter les risques de noyage de la pile, phénomène qui freine le transport des gaz et qui peut endommager les couches carbonées. La compréhension des phénomènes de transport et de transfert dans les différentes structures avec des échelles variant du millimètre (canal de la plaque bipolaire) aux quelques nanomètres des clusters de platine, est nécessaire pour caractériser les solutions technologiques existantes [10] et suggérer des améliorations. Plusieurs techniques ont été proposées pour mettre en évidence la formation d'eau liquide dans la pile, telles que la mesure de pression, l'utilisation de RMN, d'IRM, voire la détermination de la distribution locale de densité de courant [9]. Par ailleurs, puisque les gaz réactifs sont consommés pour partie entre l'entrée et la sortie de la pile, il est logique d'assimiler la pile à un réacteur chimique continu dans lequel les conditions de sortie diffèrent de celles d'entrée. Ainsi par exemple, en présence de quelques ppm de monoxyde de carbone dans le flux d'hydrogène, l'empoisonnement du catalyseur et la baisse des performances locales apparaissent de manière plus aiguë au voisinage de la sortie de la pile qu'en entrée (voir l'article de O. Sel et C. Laberty-Robert p. 68).

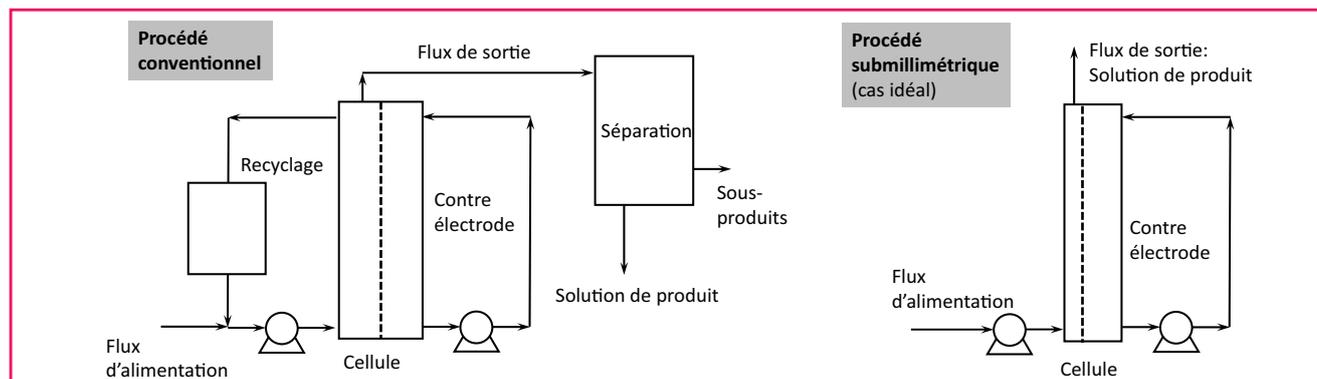


Figure 2 - Comparaison schématique entre un procédé conventionnel d'électrosynthèse avec recyclage de la solution et séparation des produits en aval, et l'utilisation d'une cellule avec un espace inter-électrodes submillimétrique.

Systèmes électrochimiques de conversion d'énergie

La pile à combustible ne se limite pas à l'empilement de cellules électrochimiques mais englobe l'approvisionnement en gaz ainsi que la gestion des énergies thermique et électrique produites : ainsi d'autres disciplines comme la thermodynamique et le génie électrique sont requises pour la conception des systèmes. La mise en commun de ces compétences est indispensable pour la conception d'un procédé global de conversion d'énergie à l'échelle pilote, en vue de réaliser des tests en conditions réelles et en raccordement au réseau électrique.

• Électrolyse de l'eau

Les objectifs actuels de performance d'électrolyseur à membrane sont une densité de courant supérieure à 1 A cm^{-2} avec un rendement énergétique sur la base du HHV (« highest heating value ») de 70 %.

Au niveau industriel (voir l'article de A. Mofakhami p. 115), d'autres exigences apparaissent : pression optimale de fonctionnement, coûts énergétiques et d'investissement des compresseurs d'hydrogène en aval, contraintes technologiques liées aux fortes pressions (30 bars en général : électrolyseurs de type PEM) [11]. La mise au point de cellules dites régénératives jouant le rôle de pile et d'électrolyseur, solution satisfaisante intellectuellement, s'est heurtée au fait qu'un bon catalyseur pour le dégagement d'hydrogène (en mode électrolyseur) n'est probablement pas adapté à la réduction d'oxygène, réaction très lente et qui limite les performances de la pile.

• Systèmes plus grande échelle, démonstrateurs en France

En plus des tests de démonstration de systèmes solaires ou de piles à combustible réalisés avec des modules de puissance entre quelques dizaines de kW et 1 MW, le plus souvent en résidentiel, deux exemples français de systèmes de conversion couplée sont décrits ci-après :

- Areva et Smart Energies, via sa filiale CETH2, ont lancé début 2014 la *Greenery Box* qui se compose d'un électrolyseur et d'une pile à combustible. Ce dispositif d'une puissance de l'ordre de 1 MW permet le stockage d'hydrogène et d'oxygène obtenus par électrolyse de l'eau en période de faible demande d'énergie et leur recombinaison pour produire de l'électricité lors des pics de consommation. La *Greenery Box* peut être utilisée en site isolé ou bien être raccordée au réseau électrique, ou même à une autre source d'énergie comme le solaire ou l'éolien.

- La plate-forme MYRTE (Mission hYdrogène Renouvelable pour l'intégration au réseau), qui résulte de la collaboration entre l'Université de Corse, Hélios et le CEA, avait pour objet de coupler l'énergie photovoltaïque à la pile à combustible et à l'électrolyse de l'eau, avec récupération de la chaleur. La démonstration de la pertinence de l'installation comportant un champ de panneaux solaires de l'ordre de l'hectare et de stacks de piles à combustible de 200 kW a permis de grandes avancées dans l'intégration et le couplage de systèmes de conversion d'énergie et la définition d'une stratégie optimale de fonctionnement [12].

Traitement, remédiation et valorisation électrochimiques

Les techniques électrochimiques peuvent être utilisées pour le traitement des effluents liquides industriels, agricoles ou urbains, et par extension pour permettre le recyclage de solutions électrolytiques, mais aussi le traitement de solides,

comme des sols, des résidus miniers ou encore des solides formés dans des procédés. Trois modes de fonctionnement électrochimique sont décrits ci-après.

Conversion faradique directe de la matière

Une utilisation relativement ancienne de l'électrochimie est le traitement des eaux de rinçage en aval des lignes de traitement de surface par électrodéposition, ou bien d'électrogravure : ces solutions sont généralement très diluées (entre 1 et 10 moles par m^3 en ions métalliques) et ont une faible conductivité ne permettant pas toujours d'obtenir des dépôts métalliques adhérents et compacts. Pour la plupart des métaux que l'on peut ainsi récupérer (cuivre, zinc, cadmium notamment), on opte pour des cathodes volumiques constituées souvent d'un empilement de grillages. En deçà de 10-30 mg/L, des réactions parasites apparaissent à la cathode, avec la nécessité d'une « finition » par échange d'ions ou par électrodéionisation. À signaler, la récente percée du traitement d'effluents contenant des matières organiques et des sels métalliques au moyen de biopiles à combustible [13] comme traité dans l'article de Y. Holade *et coll.* dans ce numéro (voir p. 81).

Un deuxième exemple est l'élimination d'espèces indésirables d'un effluent (aqueux), comme l'oxydation de molécules organiques dissoutes en dioxyde de carbone et protons, ou la réduction des nitrates en azote. Pour s'affranchir des dégagements secondaires d'oxygène à l'anode, ou bien d'hydrogène à la cathode, le choix du matériau est capital : coûteux mais efficace, le diamant dopé au bore (« boron-doped diamant », BDD), déposé en couche mince sur un substrat, possède une « fenêtre électrochimique » dans l'eau de plus de 3 V, très supérieure à la tension réversible d'électrolyse de l'eau (1,23 V à température ambiante). Ce matériau a de plus permis de solides avancées dans la compréhension des processus d'oxydation à l'électrode [14].

Production électrochimique de réactifs pour le traitement des effluents liquides

Il s'agit le plus souvent de substances très oxydantes générées à la surface de l'anode de la cellule et qui vont réagir chimiquement avec des molécules polluantes de l'effluent à traiter. Parmi ces oxydants, on trouve des oxydes de chlore (hypochlorite et chlorite), le peroxyde d'oxygène, des radicaux hydroxyles par action du peroxyde d'hydrogène sur des cations divalents de fer (réactif de Fenton), et le ferrate de potassium ou de sodium. Comme précédemment, l'utilisation d'électrodes de diamant dopé au bore a permis d'améliorer considérablement les rendements faradiques des synthèses. L'agent oxydant n'est pas toujours utilisé pour minéraliser une espèce polluante mais simplement pour en supprimer le caractère toxique. Des teneurs très faibles en ferrate peuvent permettre la lyse de la flore bactérienne d'eaux usées. Cette désinfection s'accompagne de la production de résidus (parties de cellules, ADN, gènes...) qui devront être éliminés pour la potabilisation, et la consommation énergétique correspondante pourra varier dans une large gamme.

Outre le traitement des eaux ou effluents, le diamant dopé au bore permet d'excellents rendements en courant pour la synthèse d'argent divalent [15] utilisé dans l'industrie nucléaire pour la dissolution de matériaux contaminés ou du dioxyde de plomb.

C'est l'amélioration des matériaux d'électrodes qui conditionne pour beaucoup les avancées du domaine. Toutefois, les apports du génie des procédés électrochimiques sont également très importants pour :

- la stratégie de traitement : l'électrosynthèse et le traitement chimique des effluents peuvent-ils être effectués dans la même cellule et à quelles conditions ?
- la conception ou l'amélioration de la cellule d'électrosynthèse ;
- l'intensification de la technique de traitement par couplage avec une excitation photophysique ou sonochimique ;
- l'intégration du procédé de traitement dans la chaîne complète de traitement des eaux ou des effluents liquides.

Techniques électrochimiques par séparation

Ces techniques sont principalement utilisées pour la valorisation de solutions diluées, ou pour le traitement des effluents liquides ou des déchets. L'électron n'est plus mis en jeu pour la conversion des matières polluantes comme précédemment, mais pour leur séparation ou leur confinement.

• **Techniques membranaires** : la technique la plus connue et la plus utilisée est l'électrodialyse. La cellule consiste en une succession de chambres séparées alternativement par des membranes anioniques et cationiques [16], polymères dont les chaînes possèdent des groupes échangeurs d'ions, tels qu'ammonium ou phosphonium pour les membranes anioniques, et sulfonates pour les membranes cationiques. Ce type de technique est efficace quand le milieu à traiter possède une conductivité électrique suffisante : en effet, le flux de cations et d'anions déplacés pour la production de solutions plus concentrées dépend directement du courant total circulant dans la cellule, lui-même conditionné par la valeur de la tension globale appliquée et de la loi d'Ohm dans les différents compartiments. La contribution des sciences de l'ingénieur en la matière concerne bien sûr le dimensionnement des cellules et leur agencement, mais également en amont, la modélisation des phénomènes de transfert de matière [16-17].

• **L'électrocoagulation** pour le traitement d'effluents liquides repose sur la dissolution d'anodes sacrificielles pour la génération de cations trivalents, tels que ceux de fer ou d'aluminium (dans le cas du fer, les ions Fe^{2+} générés sont oxydés en espèces trivalentes au contact de l'oxygène dissous). La méthode qui évite l'ajout de charges de sulfates de fer ou d'aluminium permet un apport progressif en ions trivalents qui forment des hydroxydes insolubles dans une gamme de pH appréciable et ainsi la déstabilisation de micelles, macromolécules, microémulsions ou émulsions dans le milieu à traiter par réduction du potentiel zêta. Après formation d'espèces de charge globale nulle, des floccs se forment qui tombent au fond de la cuve ou sont emportés à la surface du milieu liquide par flottation par les bulles d'hydrogène formées de manière concomitante à la cathode. Décantation ou flottation permettent la séparation mécanique des floccs contenant les impuretés, qui seront traités ultérieurement. Le génie électrochimique a permis de rationaliser les processus mis en œuvre, y compris dans des dispositifs souvent peu optimisés : en particulier des modèles de type « boîte grise », « complexation » de polluants par les sels métalliques électrogénérés [18], ou adsorption de polluants sur des floccs d'hydroxydes de fer ou d'aluminium [19].

• **La remédiation** consiste à appliquer une différence de tension dans un volume fini de sol contaminé ou de boues formées à partir de ces sols : anode et cathode sont le siège de l'électrolyse de l'eau, ce qui génère un profil de pH entre le voisinage de l'anode devenant acide et celui de la cathode, plus alcalin. À l'échelle du laboratoire ou du petit pilote pour

des essais discontinus, la focalisation des espèces contenant le métal d'intérêt est alors possible par migration contrôlée des espèces sous forme cationique, anionique ou neutre. Il reste encore beaucoup à faire dans ce domaine dont la productivité est grandement limitée par les modestes flux de matière et de charge et la faible vitesse de migration des espèces.

Conclusion

Le génie électrochimique tente de concilier une démarche des sciences de l'ingénieur à une approche plus physico-chimique de la transformation de la matière par transfert de charges à la surface de l'électrode. Prenant en compte des aspects physiques se produisant à différentes échelles, du nanomètre au niveau de l'interface électrode-milieu électrolytique à la masse du fluide en écoulement, cette discipline peut être appliquée à de nombreux domaines d'intérêt industriel comme la production de métaux, le traitement de surface, la conversion de l'énergie, ou encore le traitement des eaux et des déchets. Selon l'application choisie, pour la mise en œuvre de réactions ou de phénomènes mettant en jeu le transfert d'électrons entre la masse métallique de l'électrode et le milieu électrolytique, cette discipline devra probablement davantage intégrer une dimension plus « humaine » pour une meilleure valorisation des ressources et la protection de l'environnement et de l'individu, sans toutefois oublier les acquis scientifiques et méthodologiques de ces dernières décennies.

Références

- [1] Savall A., Lapicque F., Procédés électrochimiques pour un développement durable, in *Génie des procédés durables. Du concept à la concrétisation industrielle*, Chap. 11, M. Poux, P. Cognet, C. Gourdon (eds), L'Usine Nouvelle/Dunod, 2010, p. 307-334.
- [2] Bebelis S., Bouzek K., Cornell A., Ferreira M.G.S., Kelsall G.H., Lapicque F., Ponce de Leon C., Rodrigo M.A., Walsh F.C., *Chem. Eng. Res. Des.*, 2013, 91(10), p. 1998.
- [3] Coeuret F., Storck A., *Éléments de Génie électrochimique*, Lavoisier, 2^e éd., 1992.
- [4] Hreiz R., Funschilling D., Abdelouahed L., Lapicque F., *Chem. Eng. Sci.*, 2015, 134, p. 138.
- [5] Villermaux J., *Génie de la réaction chimique : conception et fonctionnement des réacteurs*, Lavoisier, 2^e éd., 1991.
- [6] Rode S., Lapicque F., Microstructured reactors for electrochemical synthesis, *Handbook of Microreactors. Vol 1: Fundamentals, Operations and Catalysts*, V. Hessel, J.C. Schouten, A. Renken, J.-I. Yoshida (eds), Wiley, 2009, p. 459.
- [7] van Parys H. et al., *Electrochim. Acta*, 2010, 55(20), p. 5709.
- [8] Boudillal M., *La pile à combustible : structure, fonctionnement, applications*, L'Usine Nouvelle/Dunod, 2007.
- [9] Hartnig C., Roth C., *Polymer electrolyte membrane and direct methanol fuel cell technology. Vol. 1: Fundamentals and performance of low temperature fuel cells*, Woodhead Publishing Company, 2012.
- [10] Pauchet J., Pratt M., Schott P., Pulloor Kuttanikkad S., *Int. J. Hydrogen Energy*, 2012, 37(2), p. 1628.
- [11] Millet P., Grigoriev S.A., Porembskiy V.I., *Int. J. Energy Research*, 2013, 23, p. 449.
- [12] Darras C. et al., *Int. J. Hydrogen Energy*, 2012, 37(19), p. 14015.
- [13] Lu Z. et al., *J. Power Sources*, 2015, 275, p. 243.
- [14] Kapalka A. et al., *J. Electrochem. Soc.*, 2008, 155(7), p. E96.
- [15] Racaud C. et al., *Chem. Eng. J.*, 2012, 211-212, p. 53.
- [16] Borges F.J., Roux de Balman H., Guardiani R., *J. Membr. Sci.*, 2008, 325, p. 130.
- [17] Nikorenko V.V. et al., *Adv. Colloid Interface Sci.*, 2010, 160, p. 101.
- [18] Khemis M., Leclerc J.P., Tanguy G., Valentin G., Lapicque F., *Chem. Eng. Sci.*, 2006, 61, p. 3602.
- [19] Canizares P. et al., *Sep. Purif. Technol.*, 2008, 60, p. 147.



François Lapicque

est directeur de recherche au CNRS, Laboratoire Réactions et Génie des Procédés, Université de Lorraine*.

* Laboratoire Réactions et Génie des Procédés, CNRS et Université de Lorraine, ENSIC, BP 20451, F-54001 Nancy Cedex.
Courriel : francois.lapicque@univ-lorraine.fr

L'électrodialyse au cœur de la production du lithium

Une alternative compétitive aux procédés conventionnels

Florian Bailleul et Florence Lutin

Résumé L'électrodialyse, technique électromembranaire, permet de manière économique de déminéraliser, purifier, concentrer ou encore convertir des produits ou des molécules d'intérêt, dans des applications industrielles variées. À titre d'exemple, dans le secteur de l'agroalimentaire, l'électrodialyse conventionnelle permet la déminéralisation du lactosérum ou la stabilisation tartrique du vin. Dans celui de la chimie verte, l'électrodialyse bipolaire est intégrée dans les procédés de production d'acides organiques. Cette technologie montre son fort potentiel d'application en hydrométallurgie et notamment dans la filière du lithium pour la conception de batteries.

Mots-clés **Électrodialyse conventionnelle, électrodialyse bipolaire, lithium.**

Abstract **Integration of electromembrane technologies in different industries: a competitive alternative to conventional processes**

Electrodialysis is an electromembrane technology that has continued to be developed during last years within various industrial applications. In an economical manner, it allows to demineralize, purify, concentrate or convert products and molecules of interest. The best examples come from the agro food industry where conventional electrodialysis is used for the demineralization of whey or for the stabilization of tartaric acid in wine. In the green chemistry field, bipolar electrodialysis is an integrated step of organic acids production. But this technology is definitely looking to the future and many works prove its potential of application in hydrometallurgy and especially in the lithium industry, this specific metal used in the manufacturing of batteries for electronic devices and electric vehicles.

Keywords **Conventional electrodialysis, bipolar electrodialysis, lithium.**

Principe de l'électrodialyse conventionnelle

L'électrodialyse, technique électromembranaire, consiste à séparer des espèces ioniques en appliquant un champ électrique. Les membranes échangeuses d'ions utilisées sont de deux types : les membranes échangeuses de cations (MEC) et les membranes échangeuses d'anions (MEA). Dans le réacteur, ces membranes sont disposées en alternance et séparées par un cadre qui contribue à l'hydrodynamique et à l'étanchéité du système. Les membranes délimitent deux types de compartiments hydrauliques appelés concentrât et diluât, dont la répétition représente le nombre de cellules du réacteur. Isolées de cet ensemble par des membranes dites d'extrémité et situées de part et d'autre, les chambres d'électrodes (anode et cathode) assurent la distribution du courant au travers d'une solution d'électrolyte. Cet « empilement » est ensuite maintenu sous une forte pression par deux plaques de serrage.

Une différence de potentiel appliquée aux bornes du réacteur entraîne plusieurs phénomènes de transfert : les cations présents dans le compartiment diluât migrent en direction de la cathode (chargée négativement), traversent une membrane cationique et arrivent dans le compartiment concentrât, où ils sont retenus par une membrane anionique qui ne laisse pas-

ser que les anions. Pour les anions du compartiment diluât, le phénomène inverse est observé : attirés vers l'anode, ils traversent la membrane anionique et se retrouvent bloqués dans le compartiment concentrât par la membrane cationique. Au cours de l'opération, la concentration en espèces ioniques du compartiment diluât diminue donc tandis qu'elle augmente dans un compartiment concentrât (*figure 1*). Ce principe de séparation, mis en œuvre dans des applications industrielles, permet de déminéraliser, de concentrer ou encore de purifier des solutions (*figure 2*).

Purification de saumures de lithium par électrodialyse conventionnelle

Le lithium, ce métal à la base de la majeure partie des batteries de nos appareils électroniques, est produit différemment selon le type de matière première utilisée, soit qu'il soit sous forme d'oxyde dans des roches volcaniques telles que le spodumène ($\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$), soit en solution dans les saumures des lacs salés (plus communément appelés salars) situés principalement en Amérique du Sud (Argentine, Chili et Bolivie qui constituent le fameux triangle du lithium). Ces saumures, plus rentables économiquement, contiennent cependant divers autres éléments minéraux, différents selon leur provenance, tels que du potassium, du sodium, du magnésium, des

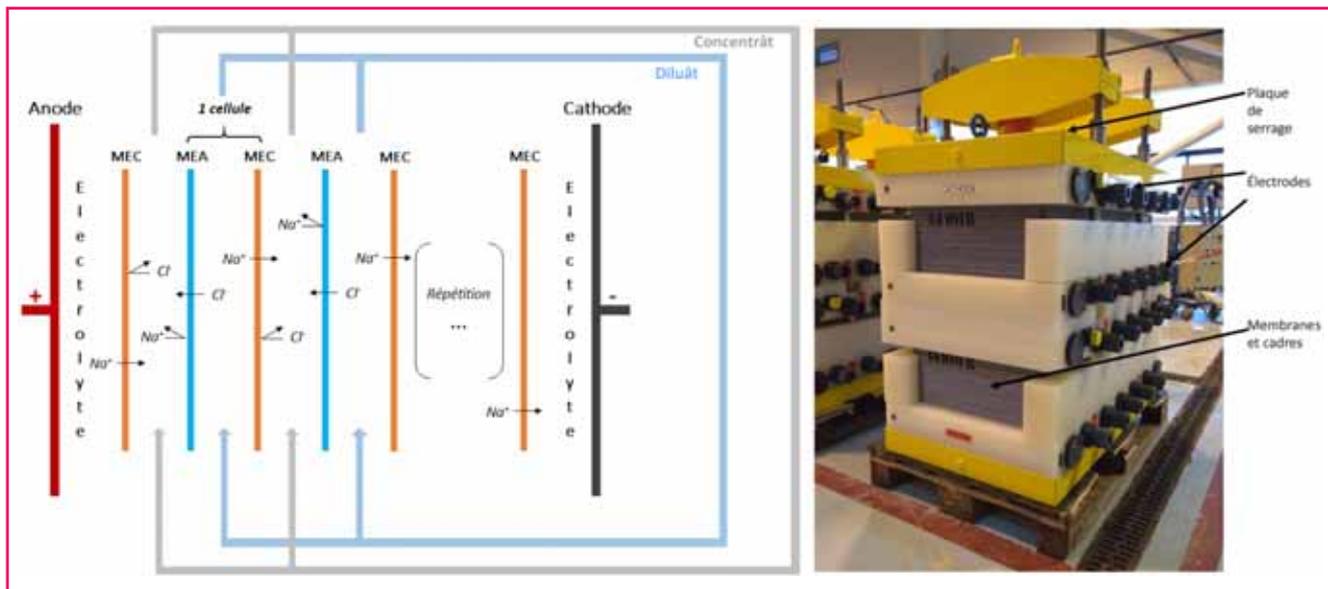


Figure 1 - À gauche : principe théorique de l'électrodialyse conventionnelle. À droite : un exemple de réacteur d'électrodialyse industrielle (Aqualizer® EDC).



Figure 2 - Unité industrielle de déminéralisation de lactosérum par électrodialyse. © Eurodia.

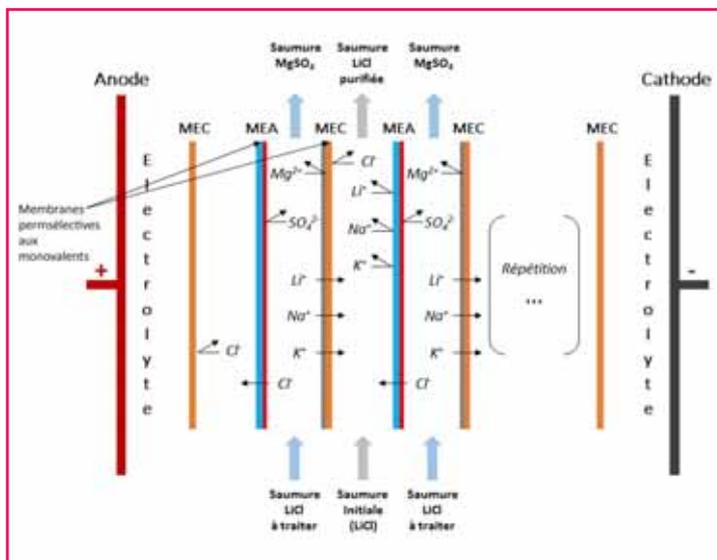


Figure 3 - Principe de purification des saumures de lithium par électrodialyse.

sulfates et des chlorures, dont certains sont au centre de productions dédiées (comme les potasses utilisées dans la fabrication d'engrais). Le lithium fait quant à lui l'objet de la dernière ligne de traitement, lorsque sa concentration est suffisante pour entamer sa purification. À différents stades de la production, ces sels (magnésium, sulfates) peuvent cristalliser et entraîner des pertes conséquentes en lithium : un traitement à la chaux éteinte ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) permet de faire précipiter du gypse (CaSO_4) et former de l'hydroxyde de magnésium, mais exige un apport important de réactifs [1].

L'utilisation de membranes perméables aux monovalents permet d'éliminer sélectivement le magnésium et les sulfates de ces saumures. Les ions monovalents présents dans la saumure, à savoir le lithium, le sodium, le potassium et les chlorures, sont quant à eux extraits progressivement et concentrés (figure 3). Il est alors possible d'atteindre un taux d'extraction de 98 % en cations monovalents (Li, K et Na), tout en conservant un rendement énergétique acceptable. Cette étape de purification par électrodialyse a fait l'objet de plusieurs dépôts de brevets par des industriels [2-3].

Production d'hydroxyde de lithium par électrodialyse bipolaire

L'électrodialyse bipolaire (EDBM) est basée sur l'utilisation de membranes bipolaires (MB) constituées de deux couches superposées : une face échangeuse de cations (EC) et une face échangeuse d'anions (EA), avec une interface hydrophile qui assure la jonction entre les deux autres couches. Sous l'effet d'un champ électrique et en imposant une certaine densité de courant, l'eau présente dans cette membrane va se dissocier en ions H^+ et OH^- (figure 4). Associée à des MEA et des MEC dans un réacteur d'électrodialyse, elle permet donc à la fois de générer de l'acide et de la base dans deux compartiments juxtaposés à partir d'un sel ; on parlera dans ce cas d'une configuration d'électrodialyse à trois compartiments.

Dans la filière, plusieurs sels de lithium sont produits et commercialisés afin de satisfaire la demande des fabricants de batteries. Le carbonate de lithium (Li_2CO_3) et l'hydroxyde de lithium (LiOH) sont les deux composés principalement

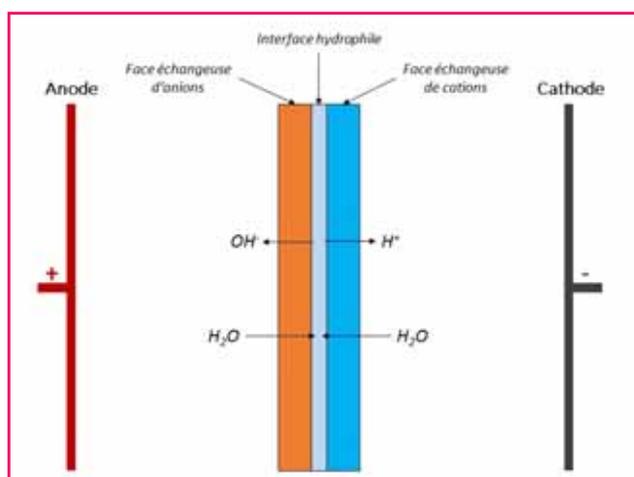


Figure 4 - Principe d'une membrane bipolaire.

utilisés pour concevoir les cathodes des batteries lithium-ion [4]. Historiquement, le carbonate de lithium a été et reste encore le produit le plus utilisé pour cette application, mais l'hydroxyde de lithium voit sa demande augmenter, car il entre notamment dans la composition des matériaux de cathode des accumulateurs de nouvelle génération tels que le phosphate de fer lithié (LiFePO_4 , ou LFP) ou encore le lithium-dioxyde de manganèse (LiMn_2O_4 , ou LMO) [5-7]. L'intérêt de l'électrodialyse bipolaire tient à ce qu'elle est intégrable en amont de la ligne de production, lorsque la saumure contient principalement du chlorure de lithium (LiCl) ; l'EDBM permet dans sa configuration trois compartiments de produire simultanément de l'hydroxyde de lithium et de l'acide chlorhydrique (HCl) (figure 5).

Cette technologie peut également s'adapter au traitement de roches volcaniques telles que le spodumène ($\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$). Après une étape de grillage dans un four avoisinant une température de 1 050-1 100 °C, ce minerai est attaqué par de l'acide sulfurique (H_2SO_4) à 200-250 °C [2]. Le sulfate de lithium (Li_2SO_4) obtenu peut ensuite être converti en hydroxyde de lithium et en acide sulfurique par EDBM selon le même principe explicité précédemment, avec cette fois-ci un anion associé sulfate (figure 5).

En termes de performances, que ce soit sur une base chlorure ou sulfate, l'EDBM peut atteindre des taux de conversion du lithium avoisinant les 90 % pour des concentrations en acide et en base constantes de l'ordre de 1,5 N, soit 3,6 wt % de LiOH (exprimée en fraction massique). La solution d'hydroxyde de lithium ainsi obtenue peut ensuite être réintégrée dans un schéma de production classique et subir plusieurs étapes (évaporation, cristallisation et séchage) afin de fournir un composé commercial disponible sous forme

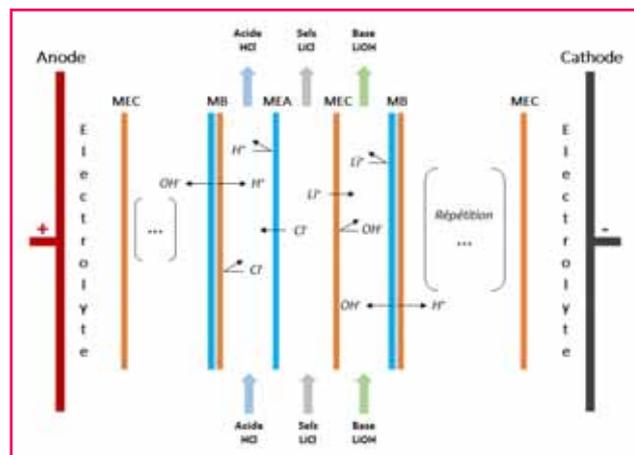


Figure 5 - Production d'hydroxyde de lithium par électrodialyse bipolaire.

de cristaux. Cette intégration de l'EDBM dans la production de lithium a d'ores et déjà suscité l'intérêt de certains producteurs, comme peut en témoigner l'état de la technique [8].

Le potentiel d'utilisation de l'EDBM est également transposable dans le secteur des batteries pour permettre la récupération et/ou le recyclage du lithium contenu dans les effluents de production aussi bien qu'à partir des composants des accumulateurs lithium-ion en fin de vie [9-11].

Références

- [1] Garret D.E., *Handbook of Lithium and Natural Calcium Chloride*, Elsevier, 2004.
- [2] Ball D.L., Boateng A.D., US Patent 4636295, 1987.
- [3] Kawata M. *et al.*, US Patent 2013251610(A1), 2013.
- [4] Chang S.K. *et al.*, US Patent 2013122363(A1), 2013.
- [5] Goodenough J.B. *et al.*, US Patent 6391493(B1), 2002.
- [6] Yang S., Zavalij P.Y., Whittingham M.S., *Electrochem. Commun.*, 2001, 3(9), p. 505.
- [7] Heiszwolf J.J. *et al.*, Int. Patent 2012149169(A1), 2012.
- [8] Buckley D.J. *et al.*, Australian Patent 2012261548(A1), 2012.
- [9] Fischer J., Hartel J., US Patent 2012055806(A1), 2012.
- [10] Wohlgemuth D. *et al.*, Int. Patent 2014056608(A2), 2014.
- [11] Iizuka A. *et al.*, *Sep. Purif. Technol.*, 2013, 113, p. 33.



F. Bailleul

Florian Bailleul est ingénieur R & D et **Florence Lutin**, directrice Recherche et Développement, chez Eurodia Industrie*.



F. Lutin

* Eurodia Industrie, F-84120 Pertuis.
Courriels :
florian.bailleul@eurodia.com ;
florence.lutin@eurodia.com

Procédés électrochimiques en sels fondus pour la préparation de terres rares métalliques

Pierre Chamelot, Laurent Massot et Mathieu Gibilaro

Résumé	La demande accrue en terres rares métalliques (ex. Nd, Pr, Dy) conduit à développer des procédés pyrométallurgiques efficaces pour préparer des métaux réactifs de grande pureté. Parmi les procédés connus, l'électrolyse en milieux de sels fondus apparaît comme la voie la plus prometteuse et la stratégie de développement dépend de la nature du précurseur, de la composition de l'électrolyte fondu, des matériaux d'électrodes, ainsi que de la pureté attendue du métal pur ou allié.
Mots-clés	Terres rares, lanthanides, sels fondus, électrolyse, métal.
Abstract	Electrochemical processes in molten salts for metallic rare earth production The increasing demand on metallic rare earths (ex. Nd, Pr, Dy) leads to develop efficient pyrochemical processes for the production of reactive metal with high purity. Electrochemical processes in molten salts appear to be the most promising way. The strategy to develop such processes depends on the nature of the precursor to be reduced, the composition of the electrolyte, the electrode materials and the purity expected for metal or alloys produced.
Keywords	Rare earths, lanthanides, molten salts, electrolysis, metal.

Comment répondre à la demande croissante en terres rares métalliques (ex. Nd, Pr, Dy) considérées comme stratégiques, notamment dans le cadre du développement des énergies renouvelables (ex. aimant permanent) ? L'Europe possédant peu de ressources minières en terres rares, une des sources envisagées, basée sur les « mines urbaines », est la collecte et le recyclage de déchets contenant ces éléments. Par ailleurs, ces éléments, très électropositifs, ne peuvent pas être obtenus sous forme métallique par des procédés hydrométallurgiques classiques.

Les procédés pyrochimiques, une alternative aux procédés hydrométallurgiques

Réalisés à haute température, deux types de procédés peuvent être mis en œuvre pour la production de terres rares : la métallothermie et l'électrolyse en milieux de sels fondus.

La métallothermie

Le principe consiste en la réduction d'un oxyde ou d'un halogénure par un métal très réducteur tel que les alcalins ou les alcalino-terreux (sodiothermie, magnésiothermie, calciothermie). Cette réaction peut être réalisée avec ou sans utilisation d'un milieu fondu et avec ou sans conversion préalable de l'oxyde en halogénure. Bien que rustique, ce procédé nécessite cependant une ou plusieurs étapes supplémentaires de purification de l'excès d'agent réducteur (sublimation, distillation) et présente également l'inconvénient d'être discontinu. Ce principe est appliqué industriellement dans le procédé Kroll pour la préparation de Ti et Zr [1] et DOR pour U et le Pu à partir de leur oxyde en bain de chlorures par

calciothermie [2]. Concernant la préparation des terres rares métalliques, la métallothermie en bain fondu est essentiellement utilisée pour les éléments lourds dont le point de fusion est très haut comme Tb, Dy ou Er [3-4].

L'électrolyse en milieux de sels fondus [5-6]

Dans ce cas, il s'agit de la réduction d'un précurseur (oxyde, halogénure) soluble ou non sur une cathode dans un mélange de sels fondus présentant une fenêtre électrochimique adéquate. Le procédé Hall-Héroult de production de l'aluminium [7], un des procédés électrochimiques industriels les plus importants, en est l'illustration.

• Principaux avantages et inconvénients

Le principal avantage de l'électrolyse en milieux de sels fondus est l'utilisation, comme réducteur, de l'électron dont le pouvoir de réduction est modulable au travers d'un générateur. Il évite également l'ajout de réactifs dans le milieu, facilitant la gestion de la pureté du métal à produire et permettant une bonne sélectivité. Ce procédé peut également être développé pour un fonctionnement continu et son pilotage est facilité par le contrôle de la vitesse de réaction au travers de l'intensité d'électrolyse.

Cependant, il présente quelques inconvénients, comme la production de sous-produits (réaction d'anode), la nécessité de conduire les électrons en solution aux travers de matériaux d'électrodes stables, ou bien encore une vitesse de production souvent limitée par la solubilité du précurseur conduisant au métal.

• Les sels fondus, milieux de choix [8]

Les milieux de sels fondus, et plus particulièrement les chlorures et les fluorures fondus, présentent une fenêtre

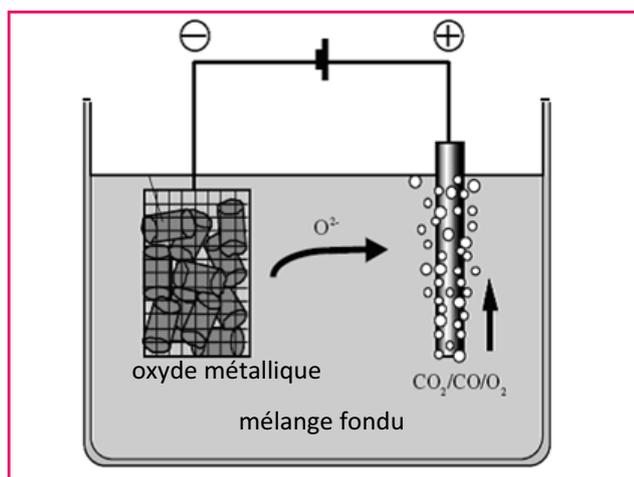


Figure 1 - Schéma de principe des procédés FFC et OS.

électrochimique bien supérieure aux milieux aqueux et permettent la préparation d'éléments très électropositifs sous forme métallique. Ils présentent toutes les caractéristiques recherchées pour la mise en œuvre de procédés électrochimiques : une grande stabilité chimique, un fort pouvoir de dissolution et de complexation, une faible pression de vapeur saturante si la température de fonctionnement est judicieusement choisie en fonction de la composition du mélange, une conductivité électrique élevée (milieu ionique), ainsi qu'une cinétique de réaction rapide en raison des hautes températures employées.

Le choix de la composition du solvant est fonction de sa fenêtre électrochimique et de son pouvoir de dissolution du précurseur et dépend donc de l'élément à réduire.

Quelle stratégie pour élaborer un procédé d'électrolyse en milieux de sels fondus ?

Elle dépend avant tout de la nature du précurseur (oxyde, halogénure), du métal à produire et de la pureté souhaitée et correspond au cœur de procédé.

Comportement du précurseur dans le bain fondu

Le précurseur oxyde ou halogénure est soluble : il est directement réduit sur la cathode. Peuvent être cités en exemple les procédés Hall-Héroult pour l'aluminium [7] et Down pour le sodium à partir de NaCl en milieu $\text{BaCl}_2\text{-CaCl}_2$ [6]. Ces procédés ont été transposés à la préparation de terres rares légères (La, Ce, Pr et Nd) en milieux chlorures et fluorures à partir de précurseurs chlorures et oxydes respectivement. La production de Nd est ainsi essentiellement réalisée par dissolution de Nd_2O_3 en milieu LiF-NdF_3 à 1 060 °C [3-4, 9].

Le précurseur est insoluble : il peut être confiné à la cathode afin d'être réduit directement si il est conducteur, ou indirectement par un alcalin ou alcalino-terreux obtenu par réduction de son cation constituant le solvant si le précurseur est non conducteur. Les études basées sur ce principe et dont le schéma est présenté à la figure 1 datent des années 2000 avec les procédés FFC (Fray, Farthing et Chen) [10] pour la réduction directe et OS (Ono et Suzuki) [11] pour la réduction indirecte. Ces procédés ont initialement été développés pour la préparation du titane en milieu chlorures et transposés à

de nombreux métaux comme Ta, Si, U, mais ne connaissent pas à ce jour de développement industriel. Des essais ont également été menés sur Nd et Ce à partir de leur oxyde. Du métal est obtenu mais les rendements faradiques et les puretés atteintes, en particulier sur la teneur en oxygène, sont insuffisants [12].

Choix des matériaux d'électrode

Tout procédé électrochimique met en œuvre deux électrodes. La cathode, qui concerne directement le cœur de procédé, assure la réduction du précurseur en métal, tandis que l'anode conduit à la production d'un sous-produit par nature très oxydant.

• Quel matériau pour la cathode ? [13]

Suivant la nature de la cathode et la température de fonctionnement, le métal peut être produit sous forme pure ou allié, à l'état solide ou liquide. Deux types de matériaux d'électrodes peuvent être envisagés [13] :

- La cathode inerte : elle permet d'obtenir le métal pur ou un alliage métallique par codéposition de précurseurs introduits simultanément dans l'électrolyte. Suivant la nature de la terre rare, le métal peut être produit sous forme solide ou liquide (PF : 1 040 °C pour Nd), ou seulement solide pour les terres rares lourdes comme le dysprosium (PF : 1 412 °C). L'intérêt de produire le métal sous forme liquide est avant tout sa facilité de séparation de l'amenée de courant et du bain de sel fondu, en particulier pour les fluorures qui sont très difficiles à éliminer car très peu solubles en solution aqueuse. En revanche, les terres rares métalliques sont très réactives et peu de matériaux restent inertes à leur contact. Les plus couramment utilisées en électrolyse à haute température sont Mo, W et Ta.

- La cathode dite réactive : du fait du fonctionnement à hautes températures, un alliage (solide ou liquide) entre le métal à déposer et le matériau de cathode est formé. L'intérêt d'une électrode réactive est essentiellement de produire un alliage moins réactif et à un potentiel plus élevé que la terre rare métallique pure permettant un coût énergétique moindre. Les terres rares métalliques utilisées pour la préparation d'aimants permanents sont alliées au fer et ces alliages peuvent donc être directement produits par réduction de terres rares sur cathode de fer. Ce principe est actuellement appliqué pour la production d'alliages Nd-Fe-B sous forme liquide [12, 14] – voir le schéma du procédé à la figure 2.

• Quel matériau pour l'anode ?

Le choix du matériau doit être associé à la réaction d'anode. Dans tous les cas, cette réaction ne doit pas abaisser la pureté du métal produit et il est préférable qu'elle consume un élément constituant le précurseur afin de limiter l'évolution de la composition du solvant. Enfin, le potentiel auquel se déroule la réaction doit être le plus faible possible pour limiter la consommation énergétique.

La gestion de la réaction d'anode est aujourd'hui l'un des principaux freins au développement des procédés d'électrolyse en milieux de sels fondus.

• La pureté du métal

La pureté recherchée pour les terres rares métalliques, dépendant des applications liées à leurs propriétés physiques comme les aimants permanents, est élevée et de l'ordre de 99,99 % [3, 12]. Les impuretés susceptibles d'être présentes dans le métal produit par électrolyse peuvent avoir diverses

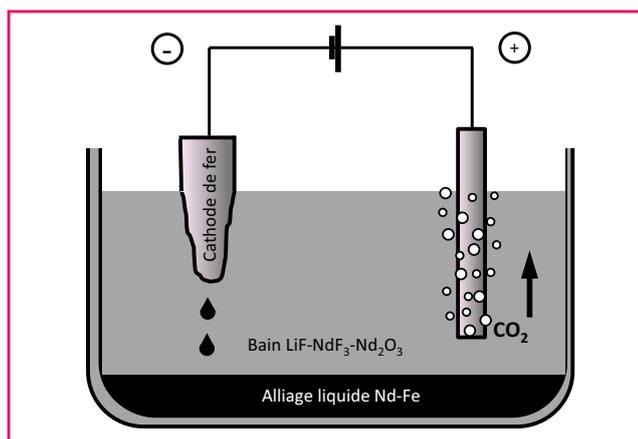


Figure 2 - Schéma de principe du procédé de l'alliage Nd-Fe.

provenances : sels constituant le bain, précurseur, éléments constituant la structure du réacteur, diaphragme et anodes. Deux types d'impuretés peuvent être définis :

- Les impuretés solubles pouvant se réduire avant le précurseur : le taux d'impuretés dans le métal produit sera alors directement proportionnel à leur concentration en solution ; ce sont le plus souvent les éléments de structure comme Fe, Ni, Cu.
- Les impuretés insolubles pouvant se réduire à un potentiel plus faible que le métal à produire : ces impuretés n'impacteront pas la pureté du métal mais, en se concentrant au cours du temps, vont modifier les conditions opératoires et réduire la durée d'utilisation du bain.

Quelles sont les voies de recherche envisagées ?

Actuellement, et de manière non exhaustive, le développement et l'optimisation de procédés électrochimiques en milieux de sels fondus pour la préparation de terres rares portent essentiellement sur :

- la composition des bains permettant d'augmenter la solubilité du précurseur dont la composition dépend des procédés hydrométallurgiques de séparation/purification amonts (oxalates, oxydes avec possibilité de conversion en chlorures ou fluorures) : la solubilité est un enjeu majeur puisqu'elle conditionne la vitesse de production du métal ;
- la pureté du métal ou des alliages produits, notamment en regard des matériaux de structures « inertes » pouvant être mis en contact avec les terres rares métalliques très réactives ;

- la réaction et le matériau d'anode associé ainsi que l'impact sur les rendements quel que soit le milieu envisagé (chlorures ou fluorures).

Références

- [1] Kroll W.J., *Transactions of American Electrochemical Society*, **1940**, 78, p. 35.
- [2] Wade W.Z., Wolf T., The production of plutonium metal by the direct reduction of the oxide, **1968**, US Atomic Energy Commission, p. 16.
- [3] Lévêque A., Maestro P., Terres rares, *Techniques de l'Ingénieur*, **1993**, J6-630, p. 1.
- [4] Gupta C.K., Krishnamurthy N., *Extractive Metallurgy of Rare Earths*, CRC Press, **2005**.
- [5] Lovering D.G., Gale R.J., *Molten Salts Techniques*, Plenum Press, **1982**, vol. 1 & 2.
- [6] Kermarrec M., *Applications industrielles des sels fondus*, Rapport de l'Agence Rhône-Alpes pour la Maîtrise des Matériaux, **2004**.
- [7] Gjotheim K., Krohn C., Malinovsky M., Matiasovsky K., Thonstad J., *Aluminium, Electrolysis, Fundamentals of the Hall-Héroult Process*, 2nd ed., Aluminium-Verlag, **1982**.
- [8] Chamelot P., Poignet J.C., Expérimentation et électrochimie en sels fondus, in *Sels Fondus à Hautes Températures*, Presses Polytechniques et Universitaire Romandes, chap. III, **2009**, p. 54.
- [9] Chamelot P., Massot L., Gibilaro M., Taxil P., Lanthanides extraction processes in molten fluoride media, in *Molten Salt Chemistry, from Lab to Applications*, Elsevier, chap. 25, **2013**, p. 521.
- [10] Chen G.Z., Fray D.J., Farthing T.W., *Nature*, **2000**, 407, p. 361.
- [11] Suzuki R.O., Teranuma K., Ono K., *Metall. Mater. Trans. B*, **2003**, 34 B(6), p. 287.
- [12] Mohandas K.S., *Miner. Process. Extr. Metall.*, **2013**, 122(4), p. 195.
- [13] Massot L., Taxil P., Dépôts électrolytiques de métaux, in *Sels Fondus à Hautes Températures*, Presses Polytechniques et Universitaire Romandes, **2009**, chap. VI, p. 135.
- [14] Ito Y., Nohira T., *Electrochim. Acta*, **2000**, 45, p. 2611.



P. Chamelot



L. Massot



M. Gibilaro

Pierre Chamelot (*auteur correspondant*) est professeur à l'Université Paul Sabatier Toulouse III et responsable de l'équipe « Procédés électrochimiques et sels fondus », Laboratoire de Génie Chimique (UMR 5503)*. **Laurent Massot** et **Mathieu Gibilaro** sont maîtres de conférences, membres de l'équipe « Procédés électrochimiques et sels fondus », Université de Toulouse*.

* UPS, Laboratoire de Génie Chimique UMR 5503, Département Procédés électrochimiques, 118 route de Narbonne, F-31062 Toulouse Cedex 9.
Courriels : chamelot@chimie.ups-tlse.fr ;
massot@chimie.ups-tlse.fr ; gibilaro@chimie.ups-tlse.fr



La SCF et L'Actualité Chimique sur Facebook, vous aimez ?

Parlez-en autour de vous,

et invitez vos amis et collègues à nous rejoindre !

<https://www.facebook.com/SocieteChimiquedeFrance>



Apport de l'électrochimie pour l'étude de la corrosion

Cas des alliages de magnésium et d'aluminium

Nadine Pébère et Vincent Vivier

Résumé	Les techniques électrochimiques sont très largement utilisées pour étudier les processus de corrosion des matériaux métalliques en milieu aqueux afin d'en établir les mécanismes et de prévoir leur durée de vie. Au travers d'exemples de travaux sur le magnésium, l'aluminium et leurs alliages, qui sont sensibles à différents types de corrosion (généralisée, localisée), cet article présente un bref état de l'art des approches électrochimiques pertinentes. Une attention particulière est portée à la spectroscopie d'impédance électrochimique qui permet d'appréhender ces mécanismes à différentes échelles.
Mots-clés	Corrosion, spectroscopie d'impédance électrochimique, magnésium, aluminium.
Abstract	Electrochemistry for corrosion study: examples of magnesium and aluminium alloys Electrochemical techniques are widely used to study corrosion processes of metals in aqueous solutions in order to have a better understanding of the corrosion mechanisms and to forecast their long-term behaviour. Through some examples related to magnesium, aluminium and their alloys, which are sensitive to different kinds of corrosion (uniform, localized), this article presents briefly the latest developments of relevant electrochemical approaches. Electrochemical impedance technique, which allows the corrosion mechanisms to be investigated at different length scales, is specifically highlighted.
Keywords	Corrosion, electrochemical impedance spectroscopy, magnesium, aluminium.

Il existe différents types de corrosion, mais seule la corrosion en phase aqueuse sera abordée ici. Elle fait intervenir au minimum deux réactions distinctes : une réaction anodique, qui conduit à la dissolution partielle ou totale des éléments du métal, et simultanément une réaction cathodique impliquant l'oxydant d'un couple redox présent en solution, comme l'oxygène dissous, le proton ou l'eau [1].

La corrosion se manifeste sous différentes formes, comme par exemple la corrosion uniforme qui est probablement le cas le plus fréquent mais également la moins dangereuse car les produits de corrosion sont suffisamment solubles pour ne pas précipiter à la surface du métal, laissant une interface totalement réactive.

La passivité est une propriété particulière de certains métaux, notamment Al, Ti, Zr, Nb, Ta, ou les aciers inoxydables : lorsque le métal s'oxyde, il se dissout mais il forme rapidement une couche très mince d'oxydes/hydroxydes de métaux insolubles qui est très protectrice et limite fortement la corrosion du métal. Dans le cas des aciers inoxydables ou de l'aluminium, l'épaisseur de cette couche passive n'est que de quelques nanomètres, mais elle s'avère être une protection naturelle très efficace. Inversement, d'autres types de corrosion peuvent se manifester localement, comme par exemple la corrosion cavernueuse, la corrosion par piqûres, la corrosion intergranulaire ou encore la corrosion galvanique. Ces corrosions se développent à cause de l'hétérogénéité du matériau ou du milieu et conduisent généralement à des attaques sévères, difficiles à prévoir et à contrôler.

Les méthodes électrochimiques sont des outils incontournables pour étudier les processus de corrosion et sont les seules à porter sur des grandeurs physiques intimement

liées au déroulement *in situ* de la corrosion et en particulier à ses composantes cinétiques.

Compte tenu de la diversité des métaux et alliages et de la complexité des mécanismes de corrosion, cet article se focalisera sur la corrosion de métaux et d'alliages légers à base de magnésium et d'aluminium que les auteurs ont plus particulièrement étudiés. Ceux-ci présentent un intérêt industriel croissant dans le domaine de l'automobile ou de l'aéronautique, en raison de leurs bonnes propriétés mécaniques, leur légèreté et leur abondance.

La corrosion généralisée

La corrosion généralisée ou corrosion « uniforme » est un phénomène homogène qui est en général facilement pris en compte par les industriels. À partir d'une vitesse de corrosion (exprimée en $\mu\text{m}/\text{an}$), il est aisé de dimensionner un équipement et de prévoir sa durée de vie. Pour évaluer la vitesse de corrosion généralisée, une approche simple consiste à réaliser des mesures de pertes de masse dans différents milieux. Combinée à des observations optiques, c'est une technique très utilisée par les industriels pour prédire la durée de vie des structures métalliques.

Courbes courant-tension

Les méthodes électrochimiques permettent de déterminer la vitesse de corrosion et également de décrire les mécanismes qui la régissent. Dans ce qui suit, le magnésium et ses alliages seront utilisés comme exemple pour décrire la corrosion généralisée et introduire différentes méthodes

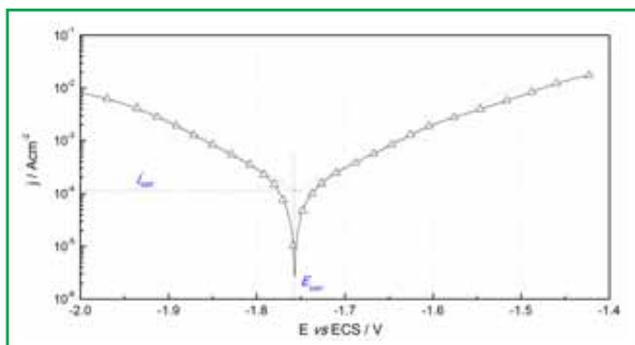


Figure 1 - Exemple de courbe courant-tension obtenue sur une électrode tournante (1 000 tr/min) de magnésium dans une solution de chlorure de sodium 0,1 M à pH = 8.

électrochimiques ; en effet, la plupart des techniques développées en électrochimie analytique sont utilisables en corrosion.

Un exemple de courbe courant-tension obtenue sur une électrode en magnésium pur est présenté sur la *figure 1*. L'échelle logarithmique pour le courant permet de faire apparaître les deux domaines anodique et cathodique et d'estimer graphiquement le potentiel et le courant de corrosion. Au potentiel de corrosion ($\eta = 0$), la pente de la courbe courant-tension est proportionnelle à l'inverse de la vitesse de corrosion, aussi appelée résistance de polarisation, R_p .

Dans le cas du magnésium, la corrosion observée correspond à un processus de corrosion généralisée mettant en jeu un mécanisme complexe. En effet, la dissolution anodique du magnésium s'accompagne d'un phénomène inhabituel appelé « negative difference effect » (NDE) qui est caractérisé expérimentalement par une augmentation du dégagement du dihydrogène (généralement associé à une surtension cathodique) quand la surtension anodique augmente [2]. Ce phénomène est facilement visible sur un disque de magnésium immergé en solution comme le montrent les photographies présentées sur la *figure 3* (p. 98).

Pour expliquer la corrosion du magnésium et plus particulièrement le NDE, plusieurs mécanismes ont été proposés incluant la formation d'hydrures de magnésium [3], la formation d'ions Mg^+ métastables [4-5] et la formation d'une couche d'oxyde/hydroxyde de magnésium [6-7]. Song *et coll.* [5] ont expliqué que la formation d'une couche partiellement protectrice de $Mg(OH)_2$ joue un rôle important sur le comportement en corrosion du magnésium et ont proposé les réactions données dans la *figure 2* pour décrire le mécanisme de corrosion du Mg en prenant en compte le NDE.

Ce mécanisme de dissolution est basé sur une augmentation des zones non recouvertes par le film avec l'augmentation du potentiel anodique sur lesquelles les réactions anodique et cathodique se produisent plus facilement que sur les zones de la surface recouvertes par le film. Sur les zones non recouvertes, la corrosion se fait avec production d'ions Mg^+ ; ainsi, pour des surtensions anodiques, l'augmentation de la

vitesse de la réaction chimique serait due à l'augmentation de la concentration en surface des ions Mg^+ produits par la réaction (2) et simultanément le dégagement d'hydrogène deviendrait plus important. Bien que la dégradation du magnésium corresponde à un processus de corrosion généralisée, il n'est pas possible de distinguer les différentes étapes élémentaires à partir de la seule analyse des courbes courant-tension. Inversement, une approche transitoire, comme la spectroscopie d'impédance électrochimique pour différentes polarisations, permet de mettre en évidence différentes constantes de temps associées aux mécanismes électrochimiques complexes, en particulier lorsque ceux-ci font intervenir des espèces intermédiaires adsorbées.

Nous présentons dans la partie suivante cette technique appliquée au cas du magnésium.

Impédance électrochimique

Les mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) sont effectuées à l'état stationnaire en appliquant une petite perturbation sinusoïdale de potentiel (ou de courant) et en mesurant la variation de courant résultante (ou la variation de potentiel).

En fonction de la fréquence de la perturbation, elle permet de mettre en évidence les différentes constantes de temps relatives aux différentes relaxations et offre une approche unique pour étudier les mécanismes complexes impliqués en corrosion, mais aussi dans divers processus électrochimiques [8].

Dans certains cas, la limite basse fréquence du diagramme peut être obtenue, ce qui permet de déterminer la résistance de polarisation (valeur qui doit être comparée à celle obtenue à partir de l'analyse de la courbe courant-tension). Même si dans certains cas simples, R_p semble être une bonne approximation pour estimer la vitesse de corrosion, il a cependant été montré à partir des mesures d'impédance qu'il n'est pas toujours possible de relier directement R_p à cette valeur. Un exemple didactique est obtenu lorsque l'on effectue une mesure dans le domaine de potentiel correspondant à la transition du domaine de corrosion active à la région passive d'une électrode de fer dans une solution d'acide sulfurique [9-10]. La limite à basses fréquences du diagramme d'impédance permet de déterminer une résistance de polarisation négative, ce qui est en parfait accord avec la pente négative de la courbe courant-tension du système électrochimique, tandis qu'à ce même potentiel, le matériau se corrode.

Un exemple de diagrammes d'impédance est présenté sur la *figure 4*. Quel que soit le temps d'immersion, la forme du diagramme est inchangée, seule son amplitude augmente avec le temps, indiquant une diminution progressive de la dissolution du magnésium. La première constante de temps (boucle capacitive à 63 Hz) correspond au transfert de charge (réaction 2), alors que la seconde constante de temps est attribuée au processus de diffusion des espèces. La boucle

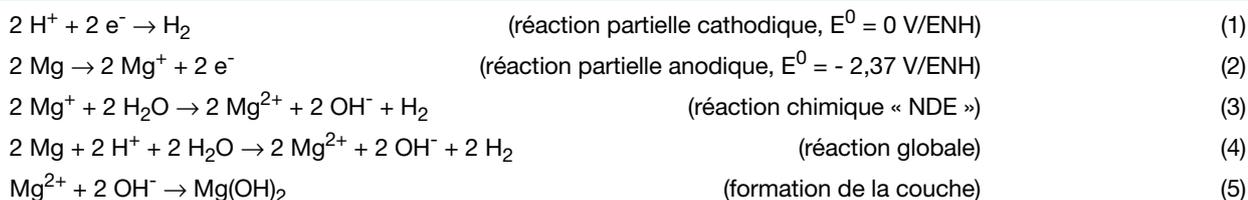


Figure 2

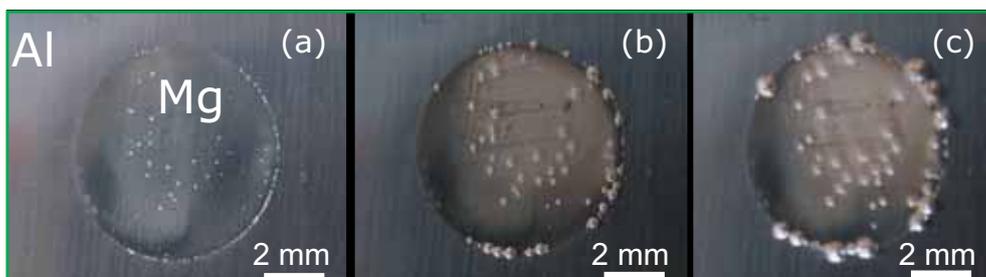


Figure 3 - Photos d'un couple magnésium (disque au centre) et aluminium (périphérie) immergé dans une solution de sulfate de sodium pour différents temps d'immersion : (a) 4 min, (b) 20 min et (c) 60 min. L'aluminium est la cathode et le magnésium est l'anode. Ces photos illustrent le dégagement de dihydrogène (NDE) lors d'une polarisation anodique d'une électrode de magnésium.

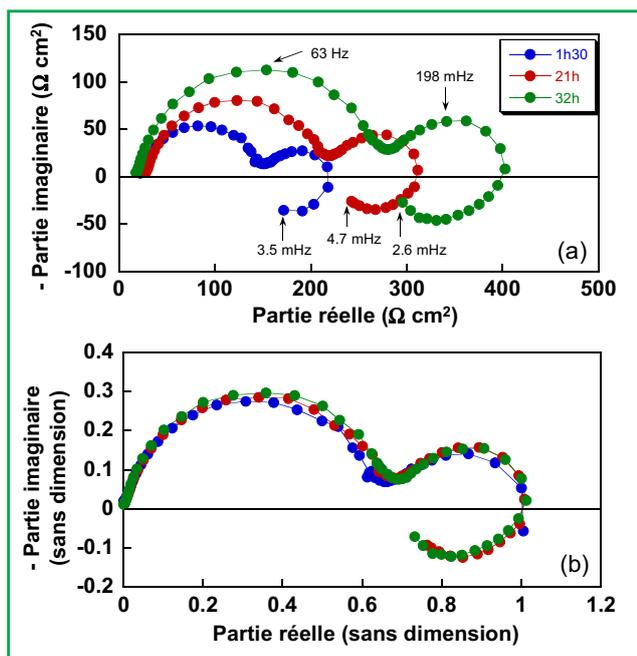


Figure 4 - (a) Diagrammes d'impédance électrochimique obtenus à E_{corr} pour une électrode de magnésium pur après différents temps d'immersion dans une solution de Na_2SO_4 0,1 M (vitesse de rotation = 240 tr/min). (b) Diagrammes d'impédance normalisés [11] (reproduit avec la permission de The Electrochemical Society).

inductive observée autour de quelques mHz est attribuée à la relaxation des espèces adsorbées à l'électrode [11]. Comme la production d'ions Mg^{2+} peut se faire en deux étapes, le mécanisme proposé précédemment faisant intervenir l'intermédiaire adsorbé Mg^+_{ads} a été retenu.

Il est intéressant de remarquer sur la figure 4 que la résistance de polarisation obtenue par extrapolation dans le domaine des basses fréquences donne une valeur proche de la résistance de transfert de charge qui, elle, peut être évaluée à partir de l'amplitude de la première boucle capacitive.

Lorsque l'on normalise les diagrammes d'impédance par le maximum de la partie réelle de l'impédance mesurée (figure 4b), ils se superposent. Cette observation permet de conclure que la surface active diminue en fonction du temps [11]. Une approche originale pour

mettre en évidence ce phénomène est de réaliser des mesures électrochimiques locales. La figure 5 montre deux cartographies de réactivité de surface mesurée par une technique apparentée à la microscopie électrochimique (SECM). Brièvement, la mesure de la résistance d'électrolyte, R_e , vue par une sonde (microélectrode) qui est déplacée au voisinage de l'électrode de magnésium, permet de mesurer les variations de la réactivité avec une résolution de l'ordre de la taille de la sonde utilisée.

Dans le cas présent, on observe une augmentation significative de la résistance d'électrolyte sur l'ensemble de la surface et on remarque qu'après 24 heures d'immersion, seules quelques positions montrent une activité comparable à celle mesurée sur l'image initiale (après 4 h d'immersion). Ces résultats confirment ceux obtenus par spectroscopie d'impédance électrochimique et offrent la possibilité de suivre *in situ* l'évolution des surfaces actives en corrosion [11].

La corrosion localisée

Corrosion par piqûres

Cette forme de corrosion est particulièrement insidieuse. L'attaque se limite à des trous de petit diamètre en surface, très localisés, et qui peuvent se développer rapidement en profondeur dans un milieu confiné alors que le reste de la surface reste indemne. L'aluminium et ses alliages sont particulièrement sensibles à la corrosion par piqûres en présence de chlorures comme l'illustrent les courbes courant-tension obtenues sur l'alliage d'aluminium 2024 (figure 6). En l'absence de chlorure, la courbe révèle un large plateau de passivité alors qu'en sa présence, le courant augmente très rapidement dans le domaine anodique à cause de l'initiation des piqûres. Comme dans le cas de la corrosion généralisée, il est possible de définir et comparer le potentiel et le courant de corrosion. Ainsi, il apparaît clairement que dans un milieu agressif amenant à une corrosion par piqûres, le courant de corrosion est plus grand de deux ordres de grandeurs que dans un milieu ne contenant pas de chlorures (figure 6).

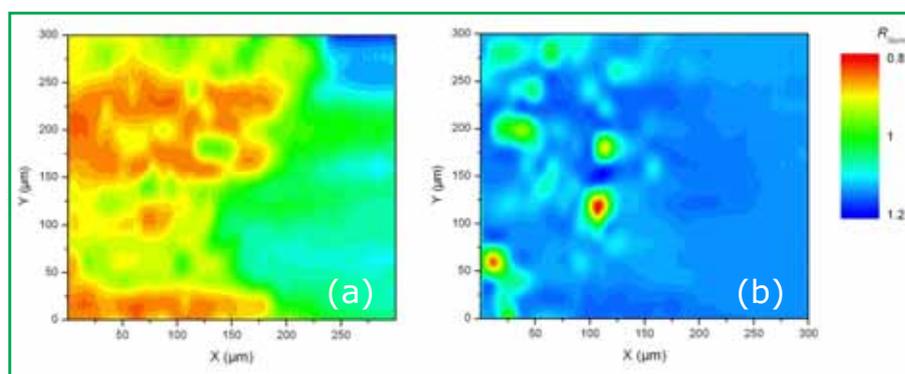


Figure 5 - Mesures SECM : images de la résistance d'électrolyte réalisées avec une microélectrode en platine de 10 μm au-dessus de la surface de magnésium pur après : (a) 4 h et (b) 24 h d'immersion dans une solution de Na_2SO_4 [11] (reproduit avec la permission de The Electrochemical Society).

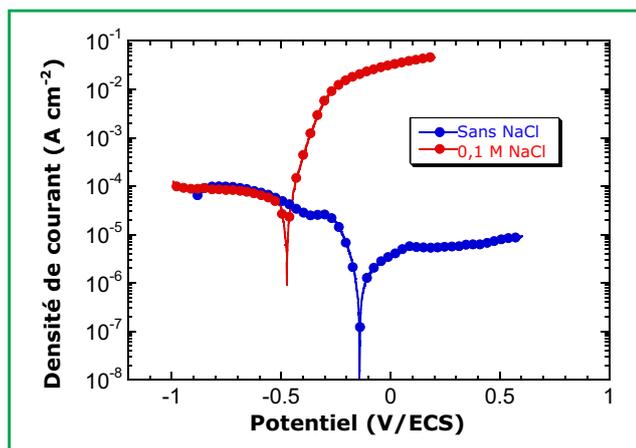


Figure 6 - Courbes courant-tension obtenues pour l'alliage d'aluminium 2024 en l'absence et en présence d'ions chlorure.

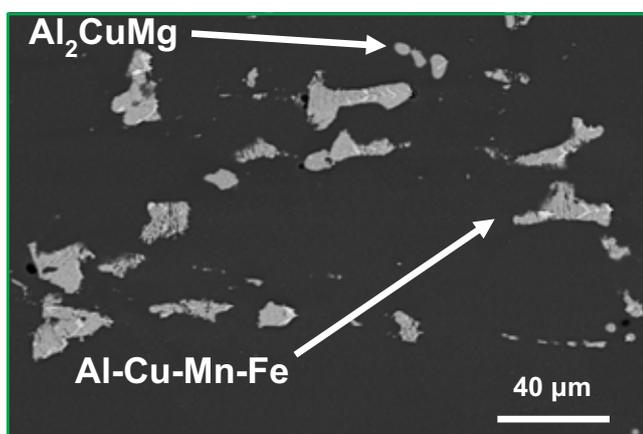


Figure 7 - Micrographie obtenue au microscope électronique à balayage montrant les différentes particules intermétalliques grossières de l'alliage d'aluminium 2024.

Corrosion par couplage galvanique

Les alliages qui présentent des différences de potentiels électrochimiques liées à des hétérogénéités de phases sont concernés par cette forme particulière de corrosion, comme les alliages d'aluminium de la série 2XXX (le cuivre est l'élément majeur d'addition : 4 % en masse), pour lesquels la forte proportion de particules intermétalliques est la source d'activation de nombreux couplages galvaniques (figure 7).

La différence de potentiels entre la matrice d'aluminium et les particules Al_2CuMg induit un couplage galvanique local dans lequel les particules sont des multiples anodes disséminées à la surface de l'alliage et la matrice est la cathode conduisant à une dissolution préférentielle de la particule. Ce comportement a été observé par plusieurs auteurs en milieux neutres ou acides contenant des ions Cl^- . Une dissolution préférentielle du magnésium et de l'aluminium de la particule donne lieu à un enrichissement en cuivre de celle-ci. Lorsque le temps d'immersion augmente, l'enrichissement en cuivre de la particule induit une augmentation de son potentiel, qui devient supérieur à celui de la matrice. Il se produit alors une inversion du couplage : les particules intermétalliques résiduelles deviennent les sites cathodiques et la matrice adjacente devient anodique. Ainsi, le développement de la corrosion galvanique dans l'alliage 2024 entraîne une sévère dissolution de la matrice adjacente aux particules.

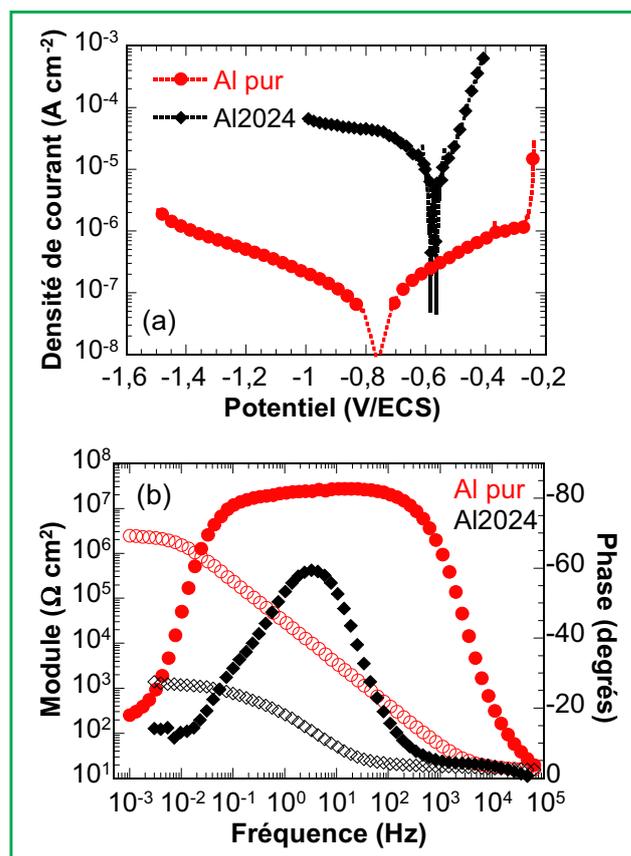


Figure 8 - (a) Courbes courant-tension et (b) diagrammes d'impédance électrochimique obtenus pour l'aluminium pur et l'alliage d'aluminium 2024 après 20 h d'immersion dans une solution de NaCl 0,5 M.

La figure 8a illustre à l'aide des courbes courant-tension la réactivité de l'alliage d'aluminium 2024 par rapport à l'aluminium pur. Dans le cas de l'aluminium pur, le matériau est protégé par une fine couche d'oxydes/hydroxydes qui limite la réaction cathodique de réduction de l'oxygène. Inversement, pour l'alliage d'aluminium 2024, cette réaction se produit facilement sur les particules intermétalliques, ce qui explique les fortes densités de courant cathodique observées. Des mesures d'impédance électrochimique réalisées au potentiel de corrosion pour ces deux matériaux confirment ce résultat (figure 8b). Le diagramme d'impédance pour l'aluminium pur caractérise principalement la couche passive et la valeur élevée du module de l'impédance ($> 1 \text{ M}\Omega \text{ cm}^2$) traduit la faible vitesse de corrosion du matériau. Au contraire, pour l'alliage, le module de l'impédance est diminué d'un facteur 1 000. Dans ce cas, le diagramme d'impédance permet de mesurer la résistance de transfert de charge, R_t , en haute fréquence et un processus de diffusion à basse fréquence (à environ 0,1 Hz) lié à la réduction de l'oxygène sur les particules intermétalliques.

Ces mesures électrochimiques globales sont une première approche indispensable pour aller vers une meilleure compréhension de la corrosion localisée des alliages d'aluminium. Néanmoins, ces méthodes classiques donnent des renseignements moyennés sur toute la surface de l'échantillon étudié. Par exemple, la réaction cathodique de réduction de l'oxygène, mise en évidence par spectroscopie d'impédance électrochimique sur l'alliage 2024 (figure 8b), ne se déroule que sur une petite fraction de la surface totale du matériau. On en déduit que pour analyser localement et de façon

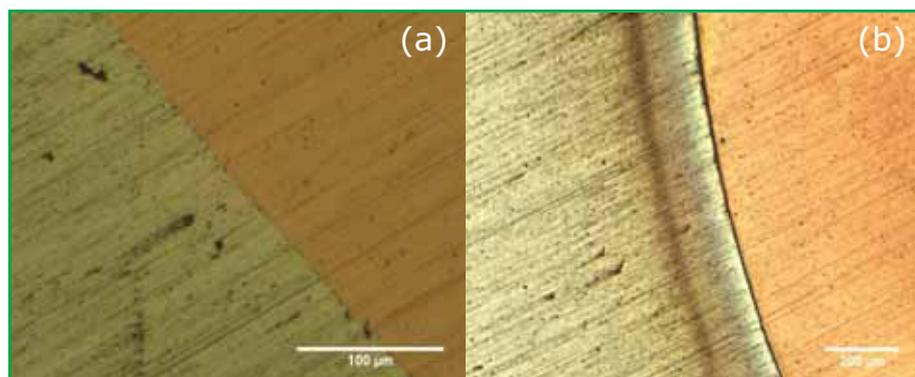


Figure 9 - Micrographies de l'interface du couple Al pur/Cu pur : (a) avant immersion et (b) après 24 h d'immersion en milieu sulfate 10^{-3} M [15] (reproduit avec la permission de The Electrochemical Society).

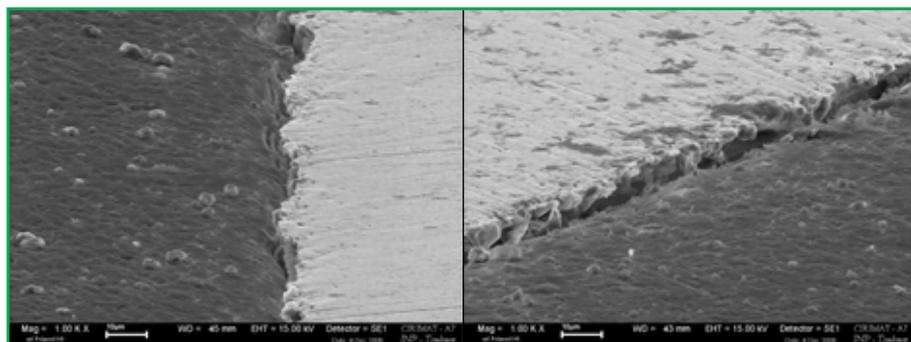


Figure 10 - Photographies MEB de l'interface Al pur/Cu pur après 24 h d'immersion en milieu sulfate 10^{-3} M. L'échantillon est incliné à 80° [15] (reproduit avec la permission de The Electrochemical Society).

quantitative les processus qui se déroulent à la surface de l'échantillon, il faut déconvoluer toutes les contributions et donc faire appel aux techniques électrochimiques locales. Une telle approche peut être réalisée en utilisant la SECM et en ajoutant un médiateur redox en solution. La réactivité des particules intermétalliques sur les alliages d'aluminium a ainsi pu être identifiée en utilisant des sondes redox comme l'hydroquinone [12] et en comparant des cartographies de courant (mesure électrochimique) à des observations par microscopie électronique à balayage. Il est également possible d'utiliser la technique de l'électrode vibrante [13]. Dans ce cas, on mesure directement une densité de courant locale, et il est possible de discriminer les zones anodiques et cathodiques ainsi que de réaliser des cartographies de courant locales. Une autre approche consiste à utiliser une microcellule [14] afin d'effectuer une mesure locale sur une petite surface indépendamment de la zone environnante. Ces approches, qui sont en plein essor depuis plusieurs années, s'avèrent être totalement complémentaires aux mesures globales et permettent de mieux appréhender les différents mécanismes de la corrosion.

Une autre alternative pour analyser le comportement des alliages d'aluminium riches en cuivre est d'étudier le comportement d'alliages modèles qui sont représentatifs des différentes phases métallurgiques. De manière encore plus simple, on peut réaliser des mesures électrochimiques avec un couple modèle aluminium pur/cuivre pur pour reproduire le couplage galvanique entre les particules et la matrice d'aluminium (figure 9a). L'avantage d'une telle approche est que l'on peut contrôler la géométrie du système tout en conservant le rapport de surfaces anodique/cathodique [15-16].

Après une vingtaine d'heures d'immersion dans la solution électrolytique, un anneau de cuivre, déposé sur l'aluminium pur à quelques dizaines de micromètres du disque de cuivre pur, a été observé (figure 9b). Une analyse plus fine de la surface Al/Cu par microscopie électronique à balayage a révélé une dissolution localisée de l'aluminium pur à l'interface aluminium/cuivre qui décroît en s'éloignant de cette interface (figure 10). Ces observations sont tout à fait comparables à celles qui peuvent être effectuées pour des particules intermétalliques dans une matrice d'aluminium. Des mesures locales de potentiel, réalisées en utilisant une microélectrode de référence, ont permis de confirmer que le cuivre est le siège de la réduction de l'oxygène tandis que l'aluminium est à l'état passif, exception faite du voisinage immédiat de l'interface aluminium/cuivre. Ces approches locales ont l'avantage d'être souvent quantitatives et peuvent être complétées par des simulations numériques dans le but d'extraire des paramètres cinétiques. Par exemple dans le cas de l'étude du couple Al/Cu, la résolution de l'équation de Laplace a permis de calculer une distribution de potentiel qui est en bon accord avec les résultats expérimentaux [15]. Les calculs montrent un pic important de courant à l'interface Al/Cu lié à une réduction locale accrue de l'oxygène sur le cuivre à cette interface. Cette réaction conduit à une alcalinisation locale de la solution menant à une dissolution latérale de l'aluminium, sur quelques dizaines de micro-

mètres depuis l'interface Al/Cu, puis à la formation d'une zone confinée à cette interface. À l'intérieur de cette zone occluse se produit alors une diminution du pH vers des valeurs beaucoup plus faibles qui est à l'origine d'un phénomène de corrosion cavernreuse du cuivre. L'alcalinisation à l'interface Al/Cu a été observée de façon simple en ajoutant du bleu de bromothymol (BBT) à l'électrolyte qui devient bleu pour des $\text{pH} > 7,6$ (figure 11).

Grâce à l'étude de ce système simple, il est possible de proposer un mécanisme de corrosion du couple Al pur/Cu pur en trois étapes et de le généraliser aux processus de corrosion des particules intermétalliques sur un alliage d'aluminium 2024 :

- Immédiatement après immersion, on observe une augmentation du pH à l'interface Al/Cu suite à la réduction de l'oxygène.
- Dès que le pH est égal à 9, la dissolution de l'aluminium commence, ce qui génère la formation de la crevasse observée par microscopies optique et électronique. Il faut noter que tous ces processus restent confinés à l'interface entre les deux métaux, ce qui explique que seul l'aluminium à l'interface se dissout.
- La troisième étape du mécanisme est décalée dans le temps. En effet, la formation de la crevasse crée un lieu confiné conduisant à la corrosion cavernreuse du cuivre. Ceci permettrait d'expliquer la présence du dépôt de cuivre observé en microscopie aussi bien pour le système modèle que pour des particules intermétalliques à base de cuivre présentes dans les alliages d'aluminium.

Conclusions

Les exemples de la corrosion du magnésium et des alliages d'aluminium, qui sont des matériaux très largement

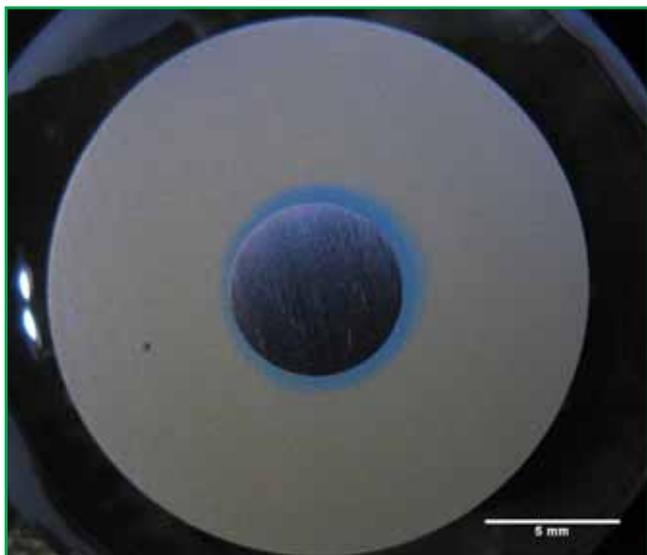


Figure 11 - Photographie du couple modèle en milieu sulfaté 10^{-3} M + BBT [15] (reproduit avec la permission de The Electrochemical Society).

utilisés dans l'industrie, ont permis d'illustrer les différents types de corrosion aqueuse. Dans le cas de la corrosion généralisée, sa propagation peut être considérée comme homogène sur toute la surface du matériau et les techniques classiques de l'électrochimie, telles que les courbes courant-tension et la spectroscopie d'impédance, sont parfaitement adaptées pour évaluer avec une raisonnable précision la durée de vie des équipements. Il faut cependant noter qu'une analyse détaillée des résultats est nécessaire pour faire le meilleur usage de la résistance de polarisation et de la résistance de transfert de charge comme paramètres pertinents pour l'évaluation de la vitesse de corrosion.

Pour la corrosion localisée, l'analyse est plus complexe. En effet, la corrosion est concentrée sur des petits domaines et peut se propager rapidement en profondeur. Dans ce cas, l'apport de techniques de mesures locales est indéniable pour la compréhension des processus. Si l'utilisation de telles mesures s'est largement développée dans les laboratoires de recherche, elle reste encore confidentielle pour les études sur le terrain en raison de la difficulté de leur mise en œuvre.

Le choix du magnésium et de l'aluminium a donné un aperçu forcément limité de l'apport des mesures électrochimiques pour l'étude de la corrosion, mais de nombreux travaux de la littérature utilisent ces techniques globales et locales pour caractériser d'autres matériaux comme les aciers, le cuivre et ses alliages.

Références

- [1] Landolt D., *Corrosion and Surface Chemistry of Metals*, EPFL Press, 2007.
- [2] Song G., Atrens A., *Adv. Eng. Mater.*, 2003, 5, p. 837.
- [3] Cao F., Shi Z., Hofstetter J., Uggowitzer P.J., Song G., Liu M., Atrens A., *Corros. Sci.*, 2013, 75, p. 78.
- [4] Turrentine J.W., *J. Phys. Chem.*, 1908, 12, p. 448.
- [5] Song G., Atrens A., Stjohn D., Wu X., Nairn J., *Corros. Sci.*, 1997, 39, p. 1981.
- [6] Robinson J.L., King P.F., *J. Electrochem. Soc.*, 1961, 108, p. 36.
- [7] Gulbransen E., Tafto J., Olsen A., *Corros. Sci.*, 1993, 34, p. 1423.
- [8] Tribollet B., Orazem M.E., *Electrochemical Impedance Spectroscopy*, John Wiley & Sons, 2008.
- [9] Keddad M., Mattos O.R., Takenouti H., *J. Electrochem. Soc.*, 1981, 128, p. 257.
- [10] Keddad M., 2006 W.R. Whitney Award Lecture, *Corrosion, Houston*, 2006, 62, p. 1056.
- [11] Baril G., Galicia G., Deslouis C., Pébère N., Tribollet B., Vivier V., *J. Electrochem. Soc.*, 2007, 154, p. C108.
- [12] Jensen M.B., Guerard A., Tallman D.E., Bierwagen G.P., *J. Electrochem. Soc.*, 2008, 155, p. C324.
- [13] Vuillemin B., Philippe X., Oltra R., Vignal V., Coudreuse L., Dufour L.C., Finot E., *Corros. Sci.*, 2003, 45, p. 1143.
- [14] Lohrengel M.M., Moehring A., Pilaski M., *Fresenius, J. Anal. Chem.*, 2000, 367, p. 334.
- [15] Jorcin J.-B., Blanc C., Pébère N., Tribollet B., Vivier V., *J. Electrochem. Soc.*, 2008, 155, p. C046.
- [16] Lacroix L., Blanc C., Pébère N., Thompson G.E., Tribollet B., Vivier V., *Corros. Sci.*, 2012, 64, p. 213.



N. Pébère

Nadine Pébère

est directrice de recherche au CNRS, Institut Carnot CIRIMAT, ENSIACET*.

Vincent Vivier

est directeur de recherche au CNRS, Laboratoire Interfaces et Systèmes Electrochimiques, Université Pierre et Marie Curie Paris 6**.



V. Vivier

- * Institut Carnot CIRIMAT, UMR CNRS 5085, ENSIACET, 4 allée Émile Monso, CS 44362, F-31030 Toulouse Cedex 4. Courriel : nadine.pebere@ensiacet.fr
- ** Laboratoire Interfaces et Systèmes Electrochimiques, UMR 8235, Université Pierre et Marie Curie Paris 6, Boîte courrier 133, 4 place Jussieu, F-75252 Paris Cedex 05. Courriel : vincent.vivier@upmc.fr

Chimie et cerveau
M.-T. Dinh-Audouin, D. Olivier, P. Rigny (coord.)
216 p., 25 €
EDP Sciences/Fondation de la Maison de la Chimie, 2015

Objet le plus complexe de la création, le cerveau humain commande nos comportements, nos actions, nos états, mentaux ou physiques. Comment espérer relier cet organe mou et insaisissable aux fonctions de la vie, de l'humeur, des maladies ? La science des vingt dernières années a tracé la voie des réponses, et la chimie y occupe une place toute particulière. Ses champs d'applications sont : les techniques d'imagerie modernes, pour voir le cerveau « en situation réelle » au niveau moléculaire ; l'observation des transformations des structures internes du cerveau, pour comprendre les processus du vieillissement ; la lutte contre la dépression, les addictions, les maladies neurodégénératives (Parkinson, Alzheimer...) et autres maladies du cerveau. Des perspectives stupéfiantes se présentent pour la santé publique des prochaines générations.

Cet ouvrage de la collection « L'Actualité Chimique-Livres » fait suite au colloque de la série « Chimie et... » de la Fondation de la Maison de la Chimie.

À commander chez votre libraire ou sur laboutique.edpsciences.fr

L'électrochimie à la sauvegarde du patrimoine culturel métallique

Élodie Guilminot

- Résumé** Cet article présente plusieurs applications de l'électrochimie pour restaurer des objets du patrimoine culturel métallique. Le premier exemple concerne les traitements des objets ferreux dont la corrosion est active à cause de la présence des ions chlorure. Ces ions chlorure sont extraits de l'objet par électrolyse. Les autres traitements électrolytiques pratiqués en conservation-restauration permettent de réduire les produits de corrosion présents à la surface des objets. Le cas des objets en plomb et des objets en argent sont explicités.
- Mots-clés** **Corrosion, patrimoine culturel métallique, archéologie, restauration, conservation, traitements électrolytiques.**
- Abstract** **Electrochemistry to safeguard metallic cultural heritage**
This paper presents several applications of electrochemistry to restore metallic objects from cultural heritage. The first example is the treatment of iron objects with active corrosion due to chloride ions. These chloride ions are extracted from the object by electrolysis. The other electrolytic treatments practiced in conservation-restoration is the electrolytic reduction of the corrosion products on the surface of objects. The examples of lead and silver objects are explained.
- Keywords** **Corrosion, metallic cultural heritage, archaeology, restoration, conservation, electrolytic treatments.**

Les techniques électrochimiques sont couramment utilisées dans les études des phénomènes de corrosion. Elles sont donc très présentes pour caractériser et comprendre les objets archéologiques métalliques qui ont subi plusieurs siècles d'altérations [1-2]. L'électrochimie permet aussi de traiter les objets métalliques constituant notre patrimoine culturel. Dès les années 1970, l'électrolyse est apparue comme une solution pour traiter les objets ferreux provenant du milieu marin [3].

Par la suite, l'électrolyse a connu un essor particulier en France, grâce au laboratoire EDF-Valecra. Dans les années 1980-1990, ce laboratoire a promu l'utilisation de l'électricité dans les traitements de restauration, en développant de nombreux protocoles en fonction des matériaux à conserver [4]. Ces traitements ont maintenant intégré les laboratoires de conservation-restauration [5] et continuent d'être optimisés d'année en année.

Ce court article ne pouvant pas aborder les multiples utilisations de l'électrochimie appliquée à la conservation du patrimoine culturel métallique, il offre un bref aperçu des techniques électrochimiques les plus répandues.

Principe d'un traitement électrochimique : la stabilisation des ferreux par électrolyse

Pendant leur séjour prolongé en terre ou en mer, les objets métalliques ferreux se corrodent irrémédiablement en formant des produits de corrosion. Dans la majorité des cas, ces derniers contiennent des phases chlorurées, qui sont prédominantes lorsque l'objet provient du milieu marin. Lors de la sortie de fouille de ces objets, la présence d'ions chlorure

associée à la forte augmentation du taux d'oxygène provoque une reprise accélérée de la corrosion, qui peut entraîner la disparition irréversible de la surface d'origine où est inscrite l'histoire de l'objet (inscriptions, décors, mais aussi marques d'usures) (*figure 1*). Ainsi, dès leur arrivée dans les ateliers de conservation-restauration, ces objets subissent un traitement pour les stabiliser mais aussi pour remettre au jour leur surface d'origine. La stabilisation de l'objet est obtenue par l'extraction des ions chlorure présents dans les produits de corrosion, alors que la mise au jour de la surface d'origine consiste à éliminer les concrétions (mélange de calcite, de quartz et d'organismes marins) recouvrant les objets ferreux provenant du milieu marin (*figure 2a*). Ces deux actions peuvent être menées simultanément avec un traitement électrochimique [6]. L'objet est polarisé cathodiquement tandis qu'une cage en acier inoxydable épousant la forme de l'objet est polarisée anodiquement (*figure 3*). Le potentiel de l'objet doit être contrôlé : plus il est bas, plus la cinétique d'extraction des ions chlorure est favorisée, mais plus la réaction de réduction de l'eau, créant un dégagement gazeux d'hydrogène, est importante et peut provoquer la fissuration de l'objet. La valeur du potentiel doit donc répondre à un compromis. En début de traitement, les potentiels les plus bas – jusqu'à - 1,6 V/ESS (électrode saturée au sulfate mercurieux) – sont privilégiés car le dégagement gazeux fragilise les concrétions et facilite ainsi leur élimination. Une fois les concrétions éliminées, le bullage hydrogène est limité, en choisissant un potentiel de - 1,45 V/ESS pour éviter la fissuration de l'objet, tout en continuant à extraire les ions chlorure provenant des produits de corrosion vers l'électrolyte. La concentration en ions chlorure de l'électrolyte est mesurée périodiquement. Les bains doivent être renouvelés régulièrement, dès la saturation de la solution en ions chlorure. Le traitement par électrolyse



Figure 1 - Boîte à feu en fer forgé provenant de l'épave génoise *La Lomellina* (XVI^e siècle). Cliché J.G. Aubert, Laboratoire Arc'Antique, DR.



Figure 2 - Canon provenant de l'épave de l'*Alcide* datant du début du XVIII^e siècle, exposé dans la ville de Carantec, avant traitement (a) et après traitement (b). Cliché J.G. Aubert, Laboratoire Arc'Antique, DR.

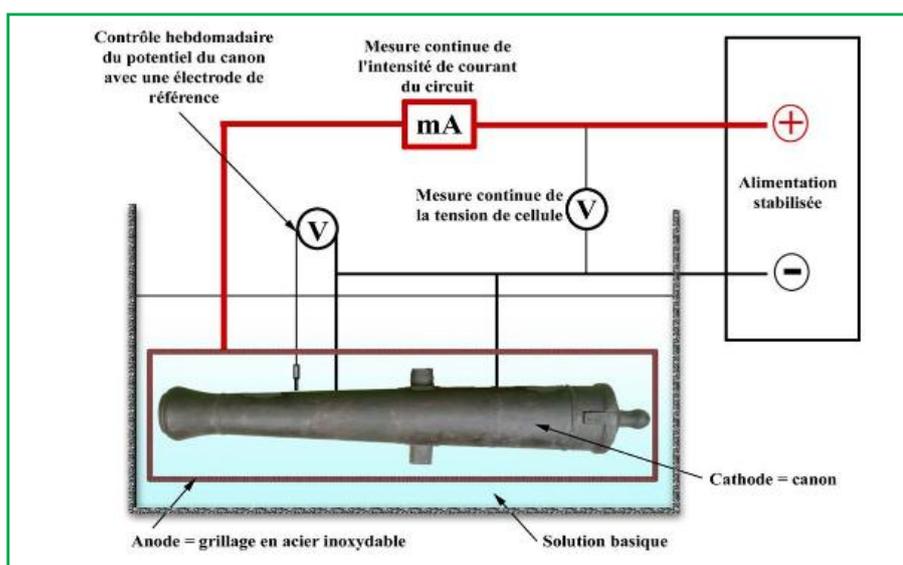


Figure 3 - Schéma de principe de traitement de stabilisation d'un canon par électrolyse.

est terminé dès que la concentration en ions chlorure dans l'électrolyte devient suffisamment faible (< 15 ppm). Pour les objets provenant du milieu marin, les quantités d'ions chlorure à extraire sont très importantes : elles peuvent atteindre

plusieurs kilogrammes pour un canon en fonte de fer d'une tonne. La durée du traitement va dépendre de la nature du matériau, de son état de dégradation et de son lieu d'origine. Pour les objets de grandes dimensions provenant du milieu sous-marin, les durées moyennes sont de 1,5 à 2 ans pour les fers forgés et de 2 à 3 ans pour les fontes de fer, mais la stabilisation de certains canons en fonte de fer très altérés nécessite parfois plus de 5 ans de traitement.

Le traitement par électrolyse permet un nettoyage homogène et respectueux de la surface d'origine (figure 2). Un tel traitement peut « faire parler » l'objet en révélant des inscriptions à sa surface, telles que la marque du fondeur, élément primordial à l'identification de l'objet.

Autres applications : réduction d'un produit de corrosion

Les techniques électrochimiques peuvent aussi s'avérer performantes lorsque les produits de corrosion englobent la surface d'origine. La réduction de ces produits de corrosion peut stabiliser la surface, la nettoyer et parfois améliorer sa lisibilité sans modifier l'intégrité de l'objet.

Dans le cas des objets en plomb, la présence de vapeurs d'acides organiques provoque la formation de dépôts poudreux blancs volumineux peu adhérents. Ces produits de corrosion, constitués de carbonates de plomb, peuvent se manifester uniquement en quelques points ou recouvrir toute la surface de l'objet en diminuant sa lisibilité. Pour stabiliser l'objet, la réduction en plomb des carbonates de plomb est préconisée par voie électrochimique : l'objet en plomb est polarisé cathodiquement à -1,3 V/ESS dans une solution de sulfate de sodium (pH neutre). En plus d'assurer la conservation de l'intégrité de l'objet, le traitement électrochimique des objets en plomb offre un autre avantage par rapport à un nettoyage mécanique : il minimise les risques de pollution. Le plomb est un matériau toxique, mutagène et reprotoxique ; il est particulièrement dangereux sous la forme de carbonates de plomb, produits pulvérulents. Lors d'un nettoyage mécanique, les poussières de plomb se dispersent et peuvent contaminer l'environnement et l'opérateur s'il n'est pas correctement protégé, alors que la réduction électrochimique des produits de corrosion assure le confinement des composés du plomb.

Une autre application très répandue des traitements électrochimiques concerne les objets en argent qui, exposés à des atmosphères soufrées, se ternissent en formant des sulfures

d'argent. Les nettoyages chimiques ou mécaniques permettent de restituer l'éclat métallique en éliminant les produits de corrosion noirs de l'argent. Le procédé électrochimique est moins agressif car il permet de nettoyer la surface sans perte de matière : la réduction des sulfures d'argent en argent. Ce traitement est réalisé en polarisant cathodiquement l'objet dans une solution de sesquicarbonates de sodium (mélange équimolaire de carbonate et d'hydrogencarbonate de sodium (pH = 10)) avec, de préférence, une contre-électrode en platine. Le potentiel de réduction est généralement déterminé avant le traitement, en traçant la courbe voltamétrique de réduction cathodique. Pratiquement, le maximum du pic de réduction, qui dépend de l'épaisseur de la couche de ternissement, est choisi comme potentiel de réduction sauf lorsque ce dernier est au-delà du démarrage du dégagement d'hydrogène. Le bullage hydrogène peut induire des phénomènes de fragilisation, d'autant plus importants sur des matériaux fissurés comme les plaques et feuilles d'argent.

Développement des techniques innovantes

Les techniques électrochimiques décrites précédemment sont appliquées sur des objets comportant un seul matériau, mais si l'objet est plus complexe (matériau composite) ou lorsque la corrosion est très localisée, l'immersion totale de l'objet pour un traitement électrolytique est rarement préconisée. Pour ces cas particuliers, très fréquents dans le milieu de la conservation des biens culturels, des techniques innovantes sont développées. Ainsi, la haute école de conservation-restauration de Neuchâtel (HE-Arc) a mis au point un pinceau électrolytique, le Pleco [7], qui a été utilisé initialement pour le nettoyage des reliquaires du trésor de l'abbaye de Saint-Maurice d'Agaune (Suisse). Il a ainsi permis d'éliminer les ternissures sur des pièces composites d'orfèvrerie (bois/argent/dorure/nielle). Actuellement, ce pinceau électrolytique est éprouvé pour le traitement localisé des objets composites plomb/textiles, tels que les bulles papales encore associées à leur parchemin *via* des lacs (éléments de textiles en soie ou en chanvre) [8].

L'essor des nouvelles technologies de l'information et de la communication (TIC) a aussi été bénéfique aux traitements électrolytiques dans le milieu de la conservation-restauration. Il a permis de développer un système piloté à distance [9]. Les possibilités offertes par ce système permettent d'envisager la réalisation des traitements électrolytiques sur site (près du lieu de découverte ou d'exposition), ce qui offre l'avantage de limiter la manutention et le transport d'objets lourds. De plus, les acteurs locaux (collectivités, archéologues, musées...) peuvent de ce fait être associés et réaliser des actions de communication autour de ces objets pendant leur immobilisation. Ainsi deux canons de l'île de Batz ont pu être traités sur site *via* le laboratoire Arc'Antique.

Conclusions

Les techniques électrochimiques les plus répandues dans les ateliers de restauration sont l'électrolyse pour extraire les ions chlorure des objets ferreux mais aussi des cuivreux, la réduction des produits de corrosion du plomb, ainsi que le nettoyage des surfaces en argent terni. Même si ces techniques ont été initiées dans les années 1970-1980, elles connaissent toujours des évolutions grâce aux innovations technologiques. De nouvelles applications de l'électrochimie sont toujours envisageables comme le traitement des métaux récents (« d'un point de vue archéologique »), tels que les alliages aluminium, ou l'utilisation des nanotechnologies, notamment dans le domaine des capteurs pour le suivi d'un traitement ou en conservation préventive (par exemple, le suivi de l'environnement).

Références

- [1] *Corrosion of Metallic Heritage Artefacts, EFC (European Federation of Corrosion) 48*, P. Dillmann, G. Béranger, P. Piccardo, H. Matthiesen (eds), Woodhead Publishing Ltd & CRC Press LLC, **2007**.
- [2] *Corrosion and Conservation of Cultural Heritage Metallic Artefacts, EFC (European Federation of Corrosion) 65*, P. Dillmann, D. Watkinson, E. Angelini, A. Adriaens (eds), Woodhead Publishing Ltd, **2013**.
- [3] North N.A., Conservation of metals, in *Conservation of Marine Archaeological Objects*, C. Pearson (ed.), Butterworths, **1987**, p. 207-252.
- [4] *Électricité et Archéologie*, N. Lacoudre (ed.), Électricité de France, Collection Valectra, **1991**.
- [5] Degryny C., Use of electrochemical techniques for the conservation of metal artefacts: a review, *J. Solid State Electrochem.*, **2010**, 14, p. 353.
- [6] Guilminot E., Neff D., Rémazeilles C., Reguer S., Kergourlay F., Pelé C., Dillmann P., Refait P., Nicot F., Mielcarek F., Huet N., Rebière J., Influence of crucial parameters on the dechlorination treatments of ferrous objects from seawater, *Studies in Conservation*, **2012**, 57, p. 227.
- [7] Degryny C., Jeanneret R., Witschard D., Baudin C., Bussy G., Carrel H., A new electrolytic pencil for the local cleaning of silver tarnish, *Studies in Conservation*, **2015**, sous presse.
- [8] Fontaine C., Guilminot E., Jeanneret R., Rossetti L., Traitement localisé des produits de corrosion du plomb. Application du Pleco et étude comparative de techniques conventionnelles, in « *Proceedings* du colloque des Journées des restaurateurs (16-17 oct. 2014), Arles, **2014**.
- [9] Guilminot E., Baron G., Memet J.B., Huet N., Le Noc E., Roze J.P., Electrolytic treatment of archaeological marine chlorine iron objects by remote control, *Proceedings of ICOM Métal 2007*, Amsterdam, 17-21 sept. 2007, **2007**, 3, p. 38.



Elodie Guilminot

est ingénieur de recherche au Laboratoire Arc'Antique, Nantes*.

* Laboratoire Arc'Antique, Grand Patrimoine de Loire-Atlantique, 26 rue de la Haute Forêt, F-44300 Nantes.
Courriel : Elodie.Guilminot@arcantique.org



La SCF et L'Actualité Chimique sur Facebook, vous aimez ?

Parlez-en autour de vous,
et invitez vos amis et collègues à nous rejoindre !

facebook

https://www.facebook.com/SocieteChimiquedeFrance

La biocorrosion : nouvelles approches

Marie F. Libert et Olivier Bildstein

Résumé Les matériaux métalliques en milieu immergé sont sujets à des phénomènes de biocorrosion ou corrosion influencée par les microorganismes. Leur étude nécessite une approche multidisciplinaire qui s'intéresse aujourd'hui aux mécanismes de communication des bactéries au sein d'un biofilm, au développement de techniques électrochimiques locales et d'expériences intégrales *in situ*, ou encore au développement de modélisation mécanistique pour prédire la durabilité des matériaux sur le long terme.

Mots-clés **Biocorrosion, électrochimie, biofilm, vitesses de biocorrosion, modélisation.**

Abstract **The biocorrosion: new approaches**

Immersed metallic materials are concerned by microbial induced corrosion phenomena. Their study requires a multidisciplinary approach which focuses today on quorum sensing signal within biofilms, local electrochemical techniques, integrated *in situ* experiments, and mechanistic modelling to predict long term behavior of materials.

Keywords **Biocorrosion, electrochemistry, biofilm, biocorrosion rate, modelling.**

Si les phénomènes de corrosion sont largement étudiés depuis plusieurs siècles, c'est dans les années 1930-1950 que l'influence des microorganismes sur l'évolution de la corrosion est apparue dans la littérature. Cette action des bactéries ne conduit pas à une nouvelle forme de corrosion, mais peut en modifier les cinétiques. Dans un contexte anglophone, on utilise le terme « microbial induced corrosion (MIC) : corrosion influencée par les microorganismes. Pour simplifier, le mot « biodétérioration » a été proposé pour généraliser l'action des microorganismes sur tous types de matériaux (métallique, minéral, organique). Lorsque l'on considère uniquement les matériaux métalliques, comme ce sera le cas de cet article, c'est le terme biocorrosion qui reste usité.

Les phénomènes de biocorrosion sont des phénomènes complexes qui nécessitent une approche multidisciplinaire, avec cependant une spécialité scientifique qui réunit microorganismes et corrosion : l'électrochimie.

Mécanismes de biocorrosion

Le métabolisme bactérien s'appuie sur des réactions d'oxydo-réduction entre une molécule réductrice (donneur d'électrons) et une molécule oxydante (accepteur d'électrons), réactions énergétiques pour les bactéries et comparables aux réactions électrochimiques anodiques ou cathodiques de la corrosion. Les bactéries influençant la corrosion ont ainsi différentes propriétés métaboliques : réduction de l'oxygène, des sulfates, des thiosulfates et du fer ferrique, et oxydation de matière organique, de sulfures, des ions ferreux, ou encore de l'hydrogène. De l'énergie est récupérée par ces réactions d'oxydo-réduction pour permettre la production de molécules complexes comme des protéines ou encore des substances polymères extracellulaires (EPS).

Le *tableau* page 106 rappelle quelques métabolismes des bactéries souvent impliquées dans les phénomènes de biocorrosion.

La biocorrosion englobe tous les phénomènes de corrosion dans lesquels les bactéries agissent directement ou indirectement par l'intermédiaire de leur métabolisme, soit

en attaquant la couche passivante, soit en stimulant les réactions anodiques ou cathodiques à la surface des métaux par différents mécanismes :

- oxydo-réduction des produits de corrosion de la couche passivante ;
- production d'acides ou de composés corrosifs (sous-produits des réactions d'oxydo-réduction : ammoniacale, sulfure...);
- production de protéines : enzymes biocatalyseurs des réactions ou molécules électroactives ;
- production d'EPS organisées en biofilms créant des gradients de substances chimiques (oxygène, acides, sulfures...) et capables de piéger des ions métalliques.

Matériaux, milieux, microorganismes

L'identification des mécanismes possibles de biocorrosion est basée sur les interactions fortes entre matériaux, milieux et microorganismes [1]. Le développement de microorganismes dans l'environnement de surfaces métalliques est gouverné par les apports de nutriments fournis par le milieu – *i.e.* par la composition de l'eau dans laquelle sont immergés les matériaux : oxygène, sulfates, matière organique – ou par les matériaux – fer, hydrogène de corrosion, électrons. Il faut à cet égard citer de récents travaux démontrant l'accélération de la réaction cathodique par consommation directe des électrons à la surface de l'acier par des bactéries sulfato-réductrices (« sulfate reducing bacteria » : SRB) [2].

En ce qui concerne l'aspect matériau, la plupart des métaux et alliages sont sensibles à la biocorrosion : fer, aciers non ou faiblement alliés, aciers inoxydables, cuivre, aluminium et leurs alliages. Cependant, le titane et ses alliages sont particulièrement résistants à l'action des microorganismes, ce qui s'explique par la stabilité thermodynamique de leur couche passivante [3].

Biofilm

Milieu, bactéries et surfaces colonisées sont aussi les acteurs mis en jeu dans la formation des biofilms bactériens

Réactions d'oxydo-réduction catalysées par les bactéries fréquemment rencontrées dans les situations de biocorrosion.

Famille bactérienne	Réducteur, donneur d'électrons Réaction anodique	Oxydant, accepteur d'électrons Réaction cathodique	Produits de la réaction
Bactéries ferro-oxydantes aérobies	H ₂ S	O ₂	SO ₄
Bactéries sulfo-oxydantes aérobies	Fe ²⁺	O ₂	Fe ³⁺
Bactéries sulfato-réductrices anaérobies (SRB)	Molécule organique (acétate) H ₂	SO ₄	H ₂ S
Bactéries ferriréductrices anaérobies (IRB)	Molécule organique (acétate) H ₂	Fe ³⁺	Fe ²⁺

formés d'une matrice d'EPS impliquée dans l'accélération des phénomènes de biocorrosion par la formation de cellules de concentration chimique créant une interface hétérogène entre le milieu et le métal [1]. Ces EPS sont aussi à l'origine de la résistance des biofilms aux biocides.

Afin de limiter la formation des biofilms, des études sont menées pour inhiber les mécanismes de communication mis en œuvre par les bactéries comme la production de molécules du « quorum sensing » : signaux essentiels à l'établissement d'une communauté ordonnée en biofilm [4], ou encore la production de composés transporteurs d'électrons entre la bactérie et le métal sans nécessité de contact physique [5].

Mesurer les vitesses de (bio)corrosion

Pour étudier les phénomènes de biocorrosion, les méthodes couramment employées en électrochimie telles que la mesure du potentiel de corrosion libre, ou encore le courant et la résistance de polarisation, la voltamétrie cyclique ou la spectroscopie d'impédance, ont été largement utilisées dans la littérature avec le défi d'y introduire des cultures de microorganismes dans des cellules électrochimiques stériles. Elles ont permis de conclure que la présence de bactéries aérobies – bactéries oxydant le fer – ou anaérobies – comme les SRB ou IRB (« iron reducing bacteria » : bactéries ferriréductrices) – augmentent la vitesse de corrosion d'un acier peu ou non allié d'un facteur de 2 à 5 (de 10 à 50 µm/an), le plus souvent sous forme d'une corrosion généralisée [6]. Mais des cas de corrosion localisée sévère ont aussi été observés (vitesse de corrosion localisée de plusieurs mm ou dizaines de mm/an) en présence de zones hétérogènes (en termes de pH, de concentration locale en oxygène ou en espèces chimiques comme les sulfures), avec formation

de piqûres (voir *figure*) [7-8]. Pour caractériser et mesurer cette réactivité aux interfaces, on préfère aujourd'hui des techniques électrochimiques locales (mesures d'impédance) qui permettent d'étudier des phénomènes se développant au sein de grandes structures mais localisés sur des petites surfaces (< 1 cm²) [9].

Les mesures des vitesses de corrosion sont généralement obtenues par ces méthodes électrochimiques associées à des mesures de pertes de masse des matériaux en présence ou non de microorganismes. Récemment, une approche géochimique utilisant les concentrations en éléments dissous (hydrogène, Fe²⁺, Fe³⁺), associées à une caractérisation des surfaces par spectroscopie Raman et microscopie électronique, ont permis de conclure quant aux mécanismes d'attaque des aciers par des IRB, à savoir la bioréduction de la magnétite (produit de corrosion contenant du Fe³⁺) couplée à la bio-oxydation de l'hydrogène de corrosion [10].

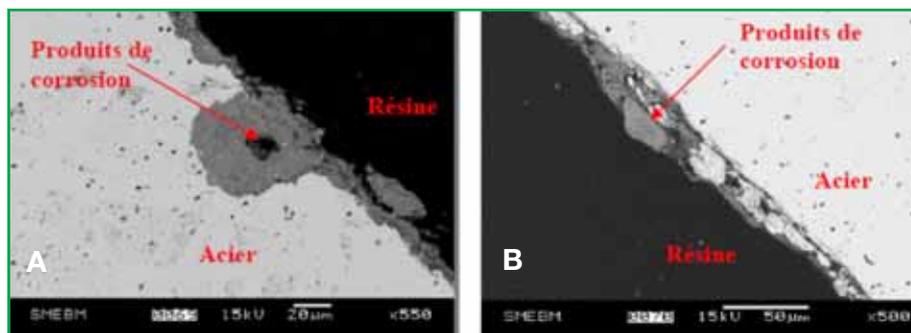
Applications industrielles

Outre son aspect multidisciplinaire, il faut ajouter que la biocorrosion est un phénomène qui touche particulièrement les industries utilisant des matériaux métalliques en milieu immergé (corrosion aqueuse) : industrie d'extraction du gaz et du pétrole (systèmes de production et d'injection d'eau), centrales de production d'électricité (circuits de refroidissement), stockage profond d'énergie ou de déchets, installations portuaires... Récemment, le programme européen « Biocor » [11] a réuni de 2009 à 2013 seize partenaires, chercheurs et industriels, pour constituer, grâce à la formation par la recherche, un pool de futurs experts en biocorrosion capables d'apporter des solutions innovantes aux industriels. Ce programme s'est orienté vers des études de cas pratiques de biocorrosion dans le domaine du pétrole et de l'énergie, le partage de méthodologies et protocoles et la distribution d'échantillons de terrain pour des études en laboratoire. Ces études ont dans un premier temps utilisé des cultures pures de microorganismes permettant de mettre en évidence les chemins réactionnels reflétant la dynamique d'une espèce bactérienne, comme la réduction de la magnétite par des IRB [10], ou l'effet des sulfures produits par les SRB [1]. Par ailleurs, des études de laboratoire avec des populations mixtes issues de cas réels ont permis :

- de mettre en évidence l'impact de ces activités bactériennes, en étant attentif à l'interprétation des résultats qui doit tenir compte des conditions expérimentales car elles sont souvent plus favorables au développement des microorganismes qu'en milieu naturel (ajout de vitamines, excès de nutriments...);
- de développer de nouvelles applications (sondes de détection de processus métaboliques, support à l'évaluation du risque de biocorrosion) ou encore de tester des biocides ou des peintures antifouling.

Perspectives

Pour aller plus loin dans la compréhension et la prédiction des phénomènes de biocorrosion, les études se tournent maintenant vers de nouvelles approches expérimentales et la modélisation numérique.



Sections polies de coupons d'acier montrant l'aspect de corrosion localisée en présence (A) ou en absence (B) de SRB (d'après [8]).

La réalisation d'expériences intégrales *in situ* doit être développée avec l'exposition d'électrodes dans le milieu naturel, la réalisation de boucles de circulation d'eau stérile ou avec microorganismes, en conditions aérées et désaérées, de manière à mettre en évidence les couplages entre les différents phénomènes et composants du système.

Les études de laboratoire, limitées actuellement par des cultures de bactéries de type discontinu, doivent être étendues à la réalisation de cultures en continu, en milieu anaérobie avec suivi électrochimique, ce qui pourrait constituer une avancée critique permettant à la fois de se rapprocher des systèmes réels et de faciliter la calibration des modèles numériques (en travaillant avec des paramètres physico-chimiques constants).

À cet égard, le développement de la modélisation mécanique de la biocorrosion arrive à maturité et permet d'envisager la prédiction de la durabilité des matériaux sur le long terme (cf. travaux dans le cadre des stockages profonds [12]). Ces modèles intègrent en effet les paramètres spécifiques aux cinétiques bactériennes tenant compte des conditions redox, de la disponibilité en substrats énergétiques et nutritifs et de l'activité de l'eau [13-15]. Les principaux verrous scientifiques restent le nombre important de paramètres lié à ce type de modélisation et leur détermination, ainsi que la quantification de l'activité bactérienne effective dont le lien avec le nombre de cellules reste à mettre en évidence.

Références

- [1] Libert M., Schütz M.K., Esnault L., Féron D., Bildstein O., *Bioelectrochemistry*, **2014**, *97*, p. 162.
- [2] Venzlaff H. *et al.*, *Corrosion Science*, **2013**, *66*, p. 88.
- [3] Féron D., Crusset D., *Corrosion Engineering Science and Technology*, **2014**, *49*, p. 540.
- [4] Haras D., Biofilms et altérations des matériaux : de l'analyse du phénomène aux stratégies de prévention, *Matériaux & Techniques*, **2005**, *93*, p. 27.
- [5] Lovley D.R. *et al.*, *Nature*, **1996**, *382*, p. 445.
- [6] Pitonzo B.J. *et al.*, *Corrosion*, **2004**, *60*, p. 64.
- [7] Li S.Y. *et al.*, *Corrosion*, **2001**, *57*, p. 815.
- [8] El Hajj H. *et al.*, *Physics and Chemistry of the Earth*, **2010**, *35*, p. 248.
- [9] Moreira R., Schütz M.K., Libert M., Tribollet B., Vivier V., *Bioelectrochemistry*, **2014**, *97*, p. 69.
- [10] Schütz M.K., Schlegel M.L., Libert M., Bildstein O., *Environ. Sci. Technol.*, **2015**, *49*, p. 7483.
- [11] www.biocor.eu
- [12] Bildstein O., Claret F., Stability of clay barriers under chemical perturbations, In *Developments in Clay Science*, Elsevier, **2015**, *6C*.
- [13] Melchers R.E., *Bioelectrochemistry*, **2014**, *97*, p. 89.
- [14] King F., *Jom*, **2014**, *66*, p. 526.
- [15] King F., Kolar M., Stroes-Gascoyne S., Maak P., *Scientific Basis for Nuclear Waste Management XXVII*, **2004**, *807*, p. 811.



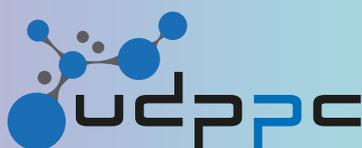
M.F. Libert

Marie F. Libert (auteur correspondant) et **Olivier Bildstein** sont ingénieurs de recherche au CEA, Laboratoire de Modélisation des Transferts dans l'Environnement*.



O. Bildstein

* Laboratoire de Modélisation des Transferts dans l'Environnement, CEA, DEN, DTN, SMTA, F-13108 Saint-Paul-Lez-Durance.
Courriels : marie.libert@cea.fr ; olivier.bildstein@cea.fr



L'Union des professeurs de physique et de chimie

Une association d'enseignants au service des enseignants

Tous les Bup de 1907 à ce jour
en téléchargement gratuit pour toute adhésion et abonnement

Publication numérique mensuelle
avec impression papier trimestrielle



Consultation du Bup en ligne
par articles et par numéro avec BupDoc

- ◆ Pour tous : 1907 → 2008
- ◆ Pour les abonnés : 2009 → 2016



Un congrès organisé chaque année
par une académie différente



Le site : <http://www.udppc.asso.fr>

Espace Labo

Textes statutaires et documents
Gestion du laboratoire...

Espace Collège

Programmes
Liens intéressants

Espace Lycée

Enquêtes
Programmes...

Documents thématiques

Autour de la classification périodique
Météorologie...

Siège social et courrier : 42 rue Saint-Jacques - 75005 PARIS
Tél. : 01 40 46 83 80 - Fax : 01 46 34 76 61 - secretariat.national@udppc.asso.fr

La corrosion en milieu pétrolier

Jean Kittel

Résumé

La corrosion en milieu pétrolier est principalement liée à la présence de gaz acides (CO₂ et H₂S) et d'acides organiques dans les gisements. Les eaux de production y présentent généralement des pH modérément acides avec des vitesses de corrosion potentiellement très importantes. Néanmoins, ces environnements sont également favorables à la précipitation de sels de fer, principalement carbonates ou sulfures, qui peuvent dans certains cas protéger de manière très efficace les surfaces métalliques. L'évaluation des risques de corrosion en service nécessite alors de traiter avec une égale importance les aspects purement électrochimiques de la corrosivité du milieu et le caractère protecteur ou non des dépôts.

Mots-clés

Corrosion, électrochimie, CO₂, dépôt.

Abstract

Corrosion in oil and gas production

Corrosion in oil and gas production is mainly associated with acid gases (CO₂ and H₂S) and organic acids. Although the pH of production water is usually weakly acid, corrosion rates as high as several mm/years are easily encountered. However, CO₂ and H₂S are also prone to precipitation of iron carbonate and iron sulfide, which may result in the build-up of highly protective corrosion scale. In order to accurately predict corrosion risks in service, equal importance must be given to electrochemical aspects (solution corrosiveness) and stability and protectiveness of corrosion scale.

Keywords

Corrosion, electrochemistry, CO₂, deposit.

Les milieux aqueux corrosifs rencontrés dans la production d'huile et de gaz peuvent être extrêmement complexes et variés. Il est néanmoins possible de dégager quelques caractéristiques principales dans leur composition : une salinité variable, entre quelques mg/L dans les eaux de condensation et jusqu'à plusieurs centaines de g/L dans les eaux de gisement ; un pH moyennement acide à proche de la neutralité, contrôlé par la présence de gaz acides dissous (CO₂, H₂S), d'acides organiques (acide acétique), ainsi que par les sels dissous pouvant tamponner le milieu (carbonates et sulfures de fer, carbonates de calcium...) ; une teneur nulle en oxygène dissous.

Le raccourci courant qui consiste à assimiler la corrosion en milieu pétrolier à la corrosion par le CO₂ ne doit donc surtout pas faire oublier l'impact considérable que peuvent avoir les autres éléments présents dans le milieu, et qui peuvent aussi bien jouer sur le pouvoir corrosif « électrochimique » global que sur la protectivité des dépôts de corrosion et l'émergence de conditions favorables à un développement local de zones de corrosion active. Pour l'application industrielle, la corrosion localisée représente le risque principal.

La plupart des modèles de prédiction des risques de corrosion utilisés dans l'industrie pétrolière et gazière intègrent ainsi ces deux aspects fondamentaux : une évaluation de la corrosivité potentielle du milieu corrosif, qui correspond en pratique à la corrosion du métal exempt de dépôts de corrosion ; et une évaluation des possibilités de maintenir des zones localisées de corrosion active adjacentes à des zones protégées ou se corrodant moins vite, fortement influencées par les dépôts de corrosion et le couplage entre électrochimie sous dépôt, précipitation et transport des espèces réactives. Il est important de bien définir à ce stade le niveau de précision attendu pour ce type de modèle par l'utilisateur industriel [1]. Dans la très grande majorité des cas, la prédiction d'un risque de corrosion inférieur à un seuil de 0,1 mm/an ou au contraire supérieur à 1 mm/an est une information suffisante : dans le premier cas, la corrosion est considérée comme négligeable et l'emploi de nuances d'acier faiblement allié est possible sans précautions particulières ; dans le second cas, il est obligatoire de prévoir des mesures telles que l'ajout d'inhibiteurs ou l'utilisation d'alliages résistant à la corrosion.

Cet article vise ainsi à traiter avec la même importance ces deux aspects fondamentaux de la corrosion pétrolière, qui peuvent sans doute être transposés à la grande majorité des corrosion industrielles : le côté purement électrochimique, qui donne une indication de la corrosivité potentielle du milieu ; et la protectivité (ou absence de) des dépôts formés par précipitation des produits de corrosion,

qui contrôle à la fois la vitesse globale de corrosion et son caractère éventuellement localisé. Depuis leur introduction dans le modèle Cormed développé par Elf sur la base des travaux de thèse de M. Bonis [2], ces principes sont maintenant repris par un grand nombre de modèles prédictifs de corrosion pétrolière.

Électrochimie des solutions pétrolières

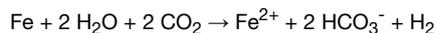
Comme indiqué en introduction, les modèles de prédiction des risques de corrosion en milieu industriel n'ont pas besoin d'une grande précision numérique, mais simplement d'établir avec un degré de confiance raisonnable l'ordre de grandeur de la corrosivité potentielle. Sur le plan chimique, la connaissance précise de la composition du milieu, notamment les concentrations en acides faibles et leurs anions (acide carbonique, acétique...) ainsi qu'en sels dissous (NaCl, CaCO₃, etc.), est un pré-requis indispensable pour une prédiction fiable du pH *in situ*. Dans ces solutions d'acide faible à pH modéré (4-6), il est bien connu que le pouvoir oxydant est généralement plus élevé que dans les solutions diluées d'acide fort de même pH. Cette contribution supplémentaire, qui a fait l'objet de très nombreux travaux, s'explique par une participation de l'acide faible au transport d'acidité vers la surface métallique, suivie par une production locale de proton avec la dissociation du CO₂ (effet tampon) [2-8]. Les seules réactions électrochimiques à considérer pour évaluer la corrosivité potentielle d'une solution aqueuse contenant du CO₂ dissous sont donc la réduction du proton et l'oxydation du fer. Les expressions de cinétique électrochimique utilisées pour décrire ces deux réactions sont généralement de la forme très classique :

$$J = F \times k \times 10^{\left(\frac{E - E_{rev}}{b}\right)}$$

Même si les valeurs des constantes cinétiques peuvent varier d'un auteur à l'autre, les ordres de grandeur sont toujours assez similaires, ce qui est bien suffisant pour l'objectif industriel visé. L'intégration plus complète qui tient compte également des processus de diffusion ainsi que de l'ensemble des cinétiques chimiques est décrite dans le détail dans de nombreux articles aisément accessibles [4-5, 9-10]. À titre d'illustration, la vitesse de corrosion de l'acier à température ambiante dans une eau classique sous 1 bar de CO₂ est de l'ordre de 1 mm/an.

Les processus réactionnels pour H₂S et l'acide acétique peuvent se traiter de manière similaire, même s'il semble que H₂S puisse avoir

une activité électrochimique propre en subissant une réduction directe [11-12], alors que l'acide acétique n'intervient qu'à travers un effet tampon similaire au CO_2 [13]. Pour ces trois acides majoritaires en production pétrolière, les bilans des processus de corrosion peuvent donc s'écrire :



Cet apparent parallélisme réactionnel masque néanmoins une différence fondamentale : dans les deux premiers cas, les produits de la réaction sont l'anion et le cation d'un sel précipitable (respectivement FeCO_3 et FeS), alors que dans le troisième, l'acétate de fer reste parfaitement soluble. Il s'en suit que les mécanismes de formation de dépôts de corrosion sont fondamentalement différents selon la nature de l'acide faible ou en présence de mélanges d'acides. Or l'évolution de la corrosion aux échelles de temps intéressantes pour les applications industrielles est nécessairement sous influence de ces dépôts. Une étude fortement couplée entre électrochimie, précipitation, diffusion et cinétique chimique est alors nécessaire.

Protectivité des dépôts et corrosion localisée

L'effet des dépôts de corrosion gouverne le passage entre la corrosivité potentielle, issue des calculs ou mesures électrochimiques sur métal nu, et la corrosivité vraie, correspondant à l'état stationnaire atteint dans les conditions industrielles, et qui correspond très souvent au métal recouvert par des dépôts hétérogènes de produits de corrosion. Deux questions principales doivent alors être traitées : est-ce que la formation des dépôts de corrosion conduit à diminuer la vitesse de corrosion vraie par rapport à la corrosivité potentielle ? Et est-ce que des conditions favorables à une localisation de la corrosion sont possibles ?

Répondre à ces questions nécessite de bien comprendre les interactions fines entre le dépôt, le transport des espèces vers et depuis la surface du métal, ainsi que les réactions électrochimiques. Le très grand nombre de paramètres qui gouvernent le mode de formation des dépôts et leurs propriétés rendent les études de laboratoire quasi systématiquement incapables de représenter de manière contrôlée les conditions réelles en service. Pour la corrosion en milieu pétrolier, trois cas de figure principaux peuvent être distingués.

Cas du CO_2 pur : dépôt protecteur insoluble cationique

La réaction cathodique en surface du métal est alimentée par diffusion de l'oxydant à travers le dépôt. L'espèce majoritaire à considérer est le CO_2 , dont la concentration est très supérieure à celle du proton H^+ . La réaction de corrosion a donc comme produits l'ion ferreux et l'ion bicarbonate, dont les concentrations augmentent rapidement en fond de porosité à proximité de la surface du métal. Ceci conduit à une alcalinisation de la solution et donc à une diminution de la vitesse de corrosion. Ainsi, dès que le produit de solubilité du carbonate de fer est dépassé, la précipitation se produit là où la sursaturation est la plus élevée, soit à proximité immédiate de la surface, diminuant encore la vitesse de corrosion. L'état stationnaire du système correspond alors à un équilibre entre précipitation, corrosion, diffusion et pH local, qui est contrôlé principalement par la difficulté d'évacuer le fer dissous. Ce type de dépôt, formé en présence d'un seul acide faible dont le sel est précipitable, est communément désigné comme dépôt insoluble cationique (IC) et présente toujours un caractère protecteur [14-16].

Cas d'un mélange de CO_2 et d'acide acétique majoritaire : dépôt non protecteur insoluble anionique

Dans cette situation, le transport d'acidité vers la surface est assuré non plus par le seul acide carbonique, mais aussi par l'acide acétique. Les produits de la réaction de corrosion sont alors les cations Fe^{2+} , ainsi que les anions HCO_3^- et CH_3COO^- . Dans le cas de figure le plus défavorable où l'acide acétique est prépondérant,

la concentration en ions HCO_3^- en surface du métal et à travers tout le dépôt peut rester trop faible pour atteindre la sursaturation. La précipitation ne peut alors se produire qu'en surface extérieure du dépôt, lorsque le flux sortant de Fe^{2+} rencontre les ions bicarbonate de la solution. Ce type de dépôt, contrôlé par la disponibilité de l'anion précipitable (ici l'ion bicarbonate), est donc désigné comme insoluble anionique. Il peut conduire à un aspect foisonnant et est généralement totalement non protecteur.

Conditions favorables à l'établissement d'une corrosion localisée

Les conditions de service dans les unités de production de pétrole et de gaz conduisent avec une probabilité certaine à la formation de zones de réactivités électrochimiques distinctes, par exemple en cas d'arrachement local du dépôt. Il est dès lors indispensable de réexaminer les cas précédents en considérant l'existence de zones anodiques et cathodiques distinctes, et les conséquences sur le maintien ou non du caractère protecteur des dépôts. Seul le cas des dépôts insolubles cationiques est traité ici.

Dans les zones cathodiques, les réactions de réduction conduisent à augmenter le pH et la concentration en ions bicarbonate. La conséquence directe est de diminuer la solubilité du fer dissous, et donc d'augmenter la protectivité du dépôt par rapport au cas de la corrosion uniforme traité précédemment. Dans les zones anodiques, l'oxydation du métal conduit à un enrichissement local en ions Fe^{2+} , mais il n'y a cette fois plus de production locale associée d'ions bicarbonate (ces phénomènes étant déplacés dans les zones cathodiques). La solubilité du fer augmente par rapport au cas de la corrosion sous dépôt uniforme, et le dépôt devient donc moins protecteur.

Le maintien ou au contraire la disparition spontanée de la corrosion localisée dépend alors de l'écart entre le gain de protectivité du dépôt dans les zones cathodiques et la diminution de protectivité dans les zones anodiques. Dans le cas de mélanges de CO_2 et d'acide acétique, la balance penchera d'autant plus vers une stabilisation de la corrosion localisée que la teneur en acide acétique sera élevée. Cet effet permet ainsi d'expliquer les règles empiriques établies par l'API (American Petroleum Institute) dans les années 1950, qui indiquaient une augmentation forte du risque de corrosion au-delà d'une concentration en acide acétique de l'ordre de la millimole [17].

Références

- [1] Bonis M.R., Crolet J.L., *Corrosion 1989*, paper 466, NACE International, 1989.
- [2] Bonis M.R., *Thèse de l'INSA de Lyon*, 1982.
- [3] de Waard C., Milliams D.E., *Corrosion*, 1975, 31(5), p. 177.
- [4] Nescic S., Pots B.F.M., Postlethwaite J., Thevenot N., *Journal of Corrosion Science and Engineering*, 1995, 1, paper 3.
- [5] Nescic S., Postlethwaite J., Olsen S., *Corrosion*, 1996, 52(4), p. 280.
- [6] Schmitt G., Rothman B., *Werkstoffe und Korrosion*, 1977, 28(12), p. 816.
- [7] Remita E., Tribollet B., Sutter E., Vivier V., Ropital F., Kittel J., *Corros. Sci.*, 2008, 50, p. 1433.
- [8] Tran T., Brown B., Nescic S., *Corrosion 2015*, paper 5671, NACE International, 2015.
- [9] Lee K.L.J., *PhD Thesis of Ohio University*, Athens (Ohio, USA), 2004.
- [10] Remita E., *Thèse de l'Université Pierre et Marie Curie Paris 6*, 2007.
- [11] Kittel J., Ropital F., Grosjean F., Sutter E.M.M., Tribollet B., *Corros. Sci.*, 2013, 66, p. 324.
- [12] Zheng Y., Brown B., Nescic S., *Corrosion*, 2014, 70, p. 351.
- [13] Tran T., Brown B., Nescic S., Tribollet B., *Corrosion*, 2014, 70, p. 223.
- [14] Crolet J.L., *Métaux Corrosion Industrie*, 1988, 63, p. 279.
- [15] Crolet J.L., *Métaux Corrosion Industrie*, 1989, 64, p. 91.
- [16] Crolet J.L., Béranger G., *Techniques de l'Ingénieur*, 1998, article M150.
- [17] Crolet J.L., Bonis M.R., *Corrosion*, 2010, paper 363, NACE International, 2010.



Jean Kittel

est ingénieur de recherche chez IFP Énergies nouvelles*.

* IFPEN, Rond-point de l'Échangeur de Solaize, BP 3, F-69360 Solaize.
Courriel : Jean.kittel@ifpen.fr

Introduction à l'électrochimie industrielle

Jean François Fauvarque

Résumé

Les procédés électrochimiques sont indispensables pour la production d'éléments tels que l'aluminium, le sodium et le fluor par électrolyse en sels fondus. En milieu aqueux, l'électrolyse de la saumure est un procédé clé pour la production de la soude et du dichlore, donc du poly chlorure de vinyle (PVC). Le cuivre, le zinc, le nickel et le cobalt sont des métaux issus principalement de procédés électrochimiques. Presque tous les métaux peuvent être recyclés et purifiés par un procédé électrochimique. Les traitements de surface électrochimiques sont très utilisés dans les industries mécaniques, en particulier pour éviter la corrosion, ou pour apporter un élément de décoration. Les générateurs électrochimiques constituent également un volet important de l'industrie. L'électrodialyse permet le dessalement d'eaux saumâtres et la purification de solutions aqueuses. La fabrication des réacteurs et des appareils d'électrochimie représente également une part de l'activité industrielle électrochimique, sans compter la production d'un grand nombre de capteurs et d'électrodes, utilisés dans beaucoup d'autres activités industrielles.

Mots-clés

Procédés industriels, métaux non ferreux, traitements de surface, électrochimie, énergie.

Abstract

Overview on industrial electrochemistry

Electrochemical processes are mandatory for the production of elements such as aluminium, sodium and fluorine by molten salts electrolysis. In aqueous medium, production of chlorine and soda from brine electrolysis is a key process for PVC obtention. Copper, zinc, nickel and cobalt are major products of aqueous electrolysis. Almost every metal can be purified by an electrolytic process. Electrodeposition is a key process in mechanical industry corrosion protection and noble metal plating. Batteries manufacturing is another important field of electrochemical industry. Electrodialysis can be used for desalination and water treatment. Industrial electrochemistry includes also specific devices and reactors and a lot of sensors useful in many other fields.

Keywords

Industrial processes, electrolysis, metal electrowinning, metal finishing, energy.

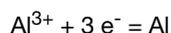
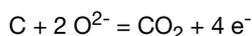
L'industrie électrochimie industrielle s'applique principalement aux procédés de production des métaux, aux traitements de surface, aux générateurs électrochimiques et à la fabrication des appareils électrochimiques. Seules les opérations effectivement industrialisées seront présentées dans cet article ; les lecteurs intéressés trouveront plus d'informations dans la littérature [1-4].

Productions industrielles électrochimiques

Productions en milieux sels fondus

• Préparation de l'aluminium

Le procédé classique repose sur la réduction d'alumine dissoute dans la cryolite, hexafluoroaluminat de sodium (à 960 °C, eutectique à 10 % en poids), avec des anodes en carbone. Tant que la concentration en alumine dans le bain est suffisante, les anions oxygène sont déchargés de préférence aux anions fluorures. La décharge des anions oxygène à l'anode de carbone produit un mélange de CO et de CO₂ :



$$E = 1,18 \text{ V/Al potentiel théorique d'électrolyse}$$

La tension par cellule vaut environ 4 V, soit une surtension d'environ 2,8 V due principalement à la chute ohmique dans le bain.

La formation de CO₂ est préférée car la consommation de l'anode est moindre. Elle se produit à un potentiel un peu plus élevé que pour CO, donc à une densité de courant élevée (environ 1 A/cm²). L'aluminium produit est liquide et titre au moins 99,5 %. Le sodium et le silicium sont deux impuretés résiduelles habituelles ; une purification est donc nécessaire pour certaines applications, par cristallisation fractionnée et/ou fusion de zone. Les sels fondus sont légèrement conducteurs électroniques (électrons dissous) ; le rendement faradique ne dépasse donc pas 95 %. La consommation électrique est importante, de 13 à 15 kWh/kg. La production mondiale atteint 41 millions de tonnes par an (Mt/an), dont 300 000 t/an en France à Dunkerque et Saint-Jean-de-Maurienne. La France importe environ 300 000 t/an et recycle 70 % de l'aluminium utilisé. Les gros producteurs sont la Chine (21 millions de tonnes) et la Russie.

Le cours de l'aluminium se situe au voisinage de 2 US\$/kg ; la production d'aluminium est donc très sensible au coût de l'énergie électrique.

• Sodium

Le sodium est obtenu par électrolyse d'un bain contenant NaCl 28 %, CaCl₂ 26 %, BaCl₂ 46 % ; le bain est liquide à 600 °C. L'anode est en carbone, le dichlore est évacué par

un collecteur en nickel passivé. Le sodium formé surnage et contient un peu de calcium. Un traitement oxydant permet d'éliminer ce calcium et le sodium obtenu est dit de qualité « nucléaire » (utilisable dans les réacteurs nucléaires refroidis au sodium fondu).

L'électrolyse est conduite sous 7 V par cellule (consommation électrique : 10 kWh/kg).

En France, la production atteint 13 000 t/an (usine de Saint-Marcel).

Le lithium est produit de façon analogue en quantité beaucoup plus faible à 40 kWh/kg.

• Magnésium

Le magnésium peut être obtenu selon deux procédés : un procédé thermique, qui utilise la réduction de la magnésite MgO par du ferrosilicium avec distillation du magnésium sous vide, et un procédé électrochimique, qui utilise l'électrolyse du chlorure de magnésium avec un bain contenant NaCl 50-60 %, CaCl₂ 15 %, MgCl₂ 20-30 % à 750 °C. La consommation est de 12 kWh/kg. La production mondiale par électrolyse est de l'ordre de 200 000 t/an ; il n'y a plus de production en France.

Il convient de noter que le sodium et le magnésium sont utilisés pour produire les métaux électropositifs (titane, niobium, terres rares...) à partir de leurs chlorures [5].

• Fluor

Le difluor est obtenu par électrolyse du sel fondu HF-KF vers 60 °C ; l'anode est en carbone, le bac en monel étant la cathode. La tension est élevée : 4-5 V par élément, pour une densité de courant de 0,6 A/cm². En France, le difluor est produit principalement par Areva Comurex.

Le même type de cellule permet la production *in situ* de divers produits fluorés [6].

Productions en milieu aqueux

• Chlore, soude

L'électrolyse de la saumure représente la plus grosse consommation d'électricité en électrochimie industrielle. La production mondiale de chlore est estimée à 77 Mt/an ; il faut en moyenne 3 kWh/kg de dichlore.

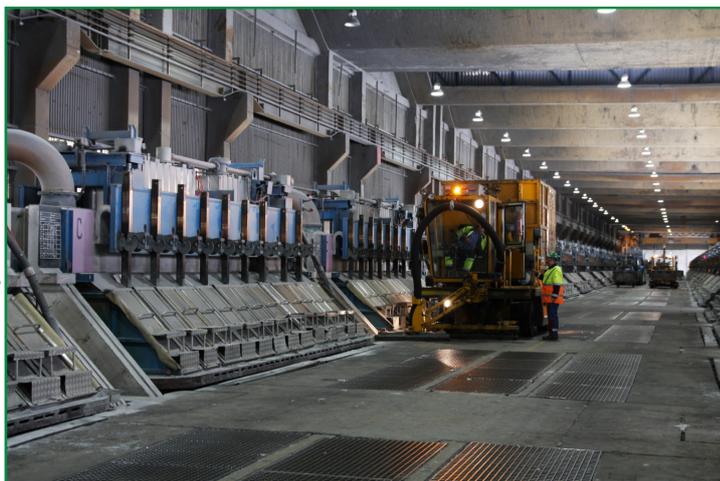
En France, la production de dichlore est d'environ 1 Mt/an. Le coût de l'électricité représente environ 50 % du coût de production du dichlore [1]. 25 % de la production sont encore assurés par le procédé à cathode de mercure, procédé fournissant de la soude à 50 % directement commercialisable. Les procédés à diaphragme et à membrane représentent chacun 37 % de la production. L'article de Christophe Millet fait le point sur l'évolution de cette production industrielle [7].

La majeure partie du dichlore produit sert à la fabrication du dichloroéthane, transformé ensuite en chlorure de vinyle monomère puis en poly chlorure de vinyle (PVC).

• Autres productions minérales en milieu aqueux

La production industrielle mondiale de chlorates est estimée à 4 Mt/an. Elle est obtenue par dismutation à chaud (70 °C) des ions hypochlorites formés par l'électrolyse sans séparateur d'une solution concentrée de chlorure de sodium. La production française est de l'ordre de 125 000 t/an (Arkema).

Le principal usage des chlorates se situe dans le blanchiment de la pâte à papier (en compétition avec le peroxyde d'hydrogène). Une partie est oxydée en perchlorate par élec-



© 2009 Jarle Vines cc-by-sa-3.0.

Production d'aluminium à Mosjøen en Norvège.

trolyse. Le perchlorate d'ammonium est utilisé pour la fabrication des propergols solides (lanceurs et missiles) [1].

• Électrolyse de l'eau

L'électrolyse de l'eau fournit du dihydrogène et du dioxygène. Ces deux gaz sont produits de façon plus économique par reformage du gaz naturel et distillation de l'air liquéfié. La production industrielle de l'hydrogène par électrolyse de l'eau est limitée aux sites de production hydraulique d'électricité (Norvège, barrage d'Assouan en Égypte...). Il s'agit en général d'une électrolyse en milieu alcalin (KOH 6 M) à 80 °C sous 30 bars. Il apparaît sur le marché de petites unités d'électrolyse à membrane conductrice protonique, dont la production peut être facilement arrêtée et reprise, contrairement à celle de l'électrolyse alcaline. Cette technologie est donc bien adaptée à l'utilisation d'électricité excédentaire en heures creuses. Le coût de la membrane et celui des catalyseurs (métaux nobles : platine et IrO₂) limitent sa généralisation [8].

Obtention et purification des métaux non ferreux

• Cuivre

Tout le cuivre est obtenu par voie électrochimique, soit après obtention pyrotechnique de cuivre « impur », soit par traitement du lixiviat de minerais pauvres. La production mondiale avoisine 17 Mt en 2012 [1] (25 Mt/an avec le recyclage). Au cours de 3 500 € par tonne, cela représente environ 70 milliards d'euros, la valeur la plus élevée des productions électrochimiques.

Deux types de procédés se partagent la production de cuivre. Dans le premier, la lixiviation oxydante des minerais fournit une solution diluée de sulfate de cuivre. La solution diluée est traitée par de la poudre de fer pour précipiter le cuivre (céméntation), ou extraite par des complexants spécifiques du cuivre et du cobalt. La solution aqueuse concentrée de sulfate de cuivre est électrolysée en milieu acide sulfurique avec une anode en plomb (avec un dégagement de dioxygène). La consommation électrique est de l'ordre de 2,5 kWh/kg. Le cobalt reste en solution et fait l'objet d'un traitement ultérieur.

Le second procédé (80 % du cuivre) est d'abord pyrometallurgique. Les minerais sulfurés de cuivre, contenant du fer, sont grillés puis fondus. Une oxydation partielle transforme le fer en oxyde, éliminé sous forme de laitier. Le sulfure de cuivre fondu (blister, conducteur électronique) est coulé en anodes ; il contient l'argent, l'or et les platinoïdes présents dans le

Conditions de raffinage électrolytique (adapté de [2]).					
Métal	Cuivre	Nickel	Cobalt	Plomb	Étain
Électrolyte	CuSO ₄ (100-140 g/L) H ₂ SO ₄ (180-250 g/L)	NiSO ₄ (140-160 g/L) NaCl (90g/L) H ₃ BO ₃ (10-20 g/L)	CoSO ₄ (150-160 g/L) Na ₂ SO ₄ (120-140 g/L) H ₃ BO ₃ (10-20g/L)	Pb ²⁺ (60-80 g/L) H ₂ SiF ₆ (50-100 g/L)	Na ₂ SnO ₃ (40-80 g/L) NaOH (8-20 g/L)
I (mA/cm ²)	10-20	15-20	15-20	15-25	5-15
Tension (V)	0,15-0,3	1,5-3,0	1,5-3,0	0,3-0,6	0,3-0,6
Température	60 °C	60 °C	60 °C	30-50 °C	20-60 °C
Rdt faradique	95 %	98 %	75-85 %	95 %	65 %
Boues	Ag, Au, Pb, Sb...	Au, Ag, Pt		Bi, Ag, Au, Sb...	Pb, Sb
En solution	Ni, As, Fe, Co...	Cu, Co	Ni, Cu		

minéral. Les anodes sont électrolysées en milieu sulfurique (consommation électrique de l'ordre de 0,5 kWh/kg). Les boues contiennent le soufre et les métaux précieux ; le nickel, le molybdène et le cobalt éventuellement présents restent en solution et sont récupérés ultérieurement. La pureté des cathodes de cuivre en bain neuf est excellente et permet la production de fils électriques.

Les principaux producteurs sont le Chili, la Chine et le Japon. Environ 40 % du cuivre produit est recyclé.

• Zinc

Le zinc, dont la production mondiale atteint 13 Mt/an, est obtenu à partir de minerais sulfurés (blende) – 50 % du zinc servent à la galvanisation de l'acier.

Plus de la moitié du zinc est obtenue par voie électrochimique. La blende est grillée en oxyde et sulfate (calcine) dissous dans l'acide sulfurique (le sulfate de plomb formé est insoluble). Après purification, la solution de sulfate de zinc (125 à 170 g/L) est électrolysée avec une anode en plomb. La solution d'acide sulfurique obtenue est recyclée dans l'attaque du produit de grillage.

Le potentiel standard du zinc (- 0,76 V) constitue une particularité du procédé, qui est rendu possible grâce à la forte surtension d'hydrogène aux cathodes de zinc. L'électrolyse doit être conduite à température relativement basse (40 °C).

L'indium est obtenu par retraitement des boues formées lors de l'attaque de la calcine par l'acide sulfurique.

• Nickel

La production mondiale est d'environ 2 Mt, principalement sous forme de ferronickel utilisé pour la production d'aciers inoxydables.

Les minerais de nickel sont sulfurés (65 %) ou oxydés (35 %). Les minerais sulfurés contiennent du fer, du nickel (0,5 à 3 %), du cuivre (0,5 à 3 %), de l'argent, de l'or, du cobalt et des platinoïdes (< 10 g/t). Le traitement pyrométallurgique des minerais fournit des ferronickels. Une partie de ces ferronickels est transformée en mattes par addition de soufre et déferrage. Les mattes contiennent 75 % de nickel, environ 25 % de soufre, un peu de fer et de cobalt.

En France, les mattes sont traitées dans l'usine de Sandouville par du chlorure ferrique aqueux et du dichlore. Le nickel passe en solution et le soufre précipite. Le chlorure ferrique est extrait par le tributyl phosphate et partiellement réutilisé. Le cobalt est extrait par la trioctylamine et le nickel est obtenu par électrolyse avec production de dichlore à l'anode. La production de nickel pur (à 99,97 %) a été de 11 000 t en 2010 à Sandouville. Le nickel pur sert à la production de superalliages (turbines d'aviation). Il est recyclé aux environs de 45 %.

L'ensemble du cobalt extrait de Nouvelle-Calédonie représente environ 3 000 t/an sous diverses formes, pour 130 000 t de nickel sous diverses formes.

Recyclage et purification des métaux en milieu aqueux

De nombreux métaux sont utilisés sous forme d'alliages ; or lors du recyclage, il est souvent utile d'obtenir le métal pur. Tous les métaux peu électropositifs (zinc compris) peuvent être recyclés et purifiés par électrolyse en milieu aqueux. Il en est de même pour les métaux électropositifs (aluminium, terres rares...), mais en bain de sels fondus.

Le métal à purifier est placé en anode (anode soluble) ; la cathode est en métal pur. Le bain et les conditions d'électrolyse sont choisis de façon à obtenir un dépôt uniforme sur la cathode. Les métaux moins électropositifs s'accumulent dans les boues anodiques, les métaux plus électropositifs s'accumulent en solution. L'électrolyte doit être changé et traité quand il devient trop chargé en impuretés. L'étain est purifié en milieu alcalin.

L'argent est purifié (99,99 %) en bain nitrate/acide nitrique et se dépose sur une cathode en acier inox sous forme de poudre cristalline peu adhérente. L'or est purifié (> 99,9 %) à partir d'électrolytes chlorurés ; l'argent et le plomb forment des boues insolubles, alors que les platinoïdes restent majoritairement en solution.

Le temps de résidence moyen en solution varie de 15 à 30 jours, ce qui immobilise une partie importante du métal à récupérer. C'est un problème, principalement pour les métaux précieux.

Le recyclage des matières contenues dans les générateurs électrochimiques constitue une des applications en développement. Le plomb des batteries au plomb est recyclé à plus de 90 %. Le cobalt, contenu dans les batteries lithium-ion, constitue un élément facilement récupérable et rentable. Le recyclage électrochimique le sépare sans difficulté des autres métaux contenus dans ces batteries (manganèse, nickel, lithium...). Les métaux précieux contenus dans les pots catalytiques sont recyclés.

Traitements électrochimiques de surface

Le syndicat des traitements de surface considère que les traitements électrochimiques représentent environ la moitié en valeur de l'ensemble des traitements de surface. Ces traitements concernent les dépôts métalliques protecteurs contre la corrosion (zincage, cadmiage, nickelage...), les dépôts destinés à améliorer les propriétés mécaniques de surface (chromage dur, dépôts antifriction), l'anodisation de

l'aluminium et d'autres métaux passivables, les dépôts décoratifs (cuvrage, argenture, dorage, nickel brillant, aluminium décoré...), le polissage électrochimique. S'ajoutent naturellement à cette liste le formage et l'usinage électrochimiques, ainsi que la peinture par électrophorèse.

Régulation de la surface des dépôts

La pièce à recouvrir est polarisée négativement ; les cations se dirigent vers les sites de champ électrique élevé, donc les sommets de dendrites. Pour éviter la croissance dendritique, les cations métalliques sont souvent complexés sous forme neutre, ou mieux anionique. L'ion cyanure est un complexant très utilisé.

Le dépôt de chrome est un exemple typique ; depuis longtemps, il se faisait à partir de l'anion chromate en milieu acide chromique. Il est ainsi possible d'obtenir des dépôts épais (plusieurs microns) de chrome dur qui protègent de l'abrasion les pièces mécaniques en acier. L'usage du chrome hexavalent étant maintenant interdit, les industriels se tournent vers des dépôts à partir de chrome trivalent, moins performants, qui font l'objet de recherches pour les améliorer. Les formulations sont en général tenues secrètes. Le nickelage apporte une bonne résistance à la corrosion et tolère des déformations limitées. La meilleure protection contre la corrosion est obtenue par zincage. Le zincage électrolytique de tôles d'acier à froid évite la formation d'une couche épaisse et fragile d'alliage fer-zinc et les tôles zinguées peuvent être embouties dans les ateliers de fabrication automobile. Le zincage assure une protection cathodique de l'acier si une rayure le met à découvert.

L'électrozincage représente environ le tiers de la production de tôles d'acier galvanisé estimée à 130 Mt/an. La consommation européenne de zinc pour galvanisation est de l'ordre de 800 000 t/an [1].

Les dépôts de chrome, de nickel et d'autres métaux sont souvent effectués au sein d'ateliers de mécanique, très nombreux mais de petite taille. Ces entreprises sont confrontées au problème du retraitement des effluents (eaux de rinçage, résidus de bains usagés...).

Dépôts décoratifs

Les dépôts brillants d'argent et d'or sont le plus souvent minces (inférieurs au micron) et déposés sur une sous-couche métallique, cuivre ou nickel. Les bains sont souvent cyanurés avec des additifs (brillanteurs). La plupart des entreprises ont quitté la France pour opérer ces dépôts en Asie du Sud-Est. Pour décorer des objets non conducteurs, leurs surfaces sont traitées par un dépôt « chimique » de palladium (< 1 µm), qui les rend conductrices, puis par un dépôt de nickel ou de cuivre (quelques µm) sur lequel est déposé l'argent ou l'or. Ces dépôts électrochimiques sont concurrencés par les dépôts sous vide d'aluminium, d'or ou d'autres substances décoratives (nitride de titane, jaune d'or).

Autres traitements électrochimiques de surface

Il existe d'autres traitements de surface pratiqués dans les industries mécaniques, en particulier en France. Les plus importants sont la peinture par électrophorèse dans l'industrie automobile, le polissage électrochimique (dissolution sélective des aspérités métalliques), le formage électrochimique et les dépôts chimiques.

Il convient également de mentionner l'usinage électrochimique. La pièce à usiner est placée en anode. L'outil est une

cathode qui injecte un électrolyte non passivant (chlorate de sodium aqueux par exemple) ; il est déplacé progressivement vers la pièce, usinée par érosion électrochimique au voisinage de l'outil. Cette technique permet d'usiner des pièces métalliques de grande dureté (titane allié par exemple), évite les modifications cristallines en surface et permet certains usinages difficiles à réaliser par des méthodes traditionnelles. Par exemple, on creuse ainsi les canaux de refroidissement par air sous pression des ailettes de turbines d'aviation en superalliage monocristallin.

Anodisation

La formation d'un film de passivation à la surface d'un métal lui confère une résistance à la corrosion ; cette résistance est particulièrement forte si le film est obtenu par anodisation. L'exemple classique est celui de l'aluminium. Il est possible de teinter la couche d'alumine hydratée, soit par un colorant, soit en y déposant un métal ou un oxyde métallique. Après un traitement de coloration, la pièce d'aluminium est plongée plusieurs minutes dans l'eau bouillante, qui gonfle l'alumine, resserre les pores et assure la durabilité de la protection de la teinte et de la résistance à la corrosion [2].

Traitement des eaux et effluents

Les entreprises sont soumises à des règles contraignantes concernant le rejet des eaux usées. Différentes méthodes électrochimiques sont utilisées pour éliminer les substances indésirables. L'électrocoagulation, le traitement des eaux de rinçage, l'oxydation des effluents contenant des bactéries ou des résidus organiques sont mentionnés dans l'article de F. Lopicque [9]. Rappelons que l'eau peut être purifiée de ses ions par électrodialyse [10].

Générateurs électrochimiques

L'industrie des générateurs électrochimiques représente une part importante de l'activité industrielle électrochimique [2-3, 11]. Rappelons simplement que les batteries au plomb acide constituent le tonnage et le chiffre d'affaires le plus important de cette industrie.

Le stockage de l'électricité produite par les énergies renouvelables reste un défi mal résolu à ce jour. La production d'hydrogène par électrolyse de l'eau est une solution envisageable, à condition de diminuer le coût de l'investissement [8].

L'utilisation de l'hydrogène dans les piles à combustible (PAC) se développe, spécialement pour l'automobile (principalement en Allemagne et au Japon). Pour les véhicules électriques, la meilleure technologie est la pile à combustible à membrane conductrice de protons (PEMFC), car cette pile permet de modifier très rapidement la puissance fournie en fonction de la demande.

C'est la pile à combustible à carbonate fondu (MCFC) qui détient probablement le record de la production d'électricité. En Corée du Sud, un site vient d'installer 59 MWe, soit 21 unités DFC 3000 de 2,8 MWe chacune avec la technologie « fuel cell energy ». Les effluents gazeux sortent à plus de 600 °C et sont utilisés en cogénération d'électricité, ce qui porte le rendement électrique aux environs de 70 % par rapport au pouvoir calorifique bas (PCB) du gaz naturel utilisé. La filière SOFC (« solid oxide fuel cell ») commence à commercialiser de petites unités pour l'électricité et le chauffage d'habitats individuels (Japon, Allemagne). Les piles DMFC (« direct methanol fuel cell ») sont commercialisées pour les loisirs et les applications de puissance limitée.

Capteurs

Les méthodes électrochimiques d'analyse utilisent des électrodes spécifiques dont la fabrication relève de l'électrochimie industrielle. Les plus connues sont les électrodes de mesure de pH, l'électrode au calomel saturé de KCl, l'électrode Ag/AgCl, etc.

Des électrodes plus élaborées sont également commercialisées : électrode tournante à disque, électrodes spécifiques à membrane organique, etc. Une documentation abondante existe auprès des fournisseurs. Les nouveautés sont présentées dans l'article de J.M. Kauffmann [12].

Appareillages

Les grosses installations industrielles sont commandées auprès de grandes sociétés de génie chimique, par exemple Technip et Uhdenora en Europe, et font l'objet d'études approfondies [9]. Le lecteur trouvera également des informations dans le livre consacré au génie électrochimique [3]. Pour les petites installations, il existe de nombreuses entreprises, y compris en France. Un catalogue accessible en ligne est édité chaque année par la revue *Galvano Organo* [13].

Conclusion

L'électrochimie tient une place importante dans l'industrie mais, sauf pour quelques exceptions comme la production d'aluminium, elle est disséminée dans de nombreuses activités. Les grosses entreprises actives en électrochimie ont souvent cessé d'être françaises, même si des usines importantes y demeurent encore. Pourtant, beaucoup de procédés sont nés en France : production de l'aluminium, piles Leclanché, batteries au plomb, argenterie Christofle, pour ne citer que quelques exemples. L'électrochimie industrielle est très active dans le monde, mais son centre de gravité s'est déplacé vers l'Asie. C'est particulièrement sensible dans le domaine de la production des métaux, celle des batteries et la fabrication des objets de bijouterie grand public. Les consommateurs « électro-intensifs » en France essaient d'obtenir un tarif d'électricité aligné, par exemple, sur celui de l'électricité industrielle allemande. À cela s'ajoutent des contraintes environnementales draconiennes en Europe, moins sévères aux États-Unis, en Russie et en Chine. La France ajoute parfois des contraintes supplémentaires ; ainsi

la distribution d'hydrogène pour véhicules à piles à combustible n'y est pas encore autorisée alors que l'Allemagne équipe ses autoroutes. Les traitements électrochimiques restent cependant importants en France dans les usines de mécanique (automobile, aéronautique...). Aux Français d'inventer de nouvelles applications à l'électrochimie...

Références

- [1] Vignes J.-L., André G., Kapala F., Données industrielles, économiques, géographiques sur les principaux produits chimiques, métaux et matériaux, 9^e éd., 2013-2015, www.societechimiquedefrance.fr/extras/Donnees
- [2] Pletcher D., Walsh F.C., *Industrial Electrochemistry*, 2nd ed., Chapman and Hall, 1990.
- [3] Wendt H., Kreysa G., *Génie électrochimique, Principes et Procédés*, Dunod, 2001.
- [4] *Encyclopedia of Applied Electrochemistry* (3 vol.), G. Kreysa, K.I. Ota, R. Savinell (eds), Springer, 2014.
- [5] Chamelot P., Massot L., Gibilaro M., Procédés électrochimiques en sels fondus pour la préparation de terres rares métalliques, *L'Act. Chim.*, 2015, 400-401, p. 93.
- [6] Fluor et produits fluorés à l'aube du XXI^e siècle, Numéro spécial de *L'Act. Chim.*, 2006, 301-302 (voir plus spécialement la préparation du difluor, p. 40).
- [7] Millet J.-C., L'électrolyse chlore-soude, *L'Act. Chim.*, 2015, 400-401, p. 118.
- [8] Mofakhami A.A., Technologies d'électrolyse de l'eau, *L'Act. Chim.*, 2015, 400-401, p. 115.
- [9] Lapique F., Génie des procédés électrochimiques : introduction et quelques tendances récentes, *L'Act. Chim.*, 2015, 400-401, p. 85.
- [10] Bailleul F., Lutin F., Intégration des technologies électromembranaires dans différentes filières industrielles : une alternative compétitive aux procédés conventionnels, *L'Act. Chim.*, 2015, 400-401, p. 90.
- [11] Fauvarque J.-F. : Les générateurs électrochimiques. Constitution, les piles, *REE*, 2006, 10, p. 58 ; Généralités sur les accumulateurs, les accumulateurs au plomb, *REE*, 2006, 10, p. 67 ; Les accumulateurs alcalins, les accumulateurs haute température, les accumulateurs en milieux non aqueux, *REE*, 2006, 11, p. 66.
- [12] Kauffmann J.M., Electrochimie analytique : potentiels et limitations, *L'Act. Chim.*, 2015, 400-401, p. 35.
- [13] www.traitement-des-surfaces.com



Jean François Fauvarque

est professeur émérite au CNAM, ancien titulaire de la chaire d'électrochimie industrielle*.

* CNAM, 292 rue Saint-Martin, F-75003 Paris.
Courriel : jean-francois.fauvarque@cnam.fr

Retrouvez-nous en ligne !



lactualitechimique.org

Archives, actus, photothèque...

LE JOURNAL DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE

Les technologies d'électrolyse de l'eau

Arash A. Mofakhami

Résumé Cet article traite des connaissances actuelles et confirmées des technologies de production d'hydrogène par électrolyse de l'eau. Après une introduction aux phénomènes électrochimiques et thermodynamiques, il développe l'état d'avancement et d'innovation des différentes technologies telles que la technologie alcaline et la technologie PEM (acide) et présente les développements futurs souhaités et souhaitables.

Mots-clés Hydrogène, oxygène, membrane, séparateur, électrode, catalyseur, stack, électrolyseur.

Abstract **Water electrolysis technologies**

This article presents the actual knowledge on hydrogen production technologies from water electrolysis already confirmed. After introducing electrochemical and thermodynamic phenomena, the state of the arts and innovations on various technologies such as alkaline technology and PEM technology (acid) are developed and the future possible developments presented.

Keywords Hydrogen, oxygen, membrane, separator, electrode, catalyst, stack, electrolysis.

La réaction de l'oxygène sur l'hydrogène génère de l'eau vapeur et 237,22 kJ/mole tant que l'eau reste sous forme de vapeur, c'est-à-dire à « lower heating value » (LHV). La transformation de l'eau vapeur en eau liquide permet de récupérer environ 15 % d'énergie en plus : 285,84 kJ/mole d'hydrogène ; on parle alors de « higher heating value » (HHV), pouvoir calorifique haut.

Ceci explique que toute réaction électrochimique transformant inversement l'eau liquide en hydrogène et oxygène (sous forme de gaz), outre le coût de la réaction, consomme une partie de cette énergie pour faire passer l'eau de l'état liquide à l'état gazeux. Autrement dit, la quantité minimum d'énergie à fournir à la réaction est égale à la variation de l'enthalpie (1,4) de la réaction de dissociation (2 faraday sous 1,5 V), et la quantité minimum d'énergie électrique est égale à la variation de l'enthalpie libre (1,3) (2 faraday sous 1,23 V à pression et température ordinaires).

Électrolyse alcaline

La technologie la plus répandue pour l'électrolyse de l'eau est l'électrolyse alcaline. Les électrodes sont en nickel (passivable ou non attaquant en électrolyte alcalin), les échanges ioniques sont assurés par un électrolyte de potasse à une concentration optimale de 30 % et des séparateurs microporeux empêchent les gaz produits de se mélanger (appelés séparateurs ou diaphragmes).

Pour qu'un séparateur permette d'éviter le mélange des gaz, il faut assurer leur bonne évacuation au niveau de la surface des électrodes, donc de part et d'autre du séparateur. En conséquence, il est nécessaire de veiller à maintenir une bonne distance entre électrodes et séparateur, lequel est poreux. Nous parlons alors d'une conception à gap, contrairement à une conception zéro gap dans le cas des technologies qui utilisent des membranes échangeuses ioniques (à électrolyte solide). Il en résulte que l'épaisseur des cellules dans la conception alcaline est de quelques centimètres à 8 mm contre 5 à 3 mm pour la conception zéro gap.

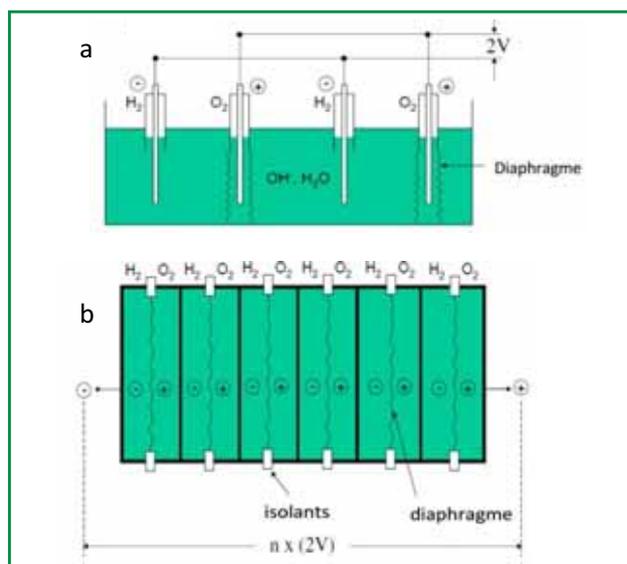


Figure 1 - Schéma d'un assemblage (a) monopolaire et (b) bipolaire.

L'accumulation de gaz entre les électrodes et le séparateur engendre une augmentation des résistances ohmiques et donc une limitation des courants ioniques entre les électrodes. Ce phénomène limite la dynamique de la production des électrolyseurs alcalins par rapport aux technologies zéro gap. Concrètement, la plage de fonctionnement des électrolyseurs alcalins est de 0 à 0,3 A/cm² contre 0 à 1,5 A/cm² pour ceux avec une conception zéro gap.

L'utilisation d'un électrolyte liquide conduit de plus à l'apparition de courants de fuite, significatifs dans les assemblages bipolaires (figure 1b), alors qu'ils sont quasi nuls en assemblages monopolaires (figure 1a). Malgré cet inconvénient, l'assemblage bipolaire présente des avantages suffisants pour avoir été choisi comme le modèle industriel le plus répandu. En effet, il favorise un faible courant et une forte tension, ce qui limite les problèmes de disponibilité et de coût de redresseurs adaptés.

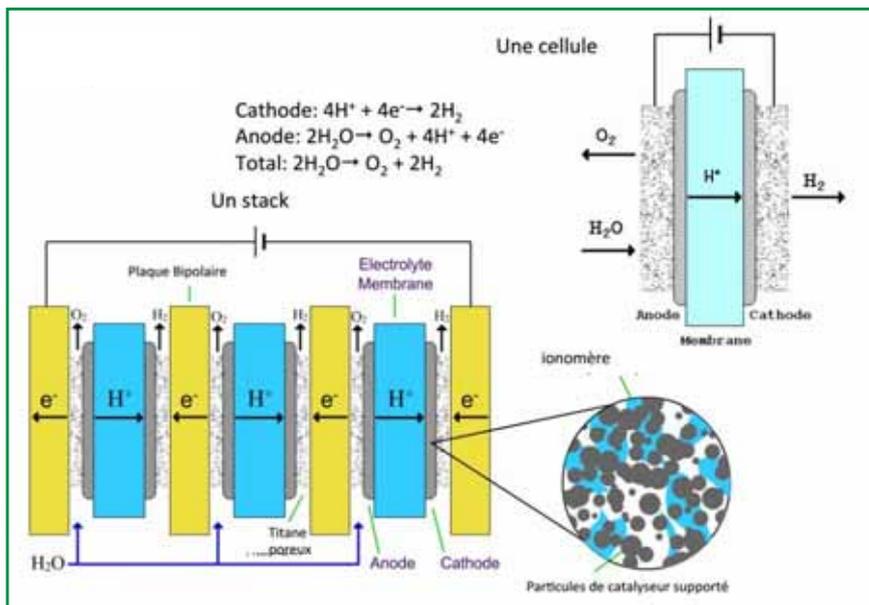


Figure 2 - Schéma d'un électrolyseur PEM.

Le rendement des électrolyseurs est une combinaison du rendement de la réaction électrochimique pour la production d'hydrogène et de la consommation électrique du système. Les systèmes alcalins industriels sont généralement de tailles importantes (plusieurs MW). Leur rendement au point de fonctionnement est de l'ordre de 55 à 77 % (0,1 à 0,3 A/cm² pour des voltages allant de 1,5 à 2 V/cellule).

Selon la qualité de l'eau, l'accumulation des impuretés oblige un renouvellement de l'électrolyte assez régulièrement (maintenance trimestrielle). La durée de vie constatée des électrolyseurs est de l'ordre de dix ans, avec une dégradation de 3 µV/h⁽¹⁾.

Technologie PEM

La technologie PEM est née grâce à l'invention des « électrolytes polymères pour l'électrolyse de saumure » dans les années 1960. Le plus connu d'entre eux est la membrane Nafion® inventée par Dupont de Nemours. Elle a été utilisée pour la fabrication des piles à combustible, notamment pour les missions Apollo, avant d'être utilisée pour l'électrolyse de l'eau pour la première fois en 1966.

Son intérêt majeur réside dans le fait que la membrane remplit trois fonctions primordiales simultanément :

- elle remplace l'électrolyte liquide : à base de polymères perfluorés sulfonés, elle joue le rôle d'un milieu acide capable de produire des ions hydronium à partir d'eau pure ;
- elle est capable de « conduire » les ions hydronium, grâce à la présence des groupes sulfonés ;

- elle empêche les gaz de se mélanger : sa structure polymère et perfluorée la rend étanche et la protège de l'hydrolyse ; les gaz ne peuvent pas la traverser et se mélanger, mise à part une petite quantité de gaz dissous qui s'échangent via le transport de l'eau.

En première approche, elle semble apporter des améliorations importantes à la technologie de l'électrolyse. En effet, une telle membrane permet de concevoir la cellule électrolytique de manière très différente par rapport à la technologie alcaline. Comme la membrane est un électrolyte solide et que l'eau pure n'est pas conductrice ionique, il est alors indispensable que les électrodes et les catalyseurs soient en contact intime avec la surface de la membrane tout en laissant circuler l'eau et les gaz produits (figure 2).

Le système devient alors très compact et la capacité des échanges ioniques de la membrane permet d'atteindre des courants importants de l'ordre de 2 A/cm² à 2 V (très variable selon la formulation des catalyseurs et l'épaisseur de la membrane).

Pour maintenir cette capacité de production, il faut absolument éviter de dégrader le cœur de tout le système, c'est-à-dire la présence de groupements sulfonés qui accumulent les impuretés de l'eau utilisée. Il est donc nécessaire d'utiliser une eau exempte de toutes impuretés ou trouver une méthode de régénération des membranes.

C'est malheureusement l'une des raisons pour laquelle la technologie PEM de grande taille ne s'est pas développée dans les domaines industriels où la qualité de l'eau pure industrielle n'est pas satisfaisante pour de telles installations. Une autre barrière à son développement est l'utilisation de catalyseurs en métaux nobles tels que le platine et l'oxyde d'iridium, tous deux rares et onéreux, ainsi que le coût des membranes perfluorées.

Technologie CERAPEM®

La technologie CERAPEM®, inventée en 2005 par la société Ceram Hyd, est une technologie membranaire qui permet de disposer de membranes étanches aux gaz et capables de conduire aussi bien des anions que des cations. Ces membranes ont des fonctions acides et basiques faibles, évitant ainsi les problèmes de précipitations ioniques. En effet, la membrane CERAPEM® est obtenue à partir de nitrure de bore hexagonal, activé nanométrique, lié par un polymère adapté (figure 3). Elle possède des groupes (-B-OH) et (-N-H) qui permettent la conduction de tous les anions et cations. Son coût matière est très faible en comparaison à celui des produits perfluorés.



Figure 3 - La technologie CERAPEM®.

Elle peut donc être utilisée aussi bien dans les électrolyseurs PEM que dans les alcalins, mais dans les deux cas en présence d'électrolyte liquide. Un intérêt particulier de cette technologie est son utilisation pour les électrolyseurs alcalins avec une architecture zéro gap. Dans un milieu basique, cette architecture zéro gap permet de rassembler le meilleur des deux technologies :

- réduire la taille des cellules électrolytiques et donc celle des stacks (empilement des cellules) ;
- réduire le coût des catalyseurs en utilisant des métaux non nobles comme le nickel ;
- augmenter la flexibilité de la technologie alcaline grâce à une conception zéro gap ;
- éviter les problèmes de précipitation dans la membrane et sur les électrodes en utilisant un électrolyte liquide qui sera renouvelé lors des maintenances.

La conductivité de la membrane CERAPEM® est mesurée à 0,2 S/cm dans un électrolyte d'acide sulfurique 1 M. Les réalisations à 25 °C dans les deux milieux acide (acide sulfurique 1 M) et base (NaOH 5 M) montrent des courants de 0,6 A/cm² pour 1,9 V à 2 A/cm² pour 2,5 V.

Cette technologie, peu sensible aux impuretés de l'eau, peut être utilisée dans le domaine des électrolyseurs industriels avec la qualité d'eau pure industrielle. En revanche, elle est relativement récente et la durée de vie de la membrane n'a été testée que pour 3 000 h, or une technologie n'est considérée viable dans ce domaine d'application que si elle satisfait à une durée de fonctionnement d'au moins 40 000 h avec moins de 2 % de perte de rendement par an (8 700 h).

Conclusion

L'élément limitatif dans la production d'hydrogène pour le stockage d'énergie renouvelable est son coût, de l'ordre de

1,5 €/kg par reformage de gaz (« steam methane reforming ») contre 5 à 7 €/kg par électrolyse. Les deux leviers les plus importants pour réduire ce coût sont la baisse de l'investissement initial et l'augmentation du rendement. La réduction de l'investissement est déjà réalisée par les électrolyseurs alcalins grâce au choix des matériaux, alors que l'augmentation du rendement est atteinte par les électrolyseurs PEM grâce à l'architecture zéro gap de la cellule et les catalyseurs.

Créer des électrolyseurs capables de combiner ces deux avantages est le défi actuel, en développant des membranes et des catalyseurs performants pour une architecture zéro gap des électrolyseurs alcalins.

Note et références

- (1) Source : Wikipédia, Alkaline water electrolysis.
- Rozain C., Développement de nouveaux matériaux d'électrodes pour la production d'hydrogène par électrolyse de l'eau, thèse Université Paris-Sud XI/CEA, 2013.
 - Matériau pour un dispositif électrochimique, Brevet français n° 08 51454 du 6 mars 2008 au nom de CERAMHYD ; extension PCT déposée le 4 mars 2009 sous le n° PCT/FR2009/050352, WO2009115732(A1), publiée le 24 sept. 2009 ; Brevet européen EP 2253036 A1 du 24 nov. 2010.



Arash Arthur Mofakhami

est directeur de recherche de la société Neusca SAS. Il est le fondateur et conseiller technologique de la société Ceram Hyd SA*.

* Ceram Hyd SA, 21 rue de l'Église, F-77760 Buthiers.
Courriel : am@neusca.fr



Le cycle des Colloques « Chimie &... »
s'enrichit d'un nouvel opus :

Chimie & Changement climatique

Mercredi 18 novembre 2015

Maison de la Chimie, Paris

L'objectif de ce colloque transdisciplinaire organisé dans le contexte de la COP-21 par la Fondation de la Maison de la Chimie est de débattre avec notamment des spécialistes du climat, des océans et de l'atmosphère de ce qui est et pourrait être l'apport des chimistes, qu'ils soient chercheurs ou responsables industriels, dans la compréhension des facteurs du changement climatique et dans la recherche de solutions.

Le colloque est ouvert à un large public, et notamment aux lycéens, étudiants et à leurs enseignants, pour permettre des échanges aussi vivants que souhaitable.

Inscription gratuite mais obligatoire.

<http://actions.maisondelachimie.com/index-p-colloque-i-31.html>




L'électrolyse chlore-soude

Jean-Christophe Millet

Résumé Cet article présente la nouvelle technologie membrane bipolaire utilisée pour produire du chlore et de la soude par électrolyse. Il décrit en particulier l'évolution des améliorations apportées ces dernières années pour réduire la consommation énergétique, principale composante du coût de production, ainsi que les futurs développements basés sur une cathode à oxygène.

Mots-clés **Électrolyse, chlore, soude, membrane.**

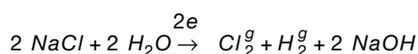
Abstract **Chlorine and caustic electrolysis**

This article presents the new bipolar membrane technology of electrolyser to produce chlorine and caustic soda by electrolysis of a salt solution and particularly the different improvement developed during the last years which reduced the energy consumption, main source of operation cost for this process. The new development based on a depolarized oxygen cathode is then described.

Keywords **Electrolysis, chlorine, caustic, membrane.**

Principe de l'électrolyse

L'électrolyse en courant continu de solutions aqueuses de chlorure de sodium permet d'obtenir du chlore, de la soude et de l'hydrogène selon la réaction chimique globale suivante :



Le chlore et l'hydrogène sont obtenus directement sous forme gazeuse en sortie d'électrolyse alors que la soude est dissoute dans l'eau à 32 %. La membrane échangeuse d'ions permet :

- d'assurer le transfert ionique des Na^+ , et donc ainsi le passage du « courant électrique » ;
- de séparer le chlore et l'hydrogène, deux gaz qui explosent en mélange ;
- d'isoler la soude de la saumure pour obtenir une soude sans sel.

Pour la production d'une tonne de chlore, de 1,13 t de NaOH (exprimées en 100 % en masse) et 300 Nm³ H₂, il faut environ 1,7 t de sel NaCl et 2 700 kWh d'électricité. Entre 0,5 et 0,7 tonnes de vapeur sont ensuite nécessaires pour amener la soude au grade commercial (50 %).

L'électrolyse est exploitée à la pression atmosphérique ou sous légère pression (0,4 bar) à une température voisine de 85 °C.

Historique des procédés d'électrolyse

Trois procédés d'électrolyse différents sont actuellement exploités :

- le « procédé mercure » avec une cathode en mercure, dans lequel le chlore et un amalgame Na + Hg sont produits dans une cellule, et la soude et l'hydrogène dans un décomposeur séparé ;
- le « procédé diaphragme » avec un diaphragme percolant comme séparateur de gaz des chambres anodique et cathodique, dans lequel la saumure percole à travers le diaphragme produisant ainsi une soude salée ; le sel est ensuite séparé de la soude par évaporation/cristallisation ;
- le « procédé membrane » avec une membrane échangeuse d'ions comme séparateur de gaz et de liquide des chambres anodique et cathodique.

Le procédé membrane est apparu dans les années 1980 alors que les deux autres datent au début du XX^e siècle. Le chlore étant initialement un gaz de combat, chaque pays sélectionnait la technologie en fonction de son accès à l'élément stratégique du procédé (principalement mercure pour l'Europe, diaphragme en amiante pour les États-Unis).

Aujourd'hui, toutes les nouvelles unités sont basées sur le procédé membrane, considéré comme la meilleure technologie disponible (MTD ou BAT en anglais) en regard de la nouvelle législation

européenne sur l'application des meilleures technologies pour réduire l'impact sur l'environnement (IPPC ou maintenant IED).

La technologie mercure, qui utilise un produit reconnu toxique, est désormais condamnée en Europe avec la date limite de fin 2017. Ainsi ces procédés sont et seront progressivement arrêtés ou remplacés par un procédé membrane. Par ailleurs, il n'existe plus d'unités mercure aux États-Unis, en Inde et au Japon.

Le procédé diaphragme utilise comme séparateur de gaz l'amiante qui a été interdite en Europe début 2000. L'amiante est substituable par un produit synthétique à base de PTFE. Mais certains producteurs, aux États-Unis principalement et même en Europe avec une dérogation spéciale, continuent d'utiliser l'amiante. Le procédé diaphragme a l'inconvénient majeur d'être un gros consommateur d'énergie, avec en particulier une forte consommation de vapeur pour séparer le sel de la soude en sortie d'électrolyse. Cela contribue à justifier des conversions vers la technologie membrane plus efficace.

Production mondiale et européenne

En 2014, la production mondiale s'établissait à près de 90 Mt/an dont environ 80 % avec le procédé membrane et 16 % pour le diaphragme (aux États-Unis principalement). Le procédé mercure ne représente plus que 5 % à travers le monde.

Les principaux développements ont eu lieu ces dernières années en Chine où le nombre d'unités a crû énormément. Dans les autres parties du monde, ce sont surtout des conversions d'unités mercure et diaphragme vers le procédé membrane.

La production européenne de chlore (d'environ 13 Mt/an en 2014) est relativement stable depuis dix ans.

Technologie des électrolyseurs membrane

La consommation énergétique

La consommation énergétique de l'électrolyse est directement proportionnelle à la tension de cellule et à l'inverse du rendement électrique suivant la formule :

$$P_{\text{kwh/t}} = 756 \times \frac{U_{\text{cell}}}{\text{rendement}}$$

La tension dépend elle-même du courant d'électrolyse (exprimée en kA par unité de surface d'électrode) et de la technologie (U_0 et k_f) suivant une formule linéaire :

$$U_{\text{cell}} = U_0 + k_f \times \text{courant (kA/m}^2)$$



Un électrolyseur membrane.

Les valeurs actuelles pour les meilleures technologies membrane sont de l'ordre de 3 V sous 6 kA/m².

Le rendement, qui correspond à la quantité de soude qui traverse la membrane et est perdue, dépend lui de la membrane. Il est actuellement compris entre 93 et 97 % suivant l'âge de la membrane. Côté anodique, une réaction parasite de formation d'oxygène sur l'anode contribue à détériorer le rendement de production de chlore.

Les technologies

Il existe actuellement dans le monde cinq fournisseurs d'électrolyseur membrane : deux japonais (Chlorine Engineer CEC et Asahi Kasei AKCC), un allemand (UHDE), un anglais (INEOS) et un chinois (Bluestar). Les trois premiers se partagent le marché mondial alors que Bluestar fournissait uniquement des clients chinois et a donc pris une grosse part du marché ces cinq dernières années.

Le principe de tous les électrolyseurs est basé sur un système type filtre presse où chaque élément est une cellule unitaire constituée d'une anode, d'une membrane et d'une cathode. Toutes les technologies proposent désormais des montages avec une distance nulle entre les électrodes et la membrane afin de réduire la tension de cellule.

Ces nouvelles technologies (depuis 1990) sont toutes appelées bipolaires car toutes les cellules individuelles d'un électrolyseur sont alimentées en série par opposition à la technologie monopolaire utilisée entre 1970 et 1990 (aujourd'hui abandonnée) où elles étaient alimentées en parallèle par des distributeurs en cuivre.

Ce montage bipolaire permet de réduire considérablement les chutes ohmiques à travers les connexions et ainsi de pouvoir opérer les électrolyseurs sous des densités de courant de plus en plus fortes (standard : 6-7 kA/m² ; en développement : 8-10 kA/m²). Ceci contribue à augmenter la productivité unitaire d'un électrolyseur et donc à réduire le coût d'investissement des projets à la tonne de chlore.

La membrane

La membrane a pour fonction d'échanger sélectivement les ions sodium (Na⁺) du compartiment anodique vers la cathode pour produire la soude NaOH. Tous les fournisseurs (trois à travers le monde : l'américain Dupont et les deux japonais Asahi Kasei et Asahi Glass) utilisent pour cela un polymère sulfonique d'épaisseur 100 µm. Afin d'en améliorer le rendement en réduisant la rétro migration des ions OH⁻ en sens inverse, une couche carboxylique d'environ 30 µm a été rajoutée par tous.

Aujourd'hui, le rendement des membranes est compris entre 93 et 97 % et elles possèdent une durée de vie supérieure à quatre ans.

Les anodes

Pour activer la formation électrochimique anodique du chlore au détriment de l'oxygène (réaction parasite), un électrocatalyseur à base

de métaux précieux (principalement de l'oxyde de ruthénium) est déposé sur la structure en titane. Ainsi, la surtension anodique du chlore sur ce type de catalyseur est de l'ordre de + 30 mV.

La durée de vie de ce catalyseur est d'environ huit ans. Ainsi, pratiquement, les anodes doivent obligatoirement être remplacées voire revêtues d'un nouveau catalyseur.

Les cathodes

Côté cathode, seul le nickel résiste à la soude concentrée chaude. Pour activer la formation électrochimique de l'hydrogène, les nouveaux catalyseurs utilisés sont également à base d'oxyde de ruthénium ou/et de platine. La durée de vie de ce catalyseur est également d'environ huit ans.

La surtension cathodique de l'hydrogène est passée de + 300 mV sur nickel à + 100 mV grâce aux développements importants réalisés ces dernières années dans l'activation cathodique.

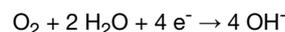
La configuration des électrodes

Afin de réduire la tension de cellule, tous les fournisseurs de technologie ont développé des cellules « gap zéro », c'est-à-dire que les électrodes sont plaquées sur la membrane.

Par ailleurs, la nouvelle conception des électrolyseurs permet de pouvoir les opérer sous pression (1,4 bar), ce qui réduit la consommation énergétique mais permet également de s'affranchir de compresseurs hydrogène voire chlore pour alimenter certaines unités consommatrices en aval.

Nouvelle technologie des électrolyseurs membrane

La dernière évolution notable consiste à changer la réaction électrochimique à la cathode afin de réduire la valeur thermodynamique. Ce nouveau procédé est basé sur la réduction de l'oxygène à la cathode à la place de celle de l'eau en H₂ suivant la réaction :



avec un potentiel thermodynamique plus favorable ($E_{\text{th}} = + 0,4 \text{ V/ENH}$ contre - 0,83 pour H₂), soit un gain de 1,23 V.

Le principe consiste à injecter de l'oxygène gazeux, qui doit être pur, à travers une cathode poreuse activée sur laquelle se produit sa réduction électrochimique en soude.

Cette technologie développée par Bayer en collaboration avec UHDE est désormais disponible à l'échelle industrielle et une première unité va être installée en Chine.

En tenant compte de la production d'oxygène pur et de la nonvalorisation de l'hydrogène, cette technologie permet d'économiser environ 13 % de la consommation d'énergie.

Références

- Millet J.-C., Cellules d'électrolyse chlore soude, *Techniques de l'ingénieur*, J4804, **2008**.
- Millet J.-C., Le chlore, *Techniques de l'ingénieur*, J6215, **2007**.



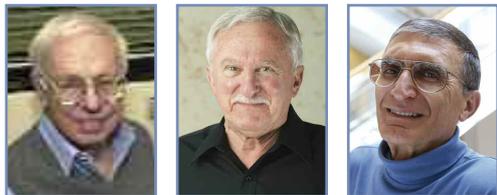
Jean-Christophe Millet

est expert « chlore & dérivés » chez Technip*.

* Technip, Process and Technology Department, 5-9 avenue Bataillon Carmagnole Liberté, F-69517 Vaulx-en-Velin Cedex. Courriel : jcmillet@technip.com

Distinctions

Prix Nobel de chimie pour des travaux sur la réparation de l'ADN



Les lauréats du prix Nobel de chimie 2015 (de gauche à droite) : Tomas Lindahl (© Francis Crick Institute), Paul Modrich (© Kevin Wolf/AP Images for HHMI) et Aziz Sancar (© Max Englund/UNC School of Medicine).

Le prix Nobel de chimie vient d'être décerné au Suédois **Tomas Lindahl**, à l'Américain **Paul Modrich** et au Turco-Américain **Aziz Sancar**. Le jury suédois explique que ces trois chercheurs, en employant « la boîte à outils des cellules », sont récompensés pour « leur étude de la réparation de l'ADN » endommagé, par exemple par les rayonnements ultraviolets.

Un prix Nobel de chimie très bio. Les prévisions de journalistes suisses avaient assez bien ciblé le thème du Nobel : l'ADN. Ils avaient même pronostiqué les noms de deux chercheuses, la Française Emmanuelle Parmentier et l'Américaine Jennifer Doudna, pour leur découverte d'un « instrument chirurgical » de l'ADN. Le jury suédois les a déjoués, trouvant sans doute les deux femmes trop jeunes, et a reporté son choix sur trois chercheurs largement sexagénaires, pionniers dans l'étude de l'autoréparation de l'ADN.

C'est tout d'abord Tomas Lindahl du Francis Crick Institut (Londres) qui a démontré il y a quarante ans que malgré des millions de copies successives au cours des divisions cellulaires, la fameuse chaîne torsadée se conservait aussi bien grâce à un système de réparation permanente par excision des bases mal placées ou détruites.

Aziz Sancar, biochimiste à l'Université de Caroline du Nord, s'est penché sur les défauts induits sur l'ADN par les rayonnements UV ou des substances carcinogènes contenues notamment dans les cigarettes.

Paul Modrich, « James B. Duke professor » au Département de biochimie, Duke University (Caroline du Nord), a étudié le mécanisme réparateur de l'ADN depuis la bactérie jusqu'à l'Homme par des protéines réparatrices, les erreurs survenant lors de la duplication et de la méthylation de l'ADN.

Notons qu'en 2008, l'Inserm avait décerné son prix international à Tomas Lindahl, notamment pour sa publication fondatrice sur le premier mécanisme de réparation via une enzyme bactérienne qui protégeait l'une des bases de l'ADN, la cytosine.

La connaissance des mécanismes de réparation de l'ADN peut faire avancer la compréhension des séquences de défaillance d'un système qui conduit à un dérèglement génétique des cellules qui prolifèrent et constituent les tumeurs cancéreuses. L'accumulation des erreurs et mutations augmente le risque de développer des cancers. Il y a lors des traitements par chimiothérapie une lutte à mort entre les molécules chimiques qui s'attaquent aux cellules en division et les mécanismes de réparation de l'ADN qui veulent éviter la mort de la cellule. Aux chercheurs de trouver qui gagnera...

Jean-Claude Bernier

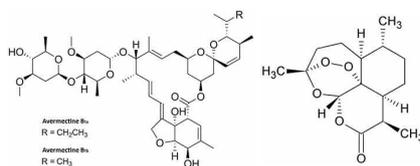
• www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2015

Prix Nobel de médecine pour la lutte contre les maladies parasitaires et le paludisme

Le prix Nobel de médecine récompense cette année l'Irlandais **William C. Campbell** et le Japonais **Satoshi Omura** pour leur thérapie contre les infections causées par les vers nématodes, et la Chinoise **Youyou Tu** pour ses recherches sur le paludisme.

William C. Campbell et Satoshi Omura ont découvert une nouvelle famille de médicaments, les avermectines, dont les dérivés ont radicalement diminué la prévalence de la cécité des rivières et la filariose lymphatique, « *tout en montrant de l'efficacité contre un nombre de plus en plus grand d'autres maladies parasitaires induites par des vers nématodes* » comme le souligne le Comité Nobel.

Youyou Tu, en s'appuyant sur la pharmacopée traditionnelle chinoise, parvient à isoler, au début des années 1970, l'ingrédient actif de l'armoise annuelle, l'artémisinine, qui est le traitement le plus efficace et sûr contre le paludisme, maladie touchant près de 200 millions de personnes par an, et en tuant plus de 500 000, principalement des enfants africains.



L'ivermectine et l'artémisinine.

Mais au fait, c'est de la chimie ! Signalons que le groupe pharmaceutique Sanofi a reçu le prix Pierre Potier 2012 pour la synthèse industrielle de l'artémisinine et le Prix industriel 2013 de la division Chimie organique de la Société Chimique de France.

Igor Tkatchenko

• www.nobelprize.org/nobel_prizes/medicine/laureates/2015

Prix Franklin-Lavoisier de la Fondation de la Maison de la Chimie

Appel à candidatures



Créé en 2007 par la Fondation de la Maison de la Chimie et la Chemical Heritage Foundation et décerné tous les deux ans, ce prix d'un montant de 15 000 € récompense une personnalité, un groupe de personnes ou un organisme ayant contribué par leurs

actions ou leurs publications à :

- préserver et mettre en valeur le patrimoine scientifique et industriel en France et aux États-Unis dans le domaine de la chimie et de ses applications ;
- promouvoir une meilleure connaissance de l'histoire des sciences et industries chimiques et moléculaires ;
- favoriser le resserrement des liens franco-américains et la promotion d'actions marquantes dans le domaine des sciences et industries de la chimie.

Date limite de dépôt des dossiers : 31 décembre 2015.

Le prix sera décerné en novembre 2016 à la Maison de la Chimie.

• Pour en savoir plus :

http://actions.maisondelachimie.com/prix_franklin.html

Recherche et développement

Concevoir plus rapidement de meilleurs catalyseurs

C'est une étape clé vers des véhicules à hydrogène démocratisés, des pots catalytiques plus efficaces, des usines plus propres... qui vient d'être franchie. En effet, une équipe internationale de chimistes* a mis au point une méthode simple et rapide pour améliorer l'efficacité d'une famille de catalyseurs [1].

L'industrie chimique dépend presque entièrement des catalyseurs, et au-delà de l'aspect purement économique, les dispositifs catalytiques tels que ceux embarqués dans les pots d'échappement des véhicules diminuent l'impact polluant des moteurs à combustion. En outre, si peu de voitures équipées de piles à hydrogène ont été lancées sur le marché alors qu'elles n'émettent pas de gaz à effet de serre, c'est notamment parce que les catalyseurs de piles à combustible ne sont pas encore véritablement au point s'agissant de leur fonctionnement dans la durée. Développer des catalyseurs plus efficaces est donc un enjeu de taille.

Jusqu'à présent, pour améliorer un catalyseur, les chimistes n'avaient à leur disposition qu'un indice : la force d'interaction optimale entre le réactif et le cata-



Forum du CNRS : « Que reste-t-il à découvrir ? »

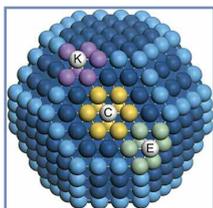
Le CNRS, en association avec le journal *Le Monde* et avec le soutien du Ministère de l'Éducation nationale, de l'Enseignement supérieur et de la Recherche et de la Mairie de Paris, organise les **13 et 14 novembre** prochain la troisième édition de son forum dédié aux sciences à la Sorbonne (Paris).

Pendant deux jours, plus de cent chercheurs tenteront de répondre à la question « Que reste-t-il à découvrir ? », en lien avec la thématique des changements climatiques et ses conséquences pour notre planète, à travers cinq types de débats : tables rondes interactives, tables rondes, cartes blanches, duos et 10 minutes chrono.

• InSCRIPTION GRATUITE sur <http://leforum.cnrs.fr>

lyseur. Ensuite, ils devaient procéder par tâtonnement, faute de relation entre cette valeur et la structure que devaient présenter les particules de catalyseur pour l'atteindre. Il leur fallait passer en revue de grandes bases de données à la recherche des meilleurs candidats, puis tester de nombreuses possibilités de structure du matériau jusqu'à parvenir à la force d'interaction adéquate.

Aujourd'hui, les chercheurs ont mis au point une nouvelle approche, permettant de déterminer la structure optimale du site catalytique (site d'interaction entre le catalyseur et le réactif), pour un catalyseur de composition chimique donnée (par exemple, du platine). Cette approche repose sur un concept chimique simple : le nombre de coordination, qui désigne le nombre de voisins d'un atome appartenant au catalyseur et qui se calcule simplement en les décomptant (voir figure). En effet, les chercheurs ont montré qu'il existe une relation entre l'activité d'un site catalytique et ce nombre de coordination.



Nanoparticule de catalyseur contenant différents types de sites.

Les nombres de coordination sont : 9 voisins jaunes pour le site C

(au centre d'une face hexagonale) ; 7 voisins verts pour le site E (sur une arête entre deux faces hexagonales) ; et 6 voisins violets pour le site K (en coin entre 3 faces). Les atomes sur les arêtes et sur les faces sont représentés en bleu clair et bleu foncé respectivement. Chaque site contribue différemment à l'activité catalytique totale en vertu de son nombre de voisins (on prend en compte à la fois les voisins directs et les voisins de ces voisins). © D. Loffreda, CNRS/ENS Lyon.

Ils ont ensuite validé expérimentalement cette approche en concevant un nouveau type de catalyseur au platine pouvant être utilisé dans les piles à combustible. L'efficacité maximale a été prédite pour des sites avec un nombre de coordination plus élevé que pour le catalyseur de référence, c'est-à-dire situés dans une cavité creusée dans la surface de platine. Après avoir créé des cavités sur une surface modèle de platine par trois méthodes dif-

férentes, les résultats ont été sans appel : l'efficacité catalytique a été multipliée jusqu'à 3,5 fois.

Ces travaux devraient donc permettre de diminuer les temps de développement de catalyseurs. Ils ouvrent la voie au développement de piles à combustible commercialement performantes, à une utilisation plus large de l'hydrogène comme carburant propre et plus généralement, à terme, à l'optimisation de nombreux processus industriels.

• Source : CNRS, 08/10/15.

* Cette avancée est le fruit d'une collaboration entre chimistes théoriciens du Laboratoire de chimie de l'ENS de Lyon (CNRS/ENS de Lyon/Université Claude Bernard Lyon 1) et de l'Université de Leiden (Pays-Bas), et chimistes expérimentateurs de l'Université technique de Munich et de l'Université de la Ruhr à Bochum (Allemagne).

[1] Calle-Vallejo F., Tymoczko J., Colic V., Vu Q.H., Pohl M.D., Morgenstern K., Loffreda D., Sautet P., Schuhmann W., Bandarenka A.S., Finding optimal surface sites on heterogeneous catalysts by counting nearest neighbors, *Science*, 2015, 350(6257), p. 185.

Industrie

Essoufflement de la croissance de l'industrie chimique en 2015

Après un retour de la croissance dès 2013 (+1,3 % en volume, contre -1,2 % en 2012) et une accélération très sensible en 2014 (+2,9 % en volume, au-dessus de la tendance moyenne sur une longue période : 1,5-2 %), et dans la conjoncture doublement favorable de la baisse du prix du pétrole et du gaz et de la dépréciation de l'euro face au dollar, les industriels de la chimie envisageaient une croissance d'au moins 2 % en 2015. Or les chiffres de la fin juillet annoncent un recul de 1,4 % en volume et désormais, les industriels ont révisé leurs prévisions à la baisse, ne tablant plus que sur 0,5 % de croissance pour 2015. L'impact est variable selon les secteurs et la chimie minérale est la plus touchée (diminution de la demande en engrais...).

Philippe Gœbel, président de l'Union des industries chimiques (UIC), a précisé lors de la conférence de presse du 29 septembre dernier, que ce ralentissement peut s'expliquer par « une demande domestique qui n'est toujours pas très

dynamique » et que l'industrie chimique subit les conséquences de la faible croissance de l'industrie et de l'économie en général en France.

L'augmentation significative en volume des importations a créé la surprise, concurrençant la production nationale, alors que les exportations n'ont connu qu'une faible augmentation.

Cependant, les valeurs d'exportation restent excédentaires en valeur, et le solde commercial a atteint un niveau record de plus de 5 milliards d'euros en sept mois, dépassant de 500 millions celui de 2014 à la même période.

Le président de l'UIC a souligné qu'il voyait en cette baisse de la croissance « une sorte d'ajustement après une année 2014 qui nous avait fait passer au-delà de notre croissance moyenne » (rappelons que fin 2014 en France, l'industrie était encore loin d'avoir rattrapé son niveau de production d'avant la crise, alors que la chimie affichait 5 % de plus que son point haut de 2008) et qu'« [il restait] confiant dans la capacité de notre industrie d'une part grâce à son caractère exportateur, et d'autre part, grâce à son caractère innovateur. » La situation ne semble donc pas bien inquiétante.

Organisée deux mois avant la COP21, cette réunion a été aussi l'occasion d'aborder le rôle que jouent les entreprises de la chimie dans la lutte contre le changement climatique, mettant au point des évolutions technologiques qui répondent aux exigences de développement durable de notre société. Philippe Gœbel a souligné que, entre 1990 et 2012, la chimie française a diminué de plus de 50 % ses émissions de gaz à effet de serre, passant de 50 à 24 millions de tonnes équivalent CO₂ par an, ce qui représente près

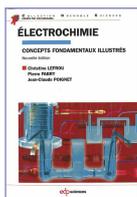
de 40 % de la baisse des émissions réalisée par la France puisque celles-ci passaient alors de 557 à 489 millions de tonnes. Les industriels de la chimie se sont engagés à poursuivre leur travail sur leur efficacité énergétique, tout en se focalisant sur leur compétitivité, car dans un marché mondial de la chimie où l'on prévoit un doublement à l'horizon 2030, le gros challenge est que la partie la plus importante possible de ce doublement se fasse en Europe !

Séverine Bléneau-Serdel

Un complément de brèves vous attend sur le site de la revue www.lactualitechimique.org, page liée à la rubrique « En bref » du sommaire de ce numéro.

Et n'oubliez pas les « Actualités web » du site, régulièrement alimentées.

Livres



Électrochimie Concepts fondamentaux illustrés (n^{elle} éd.)

C. Lefrou, P. Fabry, J.-C. Poignet
384 p., 39 €
EDP Sciences, 2013

L'électrochimie prend une place grandissante dans notre vie quotidienne, parfois à notre insu. La généralisation de l'électronique portable nous a bien fait prendre conscience de l'importance des accumulateurs. Mais la place de l'électrochimie industrielle, à l'origine de métaux comme l'aluminium, le nickel et le cuivre, et source du polychlorure de vinyle (PVC), est encore souvent méconnue. Dans l'enseignement supérieur, l'électrochimie est souvent limitée aux aspects analytiques : propriétés des solutions ioniques acides-bases, oxydo-réduction...

À cause de l'émergence d'applications comme le véhicule électrique, le véhicule hybride et la pile à combustible, le besoin se faisait sentir d'un ouvrage en français qui précise les concepts et le vocabulaire de l'électrochimie. Ce livre est un ouvrage didactique, qui s'adresse en premier lieu aux étudiants, mais toute personne ayant fait des études supérieures en tirera profit si elle possède le désir de comprendre ce que recouvre l'électrochimie. Il reprend toutes les notions scientifiques de base nécessaires ; il serait cependant difficile d'accéder pour une personne ayant peu de connaissances de chimie, de thermodynamique et d'électricité, connaissances acquises, par exemple, dans les classes préparatoires scientifiques. Les concepts fondamentaux sont illustrés par les principales applications sous forme de fiches indépendantes, bien documentées et accessibles à tout public cultivé. Les démonstrations mathématiques élaborées sont reportées en fin d'ouvrage en annexes. Certaines, originales, intéresseront les spécialistes. Très souvent, les concepts présentés font l'objet de notes de bas de page qui en précisent l'histoire, la portée et parfois le sens. La bibliographie, en fin d'ouvrage, signale les principaux livres de langues française et anglaise concernant l'électrochimie. Il n'est pas fait référence à des articles originaux publiés dans des journaux scientifiques spécialisés. L'introduction (avant-propos et guide de lecture) explique de façon claire les intentions des auteurs. Le premier chapitre présente les notions de base – l'évolution des idées et des mots, l'importance économique, puis les notions scientifiques d'oxydo-réduction, la notion de courant, les conducteurs et les électrodes, la description d'une chaîne électrochimique, les notions de potentiel, de tension et de polarisation – et se termine par

une présentation de quelques appareils classiques. On notera que les coefficients stœchiométriques des réactifs sont affectés de signe négatif. La notion de potentiel est bien précisée par rapport à une référence, l'électrode standard à hydrogène (ESH), distincte de l'électrode normale à hydrogène (ENH). Les électrodes de référence habituelles sont présentées : électrode au calomel saturé (ECS), électrode au chlorure d'argent, mais pas d'électrode de verre, utilisée pour la mesure du pH. Les auteurs insistent sur la distinction entre polarisations et surtensions dans une cellule électrochimique, notions souvent confondues dans beaucoup d'ouvrages. Une fiche d'auto-évaluation clôt le chapitre (comme pour chaque autre chapitre du livre).

Le deuxième chapitre présente une description simple des systèmes électrochimiques, avec d'abord la notion d'équilibre électrochimique, la loi de Nernst, puis les phénomènes aux interfaces lors du passage d'un courant et la loi de Faraday, la loi d'Ohm, la migration des ions, la conductivité des électrolytes et les nombres de transport. Il présente ensuite les allures des courbes intensité-potentiel de façon qualitative en décrivant le rôle du transport de matière et les courants limites, ainsi que celui des cinétiques électrochimiques et les domaines d'électroactivité. Il se termine sur la prévision des réactions en mode récepteur ou en mode générateur.

Toute l'électrochimie se trouve décrite dans ces deux premiers chapitres de façon qualitative et simple, sans mathématique élaborée. À ce niveau, le vocabulaire et les concepts sont précisés. La suite du livre reprend les concepts de façon plus rigoureuse et quantitative.

Le troisième chapitre est consacré de façon approfondie à la description thermodynamique des systèmes électrochimiques à l'équilibre (à courant nul). Les notions de potentiel sont détaillées : potentiels Volta et Galvani, potentiels chimique et électrochimique. Un tableau fournit quelques données thermodynamiques. L'activité des solutions électrolytiques est présentée, ainsi que la théorie de Debye-Hückel avec quelques valeurs du coefficient moyen d'activité et une bonne description des solutions concentrées. La suite concerne les interfaces, les différences de potentiel Galvani entre phases et les tensions de jonction. La fin du chapitre porte sur l'état d'équilibre des cellules électrochimiques en circuit ouvert, précisant la loi de Nernst, les diagrammes potentiel-pH, les principales électrodes indicatrices, électrodes de référence quand les tensions de jonction ionique peuvent être négligées. L'ensemble est traité de façon très rigoureuse avec des exemples bien choisis et plusieurs données thermodynamiques.

Le quatrième chapitre aborde en détail la description quantitative des relations entre tension, courant et temps dans un système électrochimique. Le lecteur devra se familiariser avec les notations s'il ne l'est pas encore. Il commence par les bilans matière et la loi de Faraday. Puis sont abordés les concepts liés à la conduction, le lien entre

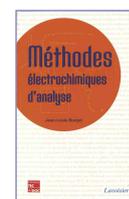
conduction et diffusion (relation de Nernst-Einstein) et les mécanismes de conduction ionique. Cette partie contient un tableau très utile donnant les concentrations, mobilités électrique et électrochimique, conductivités et coefficient de diffusion. La troisième partie décrit les phénomènes liés au passage du courant à travers une interface électrochimique : profils de potentiel et de concentration en régime transitoire ou stationnaire, modèles cinétiques des réactions hétérogènes (l'équation de Butler-Volmer est indiquée sans mentionner son nom) ; polarisation d'une interface électrochimique en régime stationnaire, systèmes redox rapides, systèmes lents, intervention de la diffusion (courant limite). Le chapitre se termine par la présentation de l'évolution dans le temps des systèmes électrochimiques parcourus par un courant. Sont décrites séparément les cellules à un compartiment (et deux électrodes) et les cellules à deux compartiments séparés (par une membrane par exemple) avec l'exemple de la cellule de Hittorf et la mesure des nombres de transport.

Les annexes reprennent de façon plus détaillée certains concepts. La relation d'Henderson est remarquablement présentée dans la première et appliquée au cas des chaînes électrochimiques avec jonction ionique. Les systèmes avec réactions électrochimiques multiélectroniques sont également présentés de façon pertinente.

Les fiches sur les applications présentent des électrodes, des appareils électrochimiques, la régulation de la carburation des moteurs par l'électrode à oxygène, les batteries lithium métal/polymère, les supercapacités, la corrosion des bétons armés, l'utilisation des microélectrodes en neurobiologie, la production de l'aluminium, la restauration d'objets archéologiques issus du milieu marin, les piles à combustible, l'électrodialyse et le microscope électrochimique à balayage.

Les électrochimistes apprécieront la rigueur et la clarté de l'ouvrage ; les non-électrochimistes auront plaisir à découvrir les deux premiers chapitres et les fiches d'application et pourront approfondir les concepts dans le reste de l'ouvrage sans avoir besoin de beaucoup de connaissances mathématiques.

Jean-François Fauvarque



Méthodes électrochimiques d'analyse

J.L. Burgot
537 p., 99 €
Tec & Doc, Lavoisier, 2012

Cet ouvrage décrit les principales méthodes électrochimiques utilisées classiquement pour l'analyse. Présenté de façon pédagogique mais assez théorique, il s'adresse non

seulement aux étudiants mais également aux techniciens et ingénieurs analystes. La première partie (13 chapitres courts) expose de manière assez détaillée les rappels théoriques sur l'électrochimie. La deuxième (16 chapitres) décrit les méthodes électrochimiques classiques d'analyse avec une bonne partie consacrée aux divers capteurs électrochimiques (notamment les biocapteurs) et à l'introduction des capteurs en sortie de colonne chromatographique liquide. La troisième partie comporte 17 appendices relatifs à des aspects théoriques complémentaires. Ce livre est très riche sur le plan théorique, et il aurait été intéressant pour le lecteur d'avoir une synthèse à la fin de chaque partie pour montrer comment cette richesse théorique peut être traduite sur le plan analytique de manière simple et efficace. Il aurait été intéressant aussi d'avoir à la fin de la première partie un bref « digest » pour montrer de manière concrète la traduction analytique des expressions théoriques traitées, ainsi que d'avoir de manière claire quelques cas concrets d'applications analytiques des techniques présentées, sous forme de fiches didactiques par exemple. Enfin, l'application à des analyses d'échantillons réels, pour mieux comprendre la démarche qui doit être développée pour utiliser au mieux la ou les méthodes électrochimiques appropriées, aurait pu trouver ici une place particulière. Les faiblesses dans la composition de l'ouvrage ne nuisent cependant pas à sa très grande qualité scientifique, mais rendent son appropriation par un public non initié un peu délicate.

Fethi Bedioui



**Joseph Achille Le Bel
Pechelbronn et la chimie 3D**

J.-C. Streicher
248 p., 22 €
Jérôme Do Bentzinger Éditeur, 2015

La vie du chimiste alsacien Joseph-Achille Le Bel (1847-1930), qui a défini et étudié longuement la chimie du carbone asymétrique (1874), est peu connue. La notice que lui a consacrée Claude Millot dans l'ouvrage commémoratif de la SCF*, paru en 2007, rappelait les points essentiels de sa vie et de sa carrière à la fois d'industriel et d'homme savant. L'ouvrage présenté ici permet d'en savoir plus, notamment sur l'entreprise Le Bel et Cie, qui a exploité les mines de pétrole de Pechelbronn jusqu'en 1889. Il détaille l'évolution des méthodes de sondage et d'extraction, notamment le passage des sondes pleines aux sondes creuses et les résultats obtenus, mais l'auteur ne dépasse pas le cas de Pelchelbronn.

J.-C. Streicher détaille ici les travaux de Le Bel sur les molécules à carbone ou azote dissymétriques ; il soulève aussi la question de la priorité de la découverte en considérant les publications de van't Hoff. Si ce dernier publie très vite sa découverte sur un exemple, Le Bel préfère attendre et accumuler les faits concordants pour donner en quelque sorte des preuves irréfutables de ce qu'il avançait. L'auteur aborde très rarement la situation de la chimie académique en France à cette époque, où la théorie équivalentiste soutenue par Marcellin Berthelot refusait toute existence à l'atome. Dans ce cadre, prétendre à une géométrie dans l'espace pour les molécules n'était pas facile à faire admettre. Les positions savantes étaient différentes ailleurs en Europe, où la théorie atomique avait permis de développer considérablement la chimie organique, notamment en Allemagne.

Les dernières années du savant alsacien sont consacrées d'une part au rayonnement catathermique, terme qu'il propose pour un phénomène de réabsorption de la chaleur émise par un corps qu'il pense avoir découvert, mais ce fut une voie dans laquelle ses pairs ne le suivirent pas. D'autre part, à partir de 1911, il se consacre à des recherches préhistoriques et sauve de fouilles destructrices le site de Laugerie-Basse, proche des Eyzies, et devient mécène de la jeune Société préhistorique française. Ses collections sont aujourd'hui incluses dans le Musée national de la préhistoire aux Eyzies.

Riche et célibataire, chercheur volontairement isolé dans la maturité de sa vie, Le Bel fit de la Société Chimique de France (SCF) son légataire universel. Il en avait été membre depuis 1869, et son président en exercice en 1892. Peu avant son décès, elle recevait une somme d'argent pour la création du prix Joseph Achille Le Bel. Elle héritait à la fois de l'immeuble de la rue Saint-Jacques où elle siège toujours et des sites préhistoriques qu'elle conserva jusqu'en 2004.

Une des conditions était de poursuivre les recherches entreprises par Le Bel rue Saint-Jacques, sous la responsabilité de Paul Freundler, spécialiste de stéréochimie. À cette fin, une Fondation Le Bel fut créée. Paul Freundler y supervisa en particulier les recherches d'une équipe de jeunes femmes, dont Bianca Tchoubar. Le laboratoire fut fermé définitivement après le décès de Freundler en 1942. La Fondation cessa d'exister en 1966 lors de la refonte des services de la SFC.

Pour cette biographie riche d'informations nouvelles, l'auteur a pu consulter des archives privées, des extraits de journaux de l'époque, le *Bulletin* de la SCP/SCF, les notices nécrologiques et les premières biographies de Joseph-Achille Le Bel.

Une mise en contexte plus étendue aurait été bienvenue, tant dans le domaine de la chimie structurale, en France comme à l'étranger, que du côté de l'exploitation des mines de pétrole, les puits américains étant à cette époque en pleine expansion, comme ceux de l'Empire russe. L'auteur présente ici une histoire interne, presque

exclusive de la vie du savant et de son environnement immédiat. Les notes nombreuses permettent de pallier au manque d'une bibliographie générale. Un index des noms propres aurait été bienvenu. Signalons quelques fautes typographiques et des faiblesses de style, mais cela n'enlève pas la valeur informative de l'ouvrage. Pour les membres de la SCF, le récit de la vie de Joseph Achille Le Bel présenté ici apporte un grand nombre de réponses aux questions souvent posées. Nul doute que nous puiserons à cette source.

Danielle Fauque

* *Itinéraires de chimistes, 1857-2007. 150 ans de chimie en France avec les présidents de la SFC*, L. Lestel (coord.), EDP Sciences/SFC, 2007, p. 321-325.



**Écotoxicologie
appliquée aux hydrocarbures**

A. Picot, F. Montandon (coord.)
704 p., 195 €
Tec & Doc, Lavoisier, 2013

Les coordonnateurs de ce livre, André Picot et Frédéric Montandon, ont écrit mais aussi fait appel à des co-auteurs pour cet ouvrage sans comparaison sur les risques liés à la production et l'utilisation des produits pétroliers. Il n'est pas nécessaire de souligner l'importance de ces hydrocarbures dans notre environnement (au sens large du terme). Outre leurs propriétés physiques intrinsèques (volatilité, solubilité, etc.), leur stabilité chimique et leurs capacités de nuisance sont très variables et d'autant plus difficiles à déterminer quand ils sont mélangés comme dans les produits pétroliers. Il faut une méthode d'approche efficace pour déterminer les relations entre leurs propriétés chimiques et leur toxicité afin de prévenir les dégâts et remédier à leurs effets. Ainsi la toxicochimie peut aider à comprendre et prédire la toxicité des composés chimiques. L'écotoxicochimie, dont les auteurs sont aussi spécialistes, considère les interactions avec l'environnement (au sens strict cette fois) de façon pluridisciplinaire.

Les deux cents premières pages (chapitres 1 à 3) du livre sont absolument essentielles. Les trois grandes classes d'hydrocarbures, leurs sources, leur nature chimique, leur importance économique et leurs effets sur l'environnement des sources naturelles aussi bien qu'anthropiques sont détaillées. Le chapitre trois concerne l'évaluation toxicologique des produits pétroliers en général. La toxicité du pétrole brut et des dérivés pétroliers (huiles, goudrons, carburants...) et les niveaux d'exposition professionnelle, domestique (dont le tabac !) et environnementale sont d'abord présentés, ainsi que les principes

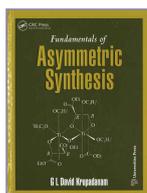
généraux qui permettent d'évaluer les risques pour l'homme et pour l'environnement.

Les alcanes, alcènes, alcynes et arènes font ensuite l'objet d'une monographie suivant un plan commun dans les chapitres 4 à 7. En règle générale, leur usage, leur réactivité, la toxicité (aiguë, à moyen et long termes) chez l'animal et l'homme sont d'abord précisés. Puis la toxicocinétique (absorption lorsque le corps est gazeux ou exposition, puis métabolisation ou élimination) et les mécanismes d'action de ces xénobiotiques sont traités. Des détails sur les modes de toxicité (cancérogenèse, mutagenèse, neurotoxicité, etc.) sont donnés quand il est nécessaire (le toxique est très commun et/ou très dangereux)... et si les données existent. Les alcanes (C_1 - C_{10}) sont relativement inertes chimiquement à l'exception du limonène (C_9), mais les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) et autres dioxines, comme les arènes, sont beaucoup plus miscibles dans les fluides biologiques. Enfin, le chapitre se clôt sur les règles de prévention et la réglementation. On note que des fiches FRTEC toxico-écotoxicoc-chimiques portant sur les principaux hydrocarbures ont été réactualisées et sont ajoutées à la fin du volume.

Il ne faut pas oublier divers sujets reportés dans six des huit annexes qui font le point sur l'(éco)toxicité en complément ; par exemple, les COV, les bitumes, les HAP dans les produits alimentaires, l'exploitation du gaz de schiste... Enfin, on trouve aussi les sources de données en toxicologie (chapitre 3) et les classifications CIRC (annexes 1 et 2).

D'après le professeur François Ramade qui a fait la préface, ce livre devrait être dans toutes les bibliothèques universitaires francophones, et on ne peut que souscrire à cette demande.

Elisabeth Bordes-Richard



Fundamentals of asymmetric synthesis

G.L.D. Krupadanam
460 p., 89 £
CRC Press, 2014

Cet ouvrage, qui aborde les différents aspects de la synthèse asymétrique, est un livre d'enseignement pour étudiants avancés. Il est très pédagogique ; de nombreux tableaux illustrent les définitions et les notions, y compris les plus délicates, et de nombreux exemples sont cités en détail, rendant bien compte des possibilités synthétiques.

On trouve dans les premiers chapitres un ensemble de définitions très précises sur l'aspect statique de la stéréochimie ; on peut signaler le soin apporté par l'auteur sur la nomenclature de Klyne-Prelog, tout comme

le passage de la projection de Newman à celle de Fischer. Le chapitre sur la prochiralité est clairement abordé avec des tableaux synthétiques très utiles à la compréhension des réactions par la suite. Il en est de même pour un excellent tableau de logique présentant les notions de centres ou de faces énantiotopiques ou diastérotopiques.

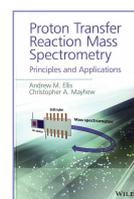
Les grands chapitres sur l'alkylation des énolates, l'aldolisation, l'hydroboration, ainsi que les réactions de Diels Alder tout comme les époxydations de Sharpless ont retenu toute l'attention de l'auteur pour bien aborder logiquement et complètement les aspects asymétriques de ces réactions. Une mention spéciale est apportée à l'asymétrie des réactions enzymatiques avec un grand nombre de réactions présentées et des schémas pédagogiques très complets.

Trois annexes de trente pages terminent le livre, en particulier sur les éléments de symétrie et leur classement, ainsi que sur les groupes ponctuels de symétrie.

Parmi les points négatifs, si les exercices qui terminent chaque chapitre sont intéressants, le lecteur peut regretter l'absence des solutions, ou du moins des indications de solution. Et si la bibliographie qui se trouve à l'issue des chapitres est très précise et pas pléthorique (!), on regrettera que les références ne soient pas indiquées directement dans le texte.

En conclusion, voilà un ouvrage de base qui se démarque des traités sur des sujets identiques par la grande attention portée par l'auteur à la présentation des notions introduites progressivement à l'aide de schémas très logiques. Il devrait intéresser les étudiants mais aussi les chimistes qui y trouveront des définitions précises et des approfondissements sur le sujet.

Jean-Pierre Foulon



Proton transfer reaction mass spectrometry Principles and applications

A.M. Ellis, C.A. Mayhew
350 p., 100 £
Wiley, 2014

Cet ouvrage est entièrement consacré à la spectrométrie de masse avec ionisation par réaction de transfert de proton, connue sous l'acronyme PTRMS. Il s'agit d'une nouvelle technique qui a été développée dans les années 1990 à l'Institut de Physique des Ions de l'Université d'Innsbruck par le professeur W. Lindinger et son équipe. Elle est vite apparue comme une puissante méthode de détection et de quantification et, de plus, rapide pour l'analyse simultanée des composés organiques volatils (COV) présents à l'état de traces (jusqu'à 1 ppb) dans les milieux gazeux.

L'ionisation sélective des composés d'intérêt est obtenue par réaction avec l'ion H_3O^+ : les COV (aromatiques, alcènes, aldéhydes, alcools...), du fait de leur forte affinité protonique, supérieure à celle de l'eau, réagissent très rapidement avec H_3O^+ pour former chacun un cation caractéristique MH^+ par transfert de proton, M désignant chaque molécule. De plus, cette réaction de transfert de proton, qui correspond à une ionisation douce, ne s'accompagne d'aucune fragmentation. Une fois les cations MH^+ formés, ils sont analysés en ligne par spectrométrie de masse. Dans le même temps, les composés inorganiques présents majoritairement dans l'air, tels N_2 , O_2 ou CO_2 , ont une affinité protonique inférieure à celle de l'eau et ne réagissent pas avec H_3O^+ .

L'ouvrage est divisé en deux parties : la première pour les principes fondamentaux et technologiques de la méthode, la seconde pour les applications. Dans la première partie, le chapitre d'introduction situe la PTRMS parmi les méthodes de mesure des COV, en partant de la chromatographie en phase gazeuse (GC) qui demeure la méthode de référence en dépit de sa lenteur relative. Les auteurs consacrent le second chapitre à l'ionisation chimique par transfert de proton, abordant aussi bien l'aspect thermodynamique que cinétique, les réactifs et mécanismes mis en jeu et le concluent par un aperçu prospectif des autres processus d'ionisation chimique des COV, utilisant d'autres précurseurs que H_3O^+ . Le chapitre suivant est entièrement dédié à l'équipement, détaillant les différents organes, depuis la source d'ions et la production de collisions ion H_3O^+ - molécule, en passant par les tubes de collecte et de transfert, avec les notions de mobilité ionique et de temps de transit, jusqu'au

À signaler



La lumière et la vie Une subtile alchimie

B. Valeur, E. Bardez
224 p., 25 £
Belin, Pour la Science, 2015



Chimie organique Une approche orbitale

P. Chaquin, F. Volatron
304 p., 29 £
De Boeck Supérieur, 2015



La chimie en BD

L. Gonick
240 p., 17,99 £
Larousse, 2015



Principes de chimie Une approche moléculaire

+ ressources numériques
N.J. Tro
896 p., 75 £
Pearson, 2015

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° 975 (juin 2015)

- La réforme du collège et des programmes, par V. Parbelle.
- Projet pédagogique : séances bidisciplinaires en terminale S, par L. Lucas-Fradin et J.-M. Amirano.
- Parlons chimie 2015 : un effort de communication particulier, par A. Gilles.

N° 976 (juillet-août-sept. 2015)

- Éditorial : Baccalauréat 2015 et principe de réalité, par V. Parbelle.
- Collège : Éléments de réflexion sur la continuité des quatre cycles dans le cadre des apprentissages en sciences, par D. Ducourant, S. Robert et D. Launer.
- Épreuve de physique au baccalauréat S : lettre ouverte adressée à l'Inspection générale, par V. Parbelle et les présidents académiques.
- Épreuve de physique au baccalauréat S : réponse du Doyen du groupe physique-chimie, par G. Pietryk.

Thématique : « Adversité de la vie, science partagée », avec notamment :

- Enseigner des sciences à des élèves à besoins particuliers, par M.-H. Ferrand-Heitz et E. Saltiel.
- Apports transversaux d'une activité scientifique pour des élèves diagnostiqués Asperger, par C. de Saint Martin.
- La main à la pâte en centre d'accompagnement médico-social, par P. Bonnefond.
- Former les professeurs de physique-chimie à travailler avec des élèves à besoin éducatif particulier, par M. Vigneron.
- Démarches mises en place pour l'accueil des élèves sourds en classe de physique-chimie, par E. Doucet.
- Réussir l'épreuve d'évaluation des compétences expérimentales, pour des élèves présentant des troubles de la fonction visuelle, par M. Néel et L. Vincent.



N° 977 (octobre 2015)

- Implant du futur et ostéoporose, par M.-T. Lehoucq.
- La luminescence moléculaire : définitions, exemples et applications. A - Photoluminescence, par J. Piard, R. Franco, V. Castaing, R. Hahn et N. Gautier.
- Parabènes et produits cosmétiques, par A. Mathis.
- TP « qualité » en post-bac : des exemples d'utilisation d'un tableur-grapheur et du logiciel GUM pour évaluer des incertitudes en TP de chimie, par E. Antonot.
- Fiches « Un point sur » 25 à 27 (co-publication avec *L'Act. Chim.*).



• Sommaires complets, résumés des articles et modalités d'achat sur www.udppc.asso.fr

spectromètre de masse ; on observe pour celui-ci une présentation détaillée des spectromètres quadripolaires, des pièges ioniques quadripolaires (« ion trap »), et enfin des spectromètres de masse à temps de vol. Cette présentation fait mention des avantages et inconvénients respectifs des différents dispositifs. La première partie s'achève par un chapitre consacré à l'analyse quantitative, avec ses différentes composantes : détermination des concentrations, méthodes d'étalonnage, utilisation des outils chimiométriques pour la caractérisation de la justesse, de la fidélité et de la limite de détection ; peut-être peut-on regretter l'absence de la notion de limite de quantification. Enfin, la validation fait mention de la vérification de la concordance des résultats obtenus par PTRMS et par GC, considérée comme méthode de référence.

La deuxième partie de l'ouvrage présente les applications de la méthode, successivement dans le domaine de l'environnement, des sciences de l'alimentation, des applications médicales, de la sécurité intérieure avec la détection des produits dangereux. Pour le domaine environnemental (chap. 5), les auteurs établissent une classification entre les COV d'origine biogénique et ceux d'origine anthropique, avec par exemple les émissions d'origine terrestre ou marine dans le premier cas et les émissions dans les zones urbaines ou rurales dans le second. Cette présentation est très solidement documentée, ce chapitre comportant 88 pages et 264 références bibliographiques. Pour ce qui

concerne le domaine agroalimentaire, l'accent est mis sur l'enregistrement d'empreintes par spectrométrie de masse, la libération d'arômes, le contrôle qualité ou encore le suivi de la maturation (chap. 6). Le grand intérêt de la PTRMS pour le contrôle des procédés et des traitements biochimiques tient à la fois à son caractère non invasif, à son très faible temps de réponse. Les applications biomédicales décrites au chapitre 7 sont de même nombreuses et variées, en particulier les analyses d'haleine (respiration), en relation par exemple avec des maladies des voies respiratoires, du foie, du rein, ou encore pour un suivi thérapeutique et des études pharmacocinétiques. Là encore, l'intérêt repose sur le caractère non invasif et l'excellente détectabilité, offrant de larges perspectives pour le diagnostic et le monitoring des maladies, ou encore au plan de la recherche, pour l'étude et la caractérisation des cultures microbiennes. L'avant-dernier chapitre montre les applications de la PTRMS pour la détection des agents dangereux : explosifs, drogues, stupéfiants, armes de guerre et toxiques industriels. Le livre s'achève avec un aperçu prospectif sur l'utilisation de la méthode pour l'analyse de gaz dissous dans des liquides. En définitive, cet ouvrage très documenté avec nombre de figures et de tableaux, et surtout une grande richesse bibliographique, s'il s'adresse en priorité aux spécialistes de l'analyse des composés organiques volatils dans des milieux variés, devrait également retenir l'attention des chimistes et des étudiants. En effet, il

illustre le développement d'une technique innovante toute récente, qui connaît un nombre croissant d'applications dans des domaines aussi différents que la chimie de l'atmosphère, la recherche environnementale, l'industrie agroalimentaire, la médecine ou les procédés biotechnologiques.

Alain Jardy



La chimie des saveurs

H. Tapiero
224 p., 20 €
EDP Sciences, 2014

Tout ce que vous avez toujours voulu savoir sur les vitamines, les oligoéléments, les plantes aromatiques, les huiles, les épices, les légumes... À quelles molécules sont dues la saveur, la propriété thérapeutique d'un aliment ; comment réagit tel composant en présence de tel autre...

Après sa lecture facile, vous pourrez vous lancer dans la réalisation des recettes proposées et imaginer des associations d'aliments inusuelles suivant leurs propriétés. Voilà un petit livre à avoir avec soi tout au long de l'année !

Marie-Claude Vitorge

21-23 octobre 2015

20th Meeting of the Portuguese Electrochemical Society

Braga (Portugal)

- www.quimica.uminho.pt

4-5 novembre 2015

Microfluidics 2015

Rueil-Malmaison

- www.rs-microfluidics2015.com

13-14 novembre 2015

Forum du CNRS

Changements climatiques : cent chercheurs vous répondent

Paris

- <http://leforum.cnrs.fr>

18 novembre 2015

Chimie et changement climatique

Paris

Dans le cadre des colloques « Chimie et... » à la Maison de la Chimie.

- <http://actions.maisondelachimie.com/index-p-colloque-i-31.html>

19-20 novembre 2015

Première rencontre des utilisateurs de ATTOLab

Saclay

- <http://iramis.cea.fr/meetings/Attolab-users-meeting-2015/index.php>

19-21 novembre 2015

ISACS18

Challenges in organic materials and supramolecular chemistry

Bangalore (Inde)

- www.rsc.org/ConferencesAndEvents/ISACS/ISACS18/index.asp

23-24 novembre 2015

Les lipides du futur

Romainville

- <http://adebiotech.org/lip/index.php>

24-25 novembre 2015

European REACH congress

Düsseldorf (Allemagne)

- www.reachcongress.com

25 novembre 2015

XVII^e Journée Cathala Letort

« L'usine agroalimentaire du futur »

Nantes

- www.sfgp.asso.fr/journee-cathala-letort-25-novembre-2015

25-26 novembre 2015

Chimie verte & biotechnologie blanche

Gembloux (Belgique)

- www.greenwin.be/fr/event/consult/79

27 novembre 2015

Journée Grand-Sud-Ouest

Montpellier

Journée de la section régionale SCF Midi-Pyrénées, organisée avec la Société de Chimie Catalane.

- <http://gso2015-scf-scq.sciencesconf.org>

3-4 décembre 2015

Le fer dans tous ses états : passé, présent, futur...

Paris

- www.cnrs.fr/mi/spip.php?article749

8 décembre 2015

Journée d'automne de la division Chimie organique

Paris

- <http://dco-automne2015.sciencesconf.org>

10 décembre 2015

Polymères de demain pour la fabrication additive

Atelier de prospective du GFP

Paris

- alain.guinault@cnam.fr

7-9 janvier 2016

Nanoparticle assembly: From fundamentals to applications

Faraday discussion

Bombay (Inde)

- www.rsc.org/conferencesandevents/rsconferences/fd/assembly-fd2016/index.asp?

11-14 janvier 2016

JIREC 2016

Journées pour l'innovation et la recherche dans l'enseignement de la chimie

Lyon

Thème : Chimie et Vérité(s)

- www.jirec.fr

17-20 janvier 2016

Chimométrie XVII

Namur (Belgique)

- <http://chimio2016.sciencesconf.org>

20-21 janvier 2016

c2i-2016

7^e Colloque interdisciplinaire en instrumentation

Saint-Nazaire

- <http://c2i-2016.sciencesconf.org>

27-29 janvier 2016

« Chimie et procédés du végétal »

5^e Colloque Recherche de la FGL

Montpellier

- www.19ecolesdechimie.com

27-29 janvier 2016

HTC-14

14th International symposium on hyphenated techniques in chromatography and separation technology

Gand (Belgique)

- www.ldorganisation.com/v2/produits.php?langue=english&cle_menus=1238916061

4-5 février 2016

HyVolution

Les journées de l'hydrogène énergie

Paris

- www.hyvolution.fr

12-13 février 2016

Village de la chimie 2016

Paris

- www.villagedelachimie.org

15-18 février 2016

4th Biotechnology world congress

Dubai (Émirats arabes unis)

- www.biotechworldcongress.com

15-18 février 2016

7th International conference on drug discovery & therapy

Dubai (Émirats arabes unis)

- www.icddt.com

29 mars-1^{er} avril 2016

HTMC XV

15th International conference on high temperature materials chemistry

Orléans

- <http://htmc15.sciencesconf.org>

Vous trouverez de nombreuses autres manifestations sur le site de la SCF : www.societechimiquedefrance.fr, rubrique **Manifestations**.

Médaille Lavoisier



Le Conseil d'administration de la SCF a décerné sa plus haute distinction, la Médaille Lavoisier, à **Jacques Livage**, membre de l'Académie des sciences et aujourd'hui professeur émérite au Collège de France, où il a tenu la chaire « Chimie de la matière condensée » de 2001 à 2010. Avec Jean Rouxel, il est, dès les années 1970, à l'origine de la diversification de la chimie du solide, avec notamment le passage d'une chimie haute température très énergivore à une chimie basse température, plus communément connue aujourd'hui dans le monde entier sous le nom de « chimie douce ».

Election au Conseil d'administration de l'EuCheMS

L'Assemblée générale de l'EuCheMS, qui s'est tenue fin septembre à Vienne, a élu **Philippe Garrigues** au Conseil d'administration ; il succède ainsi à Igor Tkatchenko. Rappelons que ce Conseil, aux pouvoirs plus élargis que celui de la SCF, décide de la politique générale menée par l'EuCheMS.

L'Assemblée générale a également :

- entériné le passage de la Working Party « Green and sustainable chemistry » au statut de division ; le représentant de la SCF à cette division est Joël Barrault ;
- donné mandat au président David J. Cole-Hamilton de négocier les dispositions associées à la création avec les États-Unis (ACS), le Mexique et le Canada d'une manifestation transatlantique sur une thématique de la chimie.

Le Bureau de la SCF

Prix des divisions 2015

Catalyse

Prix Jeune chercheur



• Nicolas Bion

Nicolas Bion, 39 ans, est chargé de recherche au CNRS à l'Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers (IC2MP, UMR 7285 Université de Poitiers/CNRS). Durant son doctorat, sous la direction de Jacques Saussey et Marco Daturi au Laboratoire de Catalyse et Spectrochimie de Caen, il a étudié par spectroscopie infrarouge *operando* la réaction de réduction des NO_x sur catalyseurs oxydes métalliques. Il a ensuite effectué plusieurs stages post-doctoraux entre 2001 et 2004 : en catalyse DeNO_x dans le groupe de Hideaki Hamada à Tsukuba (Japon) ; en synthèse de matériaux mésoporeux dans le groupe de João Rocha au centre CICECO de l'Université d'Aveiro (Portugal) ; en physico-chimie des interfaces solide/solution dans l'équipe d'Alain Walcarius au Laboratoire de Chimie Physique et Microbiologie pour l'Environnement de Nancy. Il a intégré en tant que chargé de recherche CNRS en octobre 2004 l'équipe « Catalyse par les métaux » de Daniel Duprez au Laboratoire de Catalyse en Chimie Organique (LACCO) de Poitiers, puis l'équipe SAMCat « Du Site Actif au Matériau Catalytique » dirigée par Florence Epron lorsqu'au 1^{er} janvier 2012, le LACCO est devenu l'Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers.

Ses travaux de recherche, qui concernent la catalyse hétérogène pour l'environnement et pour l'énergie, visent à

corrélérer les propriétés acido-basiques ou redox de surface à l'activité et la sélectivité des catalyseurs. Sa spécificité provient de l'utilisation de la technique d'échange isotopique pour l'étude des processus d'activation et de diffusion d'espèces actives en surface et dans le bulk des matériaux catalytiques. Des développements récents de couplage sur cette technique en font un outil puissant pour la compréhension du fonctionnement des catalyseurs hétérogènes et pour la caractérisation structurale des solides. Ce travail lui a permis de tisser un réseau de collaborations internationales aboutissant à des publications avec des groupes de recherche du Royaume-Uni, de Finlande, du Brésil, de Belgique ou encore d'Espagne. Il compte 62 publications, 4 chapitres de livre et ses travaux ont fait l'objet d'une centaine de communications dans des congrès et séminaires.

Chimie du solide



• Stéphane Cordier

Cristallochimiste et spécialiste de la chimie des clusters de métaux de transition, Stéphane Cordier est directeur de recherche au CNRS, équipe « Chimie du solide et matériaux » de l'Institut des Sciences chimiques de Rennes (ISCR, UMR 6226 CNRS/Université de Rennes 1). Durant sa thèse (1993-1996), il a étudié la synthèse et la cristallochimie de composés associant des clusters de niobium (ou de tantale) à des ions terres rares sous la direction de Marcel Sergent et Christiane Perrin. Après un séjour post-doctoral au Max Planck Institute for Solid State Research de Stuttgart dans le groupe du Pr Arndt Simon au cours

duquel il s'est spécialisé dans la synthèse et la caractérisation de fluorures d'éléments de transition, il a été recruté par le CNRS en 1999 à l'ISCR. À partir des années 2000, il a mis en place une nouvelle thématique à Rennes consistant à utiliser les composés à clusters obtenus par chimie du solide à haute température comme précurseurs de briques moléculaires pour l'élaboration de nanomatériaux hybrides multifonctionnels et de surfaces fonctionnalisées. Habilité à diriger des recherches en 2005, il est promu directeur de recherche en 2010. Sa recherche couvre un continuum allant de la recherche fondamentale, établissant les relations entre les propriétés physiques des matériaux à clusters et leurs structures cristallines et électroniques, jusqu'à la recherche finalisée pour des applications telles que l'éclairage, l'affichage, le biomarqueur ou la photocatalyse.

Aujourd'hui responsable adjoint de l'équipe « Chimie du solide et matériaux » de l'ISCR, il développe de nombreuses collaborations aux niveaux national et international. Il est directeur du Laboratoire international associé CLUSPOM entre la France et la Russie associant l'ISCR de Rennes, l'ILV de Versailles et le Nikolaev of Inorganic Chemistry de Novossibirsk – branche Sibérienne de l'Académie des sciences de Russie. Il est responsable scientifique du site Miroir dans le cadre de l'Unité mixte internationale CNRS-Saint Gobain (UMI 3629, Laboratory for Innovative Key Materials and Structures LINK) localisée au National Institute for Materials Sciences de Tsukuba (Japon). Stéphane Cordier est auteur ou co-auteur de 3 brevets, 2 articles d'ouvrage et de 120 publications (h = 24).

Subdivision Électrochimie

Prix Jeune chercheur

• Frédéric Lemaître



Frédéric Lemaître (38 ans) est maître de conférences à l'Université Pierre et Marie Curie (Paris 6) depuis septembre 2004. Au sein du groupe de

Christian Amatore à l'ENS, ses activités de recherche concernent la mise au point de méthodes combinées (électrochimie/fluorescence, réseaux d'ultramicroélectrodes) pour le suivi de mécanismes biologiques*. Il est actuellement auteur ou co-auteur de 37 articles dans des revues internationales à comité de lecture et de 3 chapitres de livre.

*Voir son article en p. 17 de ce numéro.

• Frédéric Maillard



Frédéric Maillard est responsable de l'axe Électrocatalyse au Laboratoire d'Électrochimie et de Physico-Chimie des Matériaux et des Interfaces (LEPMI)

de Grenoble. Il s'intéresse aux relations composition structure-activité catalytique-durabilité dans les matériaux nanostructurés utilisés comme catalyseurs dans les systèmes de stockage et de conversion électrochimique de l'énergie.

• Vilà Neus



Vilà Neus a obtenu sa thèse de doctorat en électrochimie moléculaire en 2005 à l'Universitat Autònoma de Barcelone. Après plusieurs années de postdocs au Canada, aux États-Unis et en France, elle est recrutée comme maître de conférences à l'Université de Lorraine en 2012. En parallèle avec l'enseignement d'électrochimie et de chimie générale qu'elle dispense, Vilà Neus mène ses recherches

sur la fonctionnalisation des matériaux mésoporeux au sein de l'équipe de chimie et électrochimie analytiques du Laboratoire de Chimie Physique et Microbiologie pour l'Environnement (UMR 7564 CNRS/Université de Lorraine) dirigé par Alain Walcarius.

Prix pour la promotion de l'électrochimie

• Niveau Licence

- **Marlène Roch** et **Florian Schmidt** pour leurs travaux sur l'élaboration et la caractérisation de films polymères électro-déposés (Licence 3 chimie, Université de Franche Comté).

- **Valentin Puchelle** pour ses travaux sur l'étude du ferrocène lié à un cation de liquide ionique comme médiateur de transfert d'électron en bioélectrochimie (Licence 3 sciences et technologies, Université Paris-Est Créteil Val-de-Marne).

- **Alice Dauphin** pour ses travaux sur la mise au point de sondes TERS par dissolution électrochimique de fils d'or (Licence 3 chimie, Université Pierre et Marie Curie).

• Niveau Master 1

- **Qiong He** pour ses travaux sur la mise au point d'un capteur électrochimique pour l'étude de la

biodégradation de résidus médicamenteux par *Scedosporium dehoogii*: cas de l'hydroquinone (Master 1 science et ingénierie de l'environnement, Université d'Angers).

- **Rémy Bois** pour ses travaux intitulés « Electrochemical and electrogenerated chemiluminescence processes at the interface oil/water in emulsions systems stabilized by redox microgels » (2^e année de préparation au diplôme d'ingénieur, ENSCBP Bordeaux).

• Niveau Master 2

- **Laetitia Guerret** pour ses travaux sur les études photophysiques, électrochimiques et électrofluorochromiques de nanoparticules d'or fonctionnalisées par des complexes électroactifs et luminescents. Immobilisation de ces nanocomposites sur des électrodes d'ITO (Master 2 chimie et physico-chimie : des molécules aux biosystèmes, Université Paris-Sud).

- **Salma El Euch** pour ses travaux sur la recherche d'une corrélation entre caractéristiques électrochimiques et relâchement en nickel de l'alliage 690TT en milieu primaire d'un réacteur à eau pressurisée (Master 2 chimie et physico-chimie des matériaux, Université Pierre et Marie Curie).

Nous reviendrons prochainement sur les **prix des divisions 2015** :

Chimie de coordination

- Sébastien Floquet (prix Junior).
- David Sémeril (prix Junior).

Chimie organique

- Prix de la division : Annie-Claude Gaumont.
- Prix Jeune chercheur : Thibault Cantat.
- Prix Enseignant-chercheur : Patrick Toullec.
- Prix Industriel : Alexis Denis.
- Prix de thèse : Aurélien de la Torre.
- Prix Dina Surdin : Vincent Escande.

Chimie physique

- Prix Chercheur confirmé : Alain Walcarius.
- Prix Jeune chercheur : François-Xavier Coudert.
- Prix de thèse : Anne de Poulpiquet, Simon Chefdeville et Guillaume Jeanmairet.

23-27 mai 2016

FC Cat 1

French conference on catalysis

Fréjus

Manifestation organisée par le GECat (Groupe d'étude en catalyse), les divisions Catalyse (DivCat) et Chimie industrielle (DCI) et le GFZ (Groupe français des zéolithes).

Au programme : catalyse hétérogène et homogène, de la recherche fondamentale jusqu'au procédé catalytique.

Date limite de soumission des résumés : 11 décembre 2015

• <http://fccat.sciencesconf.org>

Electrochem
Origalys



Electrochimie
Electrodes
Accessoires

5 ans d'**e**xistence

30 ans d'**e**xpérience

500 Potentiostats **i**nstallés

5 continents

20 Pays

5 ans de garantie
sur nos appareils ...

N'attendez plus ...



Potentiostat

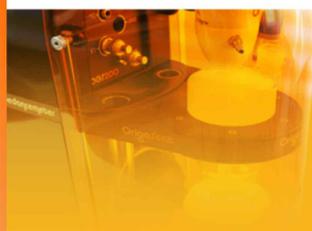


Multipotentiostats



Electrode tournante

Recherche
Corrosion
Batteries
ElectroAnalyses
BioCapteurs
Enseignement
...



Une démonstration ?
Une question ?

+33 (0)9 54 17 56 03

+33 (0)9 59 17 56 03

contact@origalys.com

OrigalyS ElectroChem SAS
Les Vercheres 2
62A Avenue de l'Europe
69140 RILLIEUX la PAPE
FRANCE

Chimistes de moins de 35 ans



Rejoignez le Réseau
des Jeunes chimistes de la
Société Chimique de France,
le RJ-SCF !



Réseau des Jeunes Chimistes
Société Chimique de France

Étudiants, doctorants, post-doctorants,
ATER, techniciens, ingénieurs, enseignants,
chercheurs, concepteurs, opérateurs,
assistants techniques dans les secteurs
académique ou industriel, *rejoignez-nous !*



Déjà plus de
1 000 membres !

- **Un réseau professionnel national** sur mesure sur tout le territoire !
- **Un accompagnement** pendant les études et en début de leur carrière !
- **Des activités auprès du grand public et des scolaires !**
- **Une aide indispensable** à la recherche de stages, de thèses et d'emplois !
- **Une meilleure visibilité** de la chimie française !



Adhérez en ligne sur www.societechimiquedefrance.fr