

l'actualité chimique

Le journal de la Société Chimique de France
Juin-Juillet-Août 2016 - N° 408-409

Transition énergétique : une nouvelle aube pour la chimie

**Quelles transitions énergétiques ?
Quelles recherches ?
Quelles chimies ?**



Société Chimique de France



Institut Européen des Membranes



Molécules, Matériaux, Interfaces, Procédés

Forces vives

- 46 chercheurs et enseignants-chercheurs,
- 26 ingénieurs, techniciens et administratifs,
- plus de 90 post-doctorants, doctorants, stagiaires et CDD.

Trois départements scientifiques

DESIGN DE MATÉRIAUX MEMBRANAIRES ET SYSTÈMES MULTIFONCTIONNELS (DM3)

Développer une recherche intégrée allant de la synthèse/association de molécules jusqu'à l'étude des propriétés d'usage des matériaux.

INTERFACES, PHYSICOCHIMIE, POLYMÈRES (IP2)

Analyser et modéliser les phénomènes de transport et la physico-chimie des membranes polymères et bio-inspirées à l'échelle micro et nanométrique.
Développer des interfaces biomimétiques et des systèmes membranaires intelligents.

GÉNIE DES PROCÉDÉS MEMBRANAIRES (GPM)

Elaborer et mettre en œuvre des matériaux membranaires au sein de procédés de séparation, par une approche couplant expérimentation et modélisation multi-échelle des propriétés de transfert (gaz, liquide) et de réaction.

Une politique d'excellence de la recherche

L'IEM est l'un des acteurs du Laboratoire d'Excellence CHEMISYST (LabEx CheMISyst) retenu par le Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche, pour faire émerger de nouveaux projets fédérateurs de très haut niveau et d'envergure internationale.

Quatre axes transverses

- EAU
- SANTÉ
- ENERGIE
- MEMBRANES DU FUTUR

Collaborations avec des partenaires industriels et académiques, nationaux et internationaux

- Projets ANR, FUI, européens – contrats industriels ou publics (90% du budget global de l'IEM)
- Nombreuses collaborations internationales (sur les 5 continents)
- Chaire UNESCO SIMEV (Science des Membranes appliquée à l'Environnement)
- Laboratoire International Associé Franco-Russe sur les membranes échangeuses d'ions (LIA MEIPA)
- European Membrane House (E.M.H.)
- Master et Doctorat Erasmus Mundus en ingénierie des membranes

Valorisation, transfert de technologie

PLUS DE 25 BREVETS DÉPOSÉS DEPUIS 2005

Domaines : membranes céramiques de nanofiltration, membranes composites pour la conservation des aliments, surfaces bio-inspirées pour applications biomédicales, extraction d'un intermédiaire de synthèse pour la production d'antibiotique, production de sérum physiologique à partir de l'eau de mer, ...

PARTENAIRE MAJEUR DE L'INSTITUT CARNOT CED2 (Chimie, Environnement, Développement Durable), passerelle entre le monde académique et industriel.



www.iemm.univ-montp2.fr



Institut Européen des Membranes

UMR 5635 (ENSCM – CNRS – UM)

Directeur Prof. Philippe MIELE

Université de Montpellier

CC 047 - place Eugène Bataillon

34095 Montpellier Cedex 5 - France

Tél : + 33 (0)4 67 14 91 00

Fax : + 33 (0)4 67 14 91 19

RÉDACTION

Rédactrice en chef : Rose Agnès Jacquesy

Rédactrice en chef adjointe :

Séverine Bléneau-Serdel

Secrétaire de rédaction : Roselyne Messal

Chef de rubrique, Collection « Chimie et » :

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,
Enseignement et formation : Katia Fajerwerg, TP :
Xavier Bataille, Histoire de la chimie : Danielle Fauque,
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. Jaffrezic, J. Livage, P. Massiani, M.-T. Ménager,
C. Monneret, N. Moreau, J.-M. Paris, P. Pichat,
A. Picot, H. Toulhoat, L. Valade, P. Walter, S. Younes

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

Directrice de la publication : Gilberte Chambaud,

présidente de la Société Chimique de France

Imprimerie : Friedling Graphique, 68170 Rixheim

Maquette articles : RSBD-design

Maquette hors articles : Mag Design

www.magdesign.fr

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. 7

© SCF 2016 - Tous droits réservés

Dépôt légal : juin 2016

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 2016 - L'ACTUALITÉ CHIMIQUE

(11 numéros par an)

Abonnement papier + électronique

Particuliers : France 105 € - Étranger 110 €

Institutions : France 205 € - Étranger 220 €

Lycées : France 120 € - Étranger 140 €

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)



Le prix du carbone, quel effet ?

Que l'on rende les activités humaines exclusivement responsables du réchauffement climatique, ou que l'on envisage des facteurs multiples à l'origine d'un phénomène aussi complexe, cela ne veut pas dire « climatoscéptique ». Le contrôle de l'effet de serre et de la limitation des émissions de CO₂ reste de notre responsabilité, même si El Niño y échappe...

Ignorant généralement tout de l'histoire du climat, notamment en Europe, avec ses fluctuations apparemment aléatoires, la plupart d'entre nous trouve rassurant de ne retenir que quelques éléments explicatifs synthétiques. S'interroge-t-on par exemple sur la part liée aux activités industrielles ? Quelle est celle des émissions dites diffuses, celles des consommateurs, du transport, de l'habitat, des TIC, des multiples instruments connectés... (dont la chaleur émise permet de chauffer une piscine par exemple) ? Le mécanisme d'échange des quotas en Europe ne s'applique qu'aux industriels. La Californie a mis en place un mécanisme spécifique, dit « quotas upstream », basé sur la distribution, l'objectif étant d'intégrer les émissions diffuses et d'introduire une attitude plus proactive des consommateurs.

Comme toujours, une analyse critique et nuancée permet d'espérer comprendre la manière dont le marché réagit face à l'instabilité du prix du pétrole. Un pétrole et un gaz à bas coût comme nous les connaissons actuellement sont-ils des freins à une action efficace ou peuvent-ils être de bon augure ? Les compagnies pétrolières tendent à limiter actuellement leurs investissements lourds dans des gisements polluants, comme le gaz de schiste et les sables bitumineux au Canada, les hydrocarbures de l'Arctique ou les forages marins en zones ultra profondes.

Le marché des renouvelables se porte d'ailleurs plutôt bien et est en croissance dans presque tous les pays : + 9,5 % aux États-Unis (doublement en dix ans), 6 % de la consommation énergie en Europe, et l'Australie suit la même ligne stratégique. L'Agence internationale de l'énergie prévoit que 26 % de l'électricité dans le monde viendra des énergies renouvelables en 2022, grâce notamment aux efforts des pays en développement (la Chine détient un tiers de la puissance mondiale de l'éolien et 20 % du solaire !). La recherche de solutions « bas carbone » et sa valorisation (capture-stockage-utilisation) avancent, même si

de nombreuses questions scientifiques et technologiques restent posées, notamment les contraintes géologiques [1].

Nos collègues économistes outre-Manche avaient été parmi les premiers à évaluer le coût des phénomènes climatiques extrêmes, en particulier des inondations dans le sud-est de l'Angleterre. Nous en observons concrètement les effets dévastateurs au Bangladesh, sur le continent indien, sur les îles du Pacifique. De nombreux économistes s'accordent maintenant sur l'impact du réchauffement climatique sur l'activité économique et la croissance liées aux risques d'événements extrêmes et leurs dégâts en termes de sécheresse et d'inondation (impact sur l'agriculture, et donc l'alimentation), sur la productivité comme sur les migrations de populations menacées par les intempéries. Dans une récente publication de *Nature Climate Change* [2], cet impact a été estimé à près de 2 200 milliards d'euros, soit 1,8 % des actifs financiers mondiaux, si la température s'élève jusqu'à 2,5 °C.

En 2015, la Société Chimique de France a pris l'initiative d'organiser un grand colloque à Lille (SCF'15), où de nombreuses approches ont été évoquées et discutées, mettant en exergue ce que la chimie peut et doit faire dans ce contexte, la pression étant élevée. Dans ce numéro thématique qui y fait suite, nos lecteurs trouveront les éclairages originaux qui leur permettront de dialoguer avec leurs interlocuteurs pour qui la chimie est décidément plus un problème qu'une solution.

Ce numéro a été piloté par Stanislas Pommeret et Hervé Toulhoat (membres du Bureau de l'inter-division Énergie de la SCF), et suivi au plus près par Jean-Pierre Foulon, que nous remercions pour sa relecture exigeante. L'équipe rédactionnelle a, comme toujours, été en première ligne pour réussir ce numéro.

Quant à moi, mon mandat de rédactrice en chef touchant à sa fin cet été, comme le fit le sénateur romain Cincinnatus retournant à ses champs et sa charrue, je laisse la place et souhaite sincèrement à mon successeur une réussite sans ombre.

Rose Agnès Jacquesy
Rédactrice en chef

[1] Hamida H., Belkhatir A., Tchouar N., Les aléas physico-chimiques de l'activité de séquestration du CO₂ : état de l'art et retours d'expériences du site pilote de Krechba (In Salah), *L'Act. Chim.*, 2016, 404, p. 28.

[2] *Nature Climate Change*, 4/4/2016.

Éditorial

Le prix du carbone, quel effet ?, par **R.A. Jacquesy**

Clin d'œil étymologique

À propos du fluor, par **P. Avenas**

Chroniques

COP21 : le doute scientifique est-il encore possible ?, par **J.-C. Bernier**

Le grain de sel du réseau RJ-SCF

Le Réseau des Jeunes chimistes de la SCF : deux ans déjà !, par **C. Oger** et **G. Chatel**



Chimie et transition énergétique

Coordinateurs : **Hervé Toulhoat** et **Stanislas Pommeret**

11-136

Couverture :
Visuel © Nasa.
Conception graphique Mag Design - www.magdesign.info

Introduction

Quelles chimies pour quelle transition énergétique ? Le mot de l'inter-division Énergie de la SCF, par **S. Pommeret** et **H. Toulhoat**, *coordinateurs du numéro*

La transition énergétique : beaucoup d'ambitions difficiles à concrétiser, par **J. Percebois** et **S. Pommeret**

L'apport de la chimie et de la physique théoriques dans la transition vers les énergies renouvelables,

par **X. Rozanska**, **M. Christensen**, **W. Wolf**, **V. Eyert**, **A. Mavromaras**, **B. Leblanc**, **C. Freeman**, **P. Saxe** et **E. Wimmer**

Conversion et stockage de l'énergie

Les batteries : évolution et vision, par **A. Grimaud** et **J.-M. Tarascon**

Apports et limitations de la stratégie du greffage pour le stockage de l'électricité : l'union complexe d'une molécule et d'un carbone, par **C. Benoit**, **D. Bélanger** et **C. Coughon**

Les électrolytes polymères gélifiés : de la batterie à la microbatterie au lithium, par **V. Chaudoy**, **F. Ghamouss** et **F. Tran Van**

Nanotubes de carbone fonctionnalisés pour la réalisation d'accumulateurs lithium-organique et lithium-soufre, par **G. Charrier**, **A. Desrues**, **C. Barchasz**, **R. Cornut**, **B. Jusselme** et **S. Campidelli**

Une production d'hydrogène à haut rendement, par **M. Reyrier**, **C. Bernard**, **A. Chatroux**, **S. Di Iorio**, **J. Laurencin**, **M. Petitjean**, **G. Roux** et **J. Mouglin**

Stockage de charge dans les carbones nanoporeux : l'origine moléculaire de la supercapacité, par **C. Merlet**, **C. Péan**, **M. Salanne** et **B. Rotenberg**

Chimie bioinspirée pour l'énergie

Chimie bioinspirée pour l'énergie : transformer le Soleil en carburants, par **M. Fontecave** et **M. Gomez-Mingot**

L'hydrogène : de la catalyse bioinspirée à la construction de (photo)électrodes moléculaires, par **N. Queyriaux**, **J.-F. Lefebvre**, **V. Artero** et **M. Chavarot-Kerlidou**

De la lumière à l'énergie

De la lumière à l'énergie : de la photosynthèse au photovoltaïque, par **D. Lincot**

Les cellules photovoltaïques hybrides à colorant de type p : stratégies pour augmenter la tension de circuit ouvert, par **Y. Pellegrin** et **F. Odobel**

Réduction du CO₂ dans des matériaux à charpentes hybrides : contrôle de l'absorption de lumière et incorporation de catalyseurs moléculaires, par **G. Paille**, **M. Fontecave** et **C. Mellot-Draznieks**

Les pérovskites hybrides : de la chimie des matériaux aux applications photovoltaïques et optoélectroniques, par **J. Even**, **C. Katan**, **M. Manceau** et **N. Mercier**

Matériaux : quels défis pour les énergies renouvelables ? 71

- De l'art du feu à la chimie douce !, par **J. Livage** et **P. Maestro** 71
- Vers de nouveaux matériaux de stockage pour le solaire à concentration : déchets recyclés, roches naturelles ou sels fondus ?, par **C. Bessada**, **P. Echegut**, **E. Véron**, **A. Meffre**, **R. Olives** et **X. Py** 77
- Films hybrides de semi-conducteurs dopés/polymères conducteurs pour application thermoélectrique, par **J. Fouineau**, **J. Peron**, **P. Martin** et **L. Sicard** 81
- De nouveaux aimants permanents sans terre rare à base de nanoparticules métalliques anisotropes, par **E. Anagnostopoulou**, **M. Pousthomis**, **L.-M. Lacroix**, **F. Ott**, **J.-Y. Piquemal** et **G. Viau** 84

Efficacité énergétique 88

- De la réaction chimique catalysée vers la production éco-efficiente des procédés industriels, par **A. Gomez**, **A. Chaumonnot** et **A. Bonduelle-Skrzypczak** 88
- Observer la surface d'une nanoparticule pendant l'acte catalytique, par **S. Carencio** 93
- Utilisation de systèmes catalytiques nitrures pour la synthèse d'ammoniac à pression atmosphérique, par **M. Richard**, **F. Can**, **D. Duprez**, **N. Bion**, **A.R. McFarlane** et **J.S.J. Hargreaves** 96

L'énergie nucléaire aujourd'hui et demain : chimie, matériaux et systèmes 100

- Le plutonium, combustible pour l'énergie nucléaire du futur, par **R. Guillaumont**, **B. Boullis**, **C. Poinssot** et **P. Moisy** 100
- Radiolyse α des solutions aqueuses d'acide nitrique et de plutonium, par **L. Venault**, **G. Garaix**, **J. Vandenberghe** et **P. Moisy** 106
- Séparation de l'américium : développement d'un nouveau procédé d'extraction liquide-liquide, par **C. Marie**, **V. Pacary**, **M.-C. Charbonnel** et **M. Miguiditchian** 109
- La radiochimie, une alliée incontournable de la physique nucléaire : l'exemple du protactinium, par **C. Le Naour**, **C. Cannes**, **L. Tassan-Got** et **L. Audouin** 112

Biomasse et fossile : quel avenir pour les chimies du carbone ? 115

- Biomasse : l'avenir de la chimie du carbone ?, par **F. Dumeignil**, **H. Strub**, **H. Olivier-Bourbigou** et **H. Toulhoat** 115
- Hydroformylation de triglycérides par auto-assemblage supramoléculaire en milieu aqueux, par **T. Vanbésien**, **F. Hapiot** et **E. Monflier** 122
- La réaction d'hydroalcoxylation du butadiène : une voie de synthèse d'éthers catalytique et économe en atomes à partir d'alcools, par **A. Mifleur**, **I. Suisse**, **A. Mortreux** et **M. Sauthier** 126
- Couplage expérimentation/modélisation multi-échelle pour la détermination des mécanismes réactionnels : cas de la transformation de l'isopropanol sur alumine, par **K. Larmier**, **C. Chizallet**, **E. Marceau** et **H. Lauron-Pernot** 130

Conclusion 135

- Chimie intégrative et approches systémiques : vecteurs de la seconde « énergie-morphose », par **C. Sanchez** 135

En bref 138

Livres et médias 144

Agenda 149

Actualités de la SCF 151

Tribune libre 155

- Au rapport !, par **A. Lattes** 155

Un point sur 159

- Les superconducteurs ioniques : un liquide ionique dans un réseau solide, par **P. Colombari** 159

À propos du fluor

9	18.998
F	
FLUOR	
17	35.453
Cl	
CHLORE	
35	79.904
Br	
BROME	
53	126.90
I	
IODE	
85	(210)
At	
ASTATE	

Dans le tableau périodique, le fluor est en haut de la colonne 17, celle des halogènes, dont l'histoire s'est déroulée sur plus d'un siècle, de la découverte du chlore jusqu'à celle de l'astate, en passant par l'iode, le fluor et le brome.

Le chlore, l'iode et les couleurs

Le chlore a été tiré de l'acide chlorhydrique (HCl), nommé alors *acide muriatique*, du latin *muria*, « saumure », à cause de son origine marine. Le nom *halogène*, du grec *hals*, *halos*, « mer », d'où « sel de mer », et *genos*, « générateur », a d'ailleurs été proposé pour cet élément, mais en 1810, le chimiste anglais Davy a préféré le nommer *chlore* (*chlorine* en anglais), du grec *khlôros*, « vert », la couleur de ce gaz.

Le radical *chlor(o)-* peut donc désigner le chlore, comme dans un *chlorite* (de sodium par exemple, NaClO_2), ou bien la couleur verte, comme celle d'une *chlorite* (un aluminosilicate de fer et de magnésium).



Chlore gazeux,
jaune verdâtre.



Vapeur d'iode et fleurs de violette
(*Viola odorata* selon Linné).
Ballon : Wikipédia, cc-by-sa-3.0, Matias Molnar.

L'élément extrait du varech par le chimiste français Courtois en 1811 fut nommé « *iode à cause de la belle couleur violette de sa vapeur* » par Gay-Lussac. Celui-ci s'inspirait du grec *iôdês*, « de couleur violette », de *-eidês*, « semblable à », et de *ion*, le nom grec de la violette, la fleur qui donne son nom à la couleur.

Le fluor minéral

Avec le fluor, on croit voir encore un nom de couleur, en pensant aux teintes *fluo*, c'est-à-dire *fluorescentes*, ainsi nommées car cette luminescence a été observée sur des variétés de *spath fluor*. Or c'est aussi à partir du spath fluor (ou *fluorine*, CaF₂) qu'a été identifié et nommé le fluor. Mais en dernière analyse, ces noms n'ont aucun rapport avec une couleur : *spath fluor* est formé de *spath*, « roche cristalline », et du latin *fluor*, « écoulement » (cf. *fluere*, « couler »), car ce minéral fluidifie le minerai en métallurgie. L'enchaînement des idées a donc été le suivant :

$$\begin{array}{c} \text{Latin } \textit{fluor} \\ \text{« écoulement »} \end{array} \longrightarrow \text{spath } \textit{fluor} \begin{array}{l} \longrightarrow \textit{fluorescence} \longrightarrow \textit{fluor} \\ \searrow \textit{fluor} \end{array}$$



fluorure (NaF) et du monofluorophosphate de sodium ($\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$) dans le *bi-fluoré*. Sa présentation commerciale fait aussi penser au vert *fluo*.

Les halogènes

En 1825, Berzélius reprend le nom abandonné pour le chlore, *halogène* (= « générateur de sel »), pour le généraliser aux « *corps électronégatifs [...] qui forment des sels avec les métaux électropositifs* », c'est-à-dire à cette date, le chlore, l'iode et le fluor. On nommera finalement *halogènes* tous les éléments de la colonne 17, qui sera complétée avec le brome et l'astate.

Le brome odorant et l'astate radioactif

En 1826, le pharmacien français Balard a découvert dans le sel marin un élément qu'il a voulu nommer *muride*, du latin *muria*, « saumure ». Mais l'Académie des sciences, pour éviter une confusion avec *muriate* (alors le nom d'un chlorure), a préféré *brome*, du grec *brômos*, « odeur infecte », à cause de sa très mauvaise odeur en effet.

Enfin, l'*astate*, obtenu par irradiation d'un isotope du bismuth, n'a lui-même aucun isotope stable, d'où son nom (1956) tiré du grec *astatos*, « instable », de *a-* privatif et *statos*, « stable ». Étymologiquement, *astate* (du grec) équivaut à *instable* (du latin), un peu comme *atome* équivaut à *indivisible*. D'ailleurs, bien avant les chimistes, les naturalistes avaient déjà fait appel au grec *astatos*, car une astate est une petite guêpe fousseuse, très mobile. Moins de risque de confusion sans doute entre ces deux « astates », que dans les noms qui suivent.

Ne pas se fier aux apparences, dans l'épilogue

Quel rapport entre la chlorophylle, la fluorescéine et la théobromine ? Réponse : aucune de ces trois molécules ne comporte d'halogène. La chlorophylle ($C_{55}H_{72}O_5N_4Mg$) colore les végétaux en vert et la fluorescéine ($C_{20}H_{10}Na_2O_5$) est fluorescente. Quant à la théobromine ($C_7H_8N_4O_2$), c'est le principal alcaloïde du chocolat et le nom de genre donné par Linné au cacaoyer est Theobroma, du grec *theos*, « dieu », et *brôma*, « nourriture », car le chocolat était une boisson sacrée pour les Amérindiens. Et comme la nourriture finit par pourrir, du grec *brôma* vient peut-être *brômos*, « odeur infecte », ce qui renvoie au brome, très indirectement !

Mais le comble est atteint avec les senteurs marines, dites *iodées*, qui sont dues à des émanations d'algues et à des embruns, et non pas à l'iode. Si l'on dit *iodé*, c'est par association d'idées entre l'air marin vivifiant et l'iode, qui est un oligoélément abondant dans les algues marines et les fruits de mer. Il y a cependant encore moins d'iode dans l'« odeur d'iode » que de fer dans les épinards !



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

Courriel : pier.avenas@orange.fr

COP21 : le doute scientifique est-il encore possible ?

Fin décembre, les lampions se sont éteints au Bourget, les délégations politiques sont parties ; restent les résolutions écrites, peut-être signées en 2016. Nous sommes encore abasourdis par le matraquage médiatique qui a précédé et laissé quelques victimes dans le PAF, ceux qui mettaient en doute l'effet anthropique du réchauffement climatique. Mais quelques mois après, si en France c'est encore calme, aux États-Unis, de plus en plus de scientifiques, y compris parmi les anciens rédacteurs des groupes de travail du GIEC, publient en se basant sur des données et mesures incontestables, des critiques violentes sur les extrapolations alarmistes et exagérées des rapports. Sommes-nous aux portes de la plus grande escroquerie politico-scientifique du siècle ?

Le contexte

L'ONU, par le CCNUCC (Convention-cadre des Nations unies sur le changement climatique) créé en 1992, organise les conférences sur le climat dont celle de Paris en 2015. Ses dirigeants et représentants onusiens n'ont aucune compétence en climatologie mais s'appuient sur les rapports du GIEC ;

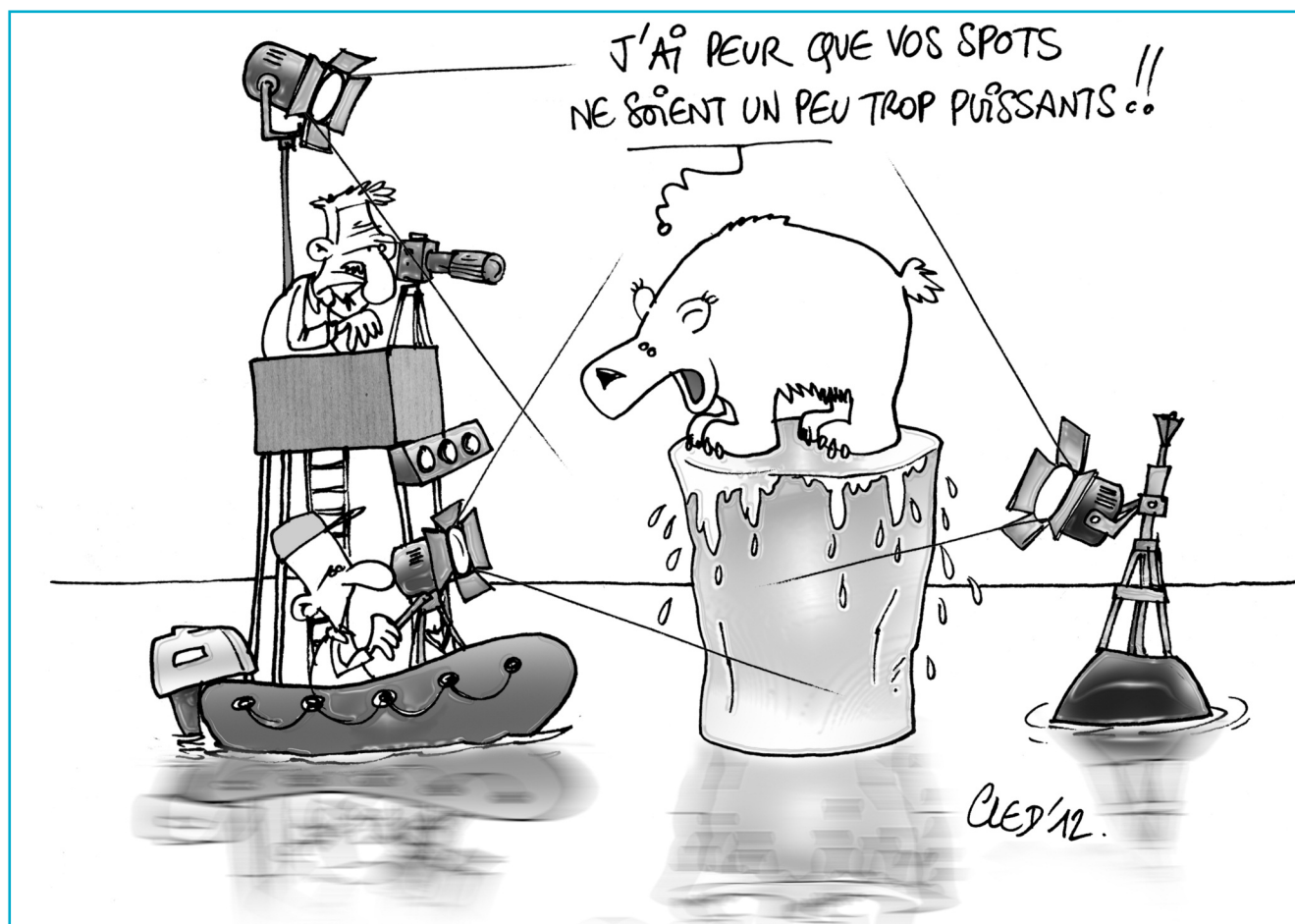
le cinquième comporte 4 700 pages rédigées à partir de contributions de physiciens, géologues, météorologistes, géographes, chimistes, mathématiciens... bien-pensants. Il n'est jamais lu en entier et donc un résumé de 100 pages est publié par des rédacteurs délégués et un pavé de 35 pages est largement diffusé aux médias et responsables de gouvernements. Ce dernier est fabriqué par un bureau exécutif composé d'administratifs compétents intergouvernementaux, non scientifiques. En regardant les listes des contributeurs, rédacteurs et représentants des gouvernements, on s'aperçoit assez vite que les lobbies du WWF, de Greenpeace, des « verts », des grandes institutions, des États, ont assez bien réussi à orienter les conclusions suivant une nouvelle religion, celle du « réchauffisme », qui suppose des oublis opportuns, des données gênantes masquées ou manipulées, des auteurs hors ligne exclus.

Le catastrophisme a toujours bonne presse. Écrire que l'augmentation des températures va faire griller la planète, que les ours blancs vont périr noyés, que Londres, New York, La Rochelle vont bientôt être sous l'eau, que les

tempêtes, canicules et sécheresses vont s'intensifier, cela fait vendre du papier et la fortune des producteurs télé et radio. Qu'en est-il exactement ? Quels sont les sujets de polémiques qui font que des scientifiques s'élèvent maintenant contre ces excès ?

La température

Depuis 1991, les rapports du GIEC ont multiplié les modèles de projections des températures $\Delta T = f(\text{CO}_2)$ plus ou moins linéaires. On peut prendre le modèle le plus basique : la règle de trois. On sait qu'entre 1850 et 1990, $\Delta T = 0,7^\circ\text{C}$ et $\Delta\text{CO}_2 = 85 \text{ ppm}$ (280 à 365 ppm), d'où $\Delta T = 0,008 \Delta\text{CO}_2$. Entre 1990 et 2015, on passe de 365 à 400 ppm, d'où $\Delta\text{CO}_2 = 35 \text{ ppm}$ et $\Delta T = 0,28^\circ\text{C}$. Or depuis 1997, toutes les mesures de températures montrent que celles-ci ne bougent pratiquement plus. Certains auteurs tirent même une droite de régression sur des moyennes vraies qui a une pente légèrement négative. Ce fait, appelé « hiatus », du XXI^e siècle, est combattu jusqu'à l'hystérie et la manipulation des données par les « réchauffistes », à tel point que 300 scientifiques américains ont élevé



une protestation sur une publication fautive de *Science* [1] et qu'une récente publication de *Nature* rétablissait la vérité [2].

Ce n'est pas la première fois que les « experts » du climat nient ou oublient des données ; la fameuse courbe en forme de crosse de hockey du 3^e rapport du GIEC passait sous silence l'optimum médiéval de 900 à 1300 en Europe occidentale où la température était bien plus élevée que maintenant puisque l'agriculture prospérait au Groenland (terre verte). Plusieurs climatologues « tiédistes » non des moindres, mais excommuniés, expliquent intelligemment que les projections de température du GIEC jusqu'en 2100 sont trop hautes et que l'évolution plus complexe doit tenir compte de la variabilité du Soleil et des oscillations naturelles océaniques [3].

La banquise

La photo montrant un ours blanc dérivant sur une petite plaque de glace est bien plus parlante que la réalité de l'évolution des banquises des pôles. En 2007, un « expert » de Californie prédisait la disparition de la banquise arctique en 2013 – affirmation reprise par Al Gore. Les observations par satellite de la NASA montrent au contraire que depuis quarante ans, elle oscille entre 14 millions de km² (Mkm²) à la fin de l'hiver et 4 Mkm² à la fin de l'été (huit fois la surface de la France), et que si elle a baissé de 5 à 4 Mkm² en été certaines années, elle reste en hiver entre 13 et 14 Mkm² [4]. Dans l'hémisphère sud, les glaces de mer de l'Antarctique ont plutôt tendance à augmenter : la banquise a gagné près de 2 Mkm² en 2015.

Le niveau des mers

Les prédictions du GIEC donnent une augmentation de 30 à 50 cm sur la période 1990-2050, soit 13 à 21 cm entre 1990 et 2015. On dispose des données de l'organisme anglais PSMSL (Permanent Service for Mean Sea Level) collectant les données de 2 000 stations sur des périodes plus ou moins longues – Marseille par exemple depuis 1885. Les données des marégraphes prennent bien en compte non seulement le niveau de la mer, mais aussi l'élévation ou l'abaissement des continents ou rivages. Les données mondiales sont extrêmement diverses et comprises entre - 3 et + 3 mm/an ; une moyenne de + 1,5 mm paraît raisonnable, soit sur la période 1990-2015 une élévation moyenne de 4 cm, 3 à 5 fois inférieure aux projections du GIEC qui se trompe lourdement.

Récemment, une publication de deux auteurs américains, reprise opportunément par les médias, modélisait la fonte des glaces à la surface des continents de l'Arctique et de l'Antarctique (plus grand que les États-Unis). Ce modèle de déglaciation provoquait une hausse de 1 à 2 m d'ici 2100 et 15 m en 2500 [5]. Les observations de la NASA et les calculs du NSIDC (National Snow and Ice Data Center) de Boulder sur les glaciers de l'Antarctique en 2015 contredisent les deux prophètes et s'ils dénotent des pertes à l'ouest, ils constatent des renforcements à l'est, avec globalement un bilan largement positif [6].

Les événements extrêmes

Pour le « réchauffisme » sont aussi prévues de fortes augmentations des précipitations. Les relevés pluviométriques connus sur Paris depuis 1864 montrent une remarquable stabilité de 62 ± 10 cm/an – mêmes résultats stables pour les grandes villes d'Europe. Les périodes de sécheresses et les tornades ont plutôt diminué aux États-Unis ces trente dernières années [7], malgré les belles images à la télévision.

Le CO₂, un gaz bienfaisant pour les cultures

On sait déjà que sans effet de serre, on se « gèlerait les miches » par - 15 °C sur la planète. Or par photosynthèse, les plantes puisent le CO₂ de l'atmosphère pour croître et constituer leur réserve d'amidon ou de sucres. Depuis 150 ans, l'augmentation du rendement des cultures vivrières est due aux engrais chimiques, mais aussi à l'augmentation de la teneur en CO₂. Des essais en serre avec des valeurs de 600 à 800 ppm montrent une augmentation de la croissance du blé et du riz ainsi que de la plupart des plantes forestières.

Les accords de Paris

La grande affaire de la COP21, signée mais sans contraintes par 195 représentants de pays, est l'énergie décarbonée. Quelques exemples montrent l'irréalisme de cet objectif. En Europe, avec la montée de l'électricité « renouvelable », le prix spot du MWh est descendu en dessous de 30 €. Les électrons subventionnés et prioritaires sur le réseau mettent à genoux les opérateurs. Engie accuse en 2015 une perte de 4,2 Md€ et déprécie ses actifs à hauteur de 8,7 Md. EDF déprécie aussi ses actifs et frôle la faillite d'après les syndicats. En Allemagne, EON et RWE, non seulement aux prises avec

une maîtrise kafkaïenne du réseau, sont dans une situation encore plus préoccupante. En France, le décret d'application de la PPE (Préparation pluriannuelle de l'énergie) est reporté à plus tard, l'annonce électorale de la réduction du nucléaire à 50 % restant pour le ministère un épineux problème. En Allemagne, malgré 32 % d'électricité renouvelable, celle produite par les centrales au charbon continue à augmenter, et avec elle les émissions de CO₂. La décarbonisation de l'énergie électrique se heurte à un verrou technologique qui ressemble plus à un mur sur lequel on va s'écraser. Pour l'instant, outre-Rhin l'« Energiewende » et en France la « transition énergétique » ont plutôt désorganisé le marché de l'électricité. La guerre déclarée au CO₂ et au charbon lors de la COP21, alors que 1 200 centrales thermiques (dont 800 en Chine et en Inde) en consomment 8 milliards de tonnes par an, paraît irréaliste aux pays en voie de développement où les habitants ne sont pas prêts à payer 28 cc€/le kWh renouvelable, dont ils ne disposent souvent pas ni de la technologie ni des investissements.

Les économistes ont pris l'habitude de relier le PIB à la consommation d'énergie. Il est évident pour eux que réduire les émissions de CO₂ de 32 milliards de tonnes à 16 milliards en 2050 est illusoire, sauf en diminuant le PIB, ce que tout gouvernement sensé se refuse à faire. De plus certains scientifiques ajoutent que cela sera probablement d'un effet mineur sur la température.

Quelle position ?

Que dit la chimie et que pensent les chimistes de ces théories qui avoisinent l'idéologie ? Il y a d'abord le bon sens et l'habitude d'une science expérimentale où se confrontent sans cesse théories et expériences. Comme l'écrivait le physicien et prix Nobel Feynman : « *Si ça ne colle pas avec les expériences, c'est faux.* » Quand je doute de la météo pour dimanche prochain, j'ai les plus grands doutes sur la prévision du climat en 2050, d'ailleurs invérifiable en 2016. Par contre, s'il y a une chose dont les chimistes, physiciens et géologues sont certains, c'est que l'immense richesse accumulée depuis des millions d'années par la biochimie du carbone dans notre sous-sol n'est pas inépuisable. Ces gisements, poches, veines, auront inévitablement une fin un jour. Même si c'est dans quelques dizaines à quelques centaines d'années, elle est inexorable. Les ressources carbonées (pétrole, gaz, charbon) sont des matières

premières d'une richesse exceptionnel-
le. La pétrochimie, la carbochimie, la
chimie de spécialité sont capables de
transformer ces matières premières en
tissus, plastiques, composites, tous
produits à haute valeur ajoutée. C'est
pourquoi en tant que chimistes, nous
nous sommes résolument lancés dans
les innovations d'une « sustainable
chemistry », celle, par exemple, de la
chimie végétale qui, à partir de la bio-
masse, peut fabriquer du bioéthanol
2.0 et des molécules bases des
polymères biodégradables, la chimie
du recyclage des plastiques, la capture
et la chimie du CO₂ pour en faire des
carburants et même des médicaments,
et développer la chimie de l'hydrogène
comme vecteur d'énergie. Les électro-
chimistes inventent de nouvelles batte-
ries pour le stockage de l'électricité,
nomades ou fixes... Toutes ces innova-
tions sont destinées à économiser les
ressources carbonées fossiles.

Les physiciens et hommes des maté-
riaux s'investissent dans les nouveaux
photovoltaïques, les composites car-
bones pour les pales d'éoliennes et l'al-
lègement des structures des véhicules
ou avions, le nucléaire, les véhicules
électriques, etc., dans l'esprit de trou-
ver de nouvelles alternatives à la pro-
duction électrique par les centrales et
moteurs thermiques qui dévorent les
sources non renouvelables.

C'est par ces recherches et ces innova-
tions que se développera une industrie

« durable » et non par des observations
passives et élucubrations de modèles
climatiques alarmistes. Loin du battage
médiatique et des fausses allégations
de mercenaires de la science, et des
contre-vérités politiques.

Plus grave pour la science et les scien-
tifiques : d'excellents spécialistes de
l'atmosphère et de l'environnement
– Richard Lindzen, John R. Christy,
Judith A. Curry, Fritz Vahrenholt –, qui
ont assumé parfois des responsabilités
au GIEC ou contribué à des groupes,
dénoncent le comportement idéolo-
gique des « réchauffistes ». Trop de
climatologues ont abandonné toute
prétention à la neutralité et à l'objectivité.
L'establishment scientifique qui se trou-
ve derrière la question du réchauffe-
ment climatique s'est laissé entraîner
dans le piège qui consiste à gravement
minimiser les incertitudes associées au
problème climatique.

J'ai enfin été effrayé par les attitudes
des militants, des ONG, des hommes
politiques et des médias vis-à-vis de
scientifiques internationaux qui consta-
taient, preuves à l'appui, la surévalua-
tion de l'influence du CO₂ anthropique
et proposaient un schéma d'évolution
du climat plus conforme à la réalité.
Ils ont été exclus comme « climato-
sceptiques » de la communauté, sans
procès, excommuniés, poursuivis et
caricaturés par la presse de façon
indigne. Cette façon de mettre au ban

d'éminents collègues pour cause de
différence d'interprétation rappelle les
pires moments de notre histoire :
l'Inquisition au XVI^e siècle en Europe,
la liquidation des médecins en Russie
lors du stalinisme, la chasse aux libé-
raux d'Hollywood lors du maccarthys-
me... Pour quelles motivations ces
déchainements ? Je pense que nous
sommes arrivés à un tournant : ce ne
sont plus les « odieux climatoscep-
tiques » qui mettront des bâtons dans
les roues des théories du GIEC en
vigueur, mais la Nature elle-même.



Jean-Claude Bernier
Mai 2016

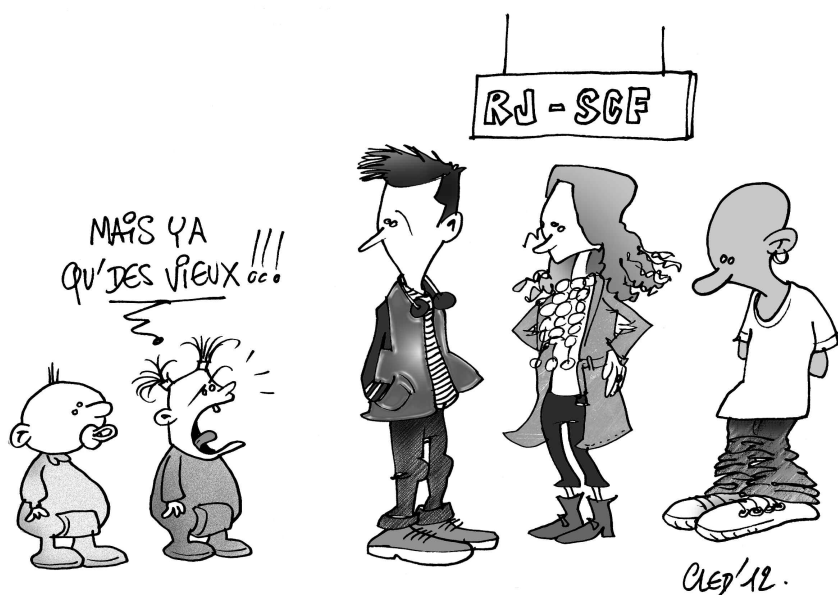
- [1] Karl T.R. *et al.*, Possible artifacts of data biases in the recent global surface warming hiatus, *Science*, **2015**, 348(6242), p. 1469.
- [2] Fyfe J.C. *et al.*, Making sense of the early-2000s warming slowdown, *Nature Climate Change*, **2016**, 6, p. 224.
- [3] John Christy (météorologiste, Univ. Alabama), Rapport devant la Chambre des représentants, fév. **2016**.
- [4] Source : National Snow and Ice Data Center (NSIDC) : NASA SMMR and SSMI data.
- [5] DeConto R.M., Pollard D., Contribution of Antarctica to past and future sea-level rise, *Nature*, **2016**, 531, p. 591, et *Le Monde*, 31 mars **2016**.
- [6] Zwally H.J. *et al.*, Mass gains of the Antarctic ice sheet exceed losses, *J. Glaciol.*, **2015**, 61(230), p. 1029.
- [7] AON, *2015 Annual Global Climate and Catastrophe Report*.

Index des annonceurs

Adisseo	p. 10	Fondation de la Maison de la Chimie	p. 60
ChemPubSoc	p. 158	IC2MP	p. 137
Chimie ParisTech	p. 154, 4 ^e de couv.	IFPEN	p. 9
Chromatography 2016	p. 70	Institut Européen des Membranes	2 ^e de couv.
CultureSciences-Chimie	p. 87	LMGP	p. 76
EDP Sciences	p. 125	NIMBE	p. 33
EuCheMS	p. 92	SECF	p. 67



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>



Même si le Réseau des Jeunes chimistes de la Société Chimique de France (RJ-SCF) est officiellement né le 2 décembre 2014 suite à la validation unanime du Conseil d'administration de la SCF, sa « date de conception » remonte au 18 juillet 2014 lorsque les représentants de chaque club de jeunes de la SCF se sont réunis à Paris pour fonder ce nouveau réseau destiné aux membres de moins de 35 ans. Voici un bilan rapide de ce qu'est le réseau après deux années d'implication.

Structuration du réseau

La première année a essentiellement concerné la structuration du RJ-SCF, avec l'élection d'un Bureau, l'établissement de clubs de jeunes avec des Bureaux actifs dans les quinze sections régionales de la SCF. L'actualisation des Bureaux des clubs de jeunes est d'ailleurs maintenant gérée en partie par le RJ-SCF et une récente procédure a été mise en place en concertation avec le Bureau national de la SCF pour uniformiser les conditions d'élections sur une base annuelle. En étant organisé sur tout le territoire, le réseau possède maintenant une force d'action importante. Des représentants du RJ-SCF ont également été invités à participer aux Bureaux de certaines divisions ou inter-divisions (chimie-physique, enseignement-formation et énergie).

Communication

Le logo du RJ-SCF a été proposé après un concours lancé au niveau national. Une version du logo avec le nom de chaque section régionale a également été créée pour une plus grande visibilité de l'action des clubs de jeunes au niveau national. Le RJ-SCF communique également sur les réseaux sociaux tels que Facebook (plus de 550 mentions « J'aime »), LinkedIn (plus de 1 000 membres) et récemment Twitter (plus de 250 abonnés). En 2015, une campagne d'adhésions a été lancée avec la conception de nouvelles affiches et dépliants. Enfin, le RJ-SCF a l'occasion de s'exprimer régulièrement *via* la rubrique « Le grain de sel du réseau » dans *L'Actualité Chimique*.

Collaborations

La collaboration avec l'Institut de chimie du CNRS a permis d'aider et mettre en avant le travail de chimistes lors du concours « Ma thèse en 180 secondes ». En 2016, le RJ-SCF travaille en collaboration avec la Fédération des élèves ingénieurs chimistes (FEIC), la Fédération nationale des étudiant(e)s en sciences (AFNEUS) et le Réseau international des jeunes chimistes et ingénieurs chimistes dans le domaine de la chimie verte (NESSE).

Le RJ-SCF et l'EYCN

Le RJ-SCF, en tant que réseau des chimistes de moins de 35 ans, est

membre de l'European Young Chemists' Network (EYCN), le réseau de jeunes de l'EuCheMS. Chaque réseau jeunes de chaque société membre a un représentant au sein du Bureau de l'EYCN. Tous les ans, au cours de l'Assemblée générale, les représentants se réunissent afin d'échanger sur leurs activités et de discuter sur les actions de l'EYCN. Le RJ-SCF et ses clubs de jeunes ont donc été représentés à Berlin en 2015 et à Guimarães en 2016 devant plus de vingt sociétés. Depuis un an, le réseau joue un rôle important au sein de l'EYCN en détenant la place de secrétaire. Lors de la dernière Assemblée générale à Guimarães, un sondage a été réalisé auprès des représentants européens, et il est apparu que le RJ-SCF est déjà bien visible en Europe avec 67 % des jeunes Européens qui en ont déjà entendu parler.

La visibilité du RJ-SCF est en pleine croissance mais doit encore être améliorée, notamment au niveau des actions qui ne sont pas assez souvent relayées (site Internet, réseaux sociaux, etc). Les jeunes Européens trouvent que le RJ-SCF a une organisation cohérente et que le pourcentage de jeunes membres de la SCF reste modeste en comparaison à la taille de notre pays. Cependant, il est intéressant de noter que si 67 % des jeunes connaissent le RJ-SCF, 20 % n'ont jamais entendu parler de la SCF elle-même. De nombreux contacts sont donc créés et à créer en Europe pour le RJ-SCF et pour les jeunes chimistes qui le composent !

Les premières actions du RJ-SCF

Le réseau s'implique fortement dans la vie de la SCF, en participant aux séminaires (décembre 2014 et 2015), au Conseil d'administration, au Comité de rédaction de *L'Actualité Chimique*, mais également en étant actif dans des groupes de travail (comme celui sur la révision des statuts de l'association). Après de nombreuses réflexions et la réalisation d'une enquête sur les attentes des jeunes chimistes, le Bureau du RJ-SCF et les présidents de clubs de jeunes ont lancé au printemps dernier un appel à la modernisation du fonctionnement de la SCF.

Le RJ-SCF a également participé à de nombreuses actions (journées et congrès scientifiques, actions vers les scolaires et le grand public) sur tout le territoire *via* les clubs de jeunes très actifs ou encore lors du week-end d'animation grand public du congrès SCF'15.

Le RJ-SCF a également mis en place trois programmes en 2016, sous forme d'applications en ligne : AMBASSADORS (pour promouvoir la SCF à travers des parcours de chimistes membres de la SCF), CREATE (pour identifier les talents des membres pour développer le RJ-SCF) et ACTIONS (pour référencer toutes les actions des clubs de jeunes aux niveaux régional et national).

En nette progression !

Depuis sa création en juillet 2014, le RJ-SCF a connu une augmentation de 25 % en nombre de chimistes de moins

de 35 ans, représentant environ 40 % de tous les membres de la SCF. Ce réseau, grandissant, est essentiel pour les chimistes en début de carrière, voire débutant leurs études dans la chimie.

Et la suite ?

Pour avancer sur les différentes attentes des jeunes chimistes (lire « Le grain de sel » du n° 405, mars 2016), le RJ-SCF vient de lancer des groupes de travail sur les thématiques prioritaires pour le Bureau :

- 1) Organisation d'un congrès national du RJ-SCF
- 2) Campagne d'adhésions 2016-2017
- 3) Le RJ-SCF en anglais
- 4) Le RJ-SCF et les industriels
- 5) Plus de RJ-SCF sur les réseaux sociaux
- 6) Comment étendre le lectorat de *L'Actualité Chimique* ?
- 7) Partenariat avec la Fédération des

élèves ingénieurs chimistes (FEIC)

- 8) Partenariat avec l'Association fédérative nationale des étudiants universitaires scientifiques (AFNEUS)
- 9) Partenariat avec le réseau NESSE (Network of Early-Career Sustainable Scientists and Engineers)

10) Le RJ-SCF et le sponsoring

- 11) Les jeunes chimistes et les institutions académiques (CNRS, CNU)

Ces différents groupes ont pour but de faire le bilan des idées et actions possibles et de définir des objectifs clairs, avec un calendrier précis afin d'obtenir les premiers résultats rapidement. À suivre donc, la dernière année du mandat du Bureau du RJ-SCF va être remplie d'actions et de projets !

Camille Oger, membre du Bureau du RJ-SCF, correspondante EYCN, et **Grégory Chatel**, président du RJ-SCF

• www.societechimiquedefrance.fr/1/reseau-des-jeunes-chimistes-de-la-scf.html



La chimie computationnelle pour réduire la pollution atmosphérique

Rueil-Malmaison, France ■ 13 - 14 mars 2017

www.rs-compchemistry.com

À vos agendas !



Spécialistes des moteurs à combustion interne, des turbines à gaz, des fours industriels, des systèmes de post-traitement thermique et catalytique et des technologies de dépollution au plasma, ces rencontres scientifiques s'adressent à vous !

Principaux thèmes :

- Chimie de la combustion
- Chimie de l'atmosphère
- Catalyse hétérogène
- Chimie des plasmas
- Méthodes *ab initio* et empiriques
- Approches de modélisation expérimentale et cinétique
- Génie chimique

Lancement de l'appel à communications en juin 2016



Adisseo, un acteur unique au cœur de la chaîne alimentaire mondiale

1. Un leader mondial

Fondé en 1939, Adisseo est un leader dans la production d'additifs et de solutions nutritionnelles pour l'alimentation animale. Adisseo s'appuie sur ses savoir-faire industriels et nutritionnels ainsi que sur sa culture de l'innovation pour concevoir, produire et commercialiser des solutions de manière durable et en adéquation avec les besoins de ses clients. L'entreprise, dont le siège social se situe en France, a réalisé un chiffre d'affaires 2015 de 1,75 milliard d'euros et emploie près de 1 850 collaborateurs. Son réseau mondial de distribution sert plus de 2 500 clients dans plus d'une centaine de pays. Depuis janvier 2006, Adisseo est l'une des principales filiales de China National BlueStar, acteur majeur de l'industrie chimique chinoise.

2. Mieux nourrir l'animal pour mieux nourrir l'homme

Les additifs et solutions nutritionnelles proposés par Adisseo contribuent au bien-être des animaux par des apports nutritionnels favorisant la croissance, la santé, la digestibilité des aliments tout en protégeant l'environnement par la réduction des rejets des élevages.

La gamme de produits Adisseo se décline autour de six familles d'ingrédients nutritionnels : les acides aminés avec la méthionine, les vitamines, les enzymes, les oligo-éléments, les minéraux et les probiotiques



3. Un modèle d'innovation continue et de croissance durable

Avec un investissement de plus de 30 millions d'euros en 2016, Adisseo dispose aujourd'hui d'une équipe de 130 chercheurs et d'un portefeuille de 600 brevets. En créant les centres d'innovation CINACHEM (Center of Innovation of Adisseo CHEMistry) et CINATECH (Center of Innovation of Adisseo TECHnology) situés en Rhô-



ne-Alpes, Adisseo a renforcé ses moyens de recherche et développement en procédés et en ingénierie de conception. Outre l'amélioration continue des unités de fabrication, la R&D vise à promouvoir le développement de nouvelles technologies durables et économes en énergie, comme en témoignent ses récents projets :

- **La Centrale de cogénération biomasse sur sa plateforme industrielle de Commentry** dans l'Allier apporte 50% des besoins de vapeur du site Adisseo à partir d'une ressource renouvelable. La biomasse couplée à l'installation de nouvelles chaudières permettra une réduction de 30% des rejets de gaz à effet de serre.
- **L'outil de production des Roches de Condrieu** a été modernisé avec les Meilleures Techniques Disponibles (MTD). En termes de développement durable, l'installation optimise la récupération de l'eau et de l'énergie au moyen d'un turbo-alternateur de 12MW.
- **Le récent lancement du probiotique Alterion** en partenariat avec Novozymes, leader mondial en matière de solutions biologiques, contribue au bon équilibre de la flore digestive des animaux d'élevage, et améliore leur indice de consommation. Alterion est une solution innovante et durable pour nourrir un monde en croissance.



Quelles chimies pour quelle transition énergétique ?

Le mot de l'inter-division Énergie de la SCF

Depuis la promulgation de la loi n° 2015-992 du 17 août 2015 relative à la transition énergétique pour la croissance verte (TECV) [1], les acteurs du domaine attendaient la mise en place de la programmation pluriannuelle de l'énergie (PPE) afin de lever les ambiguïtés de l'article 1 de la loi et de fixer les objectifs à court et moyen termes. Cette PPE, dont la publication était prévue à l'automne 2015, serait maintenant prévue à la mi-2016, voire plus tard. Des documents ayant filtré [2], il ressort que la PPE se concentrerait sur l'éolien et le solaire photovoltaïque, dont les puissances installées devraient respectivement passer de 9,5 et 5,4 GW en 2014 à 21,8 et 18,2 GW en 2023 (fourchette basse), au détriment des autres sources d'énergies renouvelables qui sont en concurrence directe avec les énergies fossiles comme la biomasse, le biogaz, le solaire thermique ou la géothermie qui auront un rythme de croissance nettement moins soutenu. Ainsi, les objectifs de la transition énergétique que la France veut conduire méritent d'être précisés. Dans son avis de septembre 2014 [3], la Société Chimique de France (SCF) s'était inquiétée que la loi TECV ne soit pas focalisée sur des objectifs précis pouvant fédérer les industriels, les organismes de recherche et la société sur des objectifs partagés. Force est de constater que cet avis reste d'actualité aujourd'hui avec le flou régnant sur la PPE.

Nos sociétés ont déjà effectué des transitions énergétiques. Ainsi au XX^e siècle, nous sommes passés de l'âge du

charbon et du bois à celui du nucléaire, du pétrole et du gaz. Ce faisant, nos sociétés ont connu une période d'abondance (voire de gaspillage) énergétique, un développement fulgurant et une amélioration de la qualité de l'air dans nos villes (qui se souvient des épais brouillards hivernaux dus à la combustion de bois et de charbon pour le chauffage domestique dans les villes !). Aujourd'hui, on envisage que l'on réussira cette nouvelle transition énergétique grâce à la substitution des moyens de production de l'énergie tout comme nos aïeux l'ont fait avant nous, en oubliant que lors des précédentes transitions, on avait substitué des énergies faiblement mobilisables et déconcentrées par des énergies facilement mobilisables et concentrées.

Aujourd'hui, on sait produire de l'énergie à partir du Soleil, du vent, des marées..., mais ces énergies sont déconcentrées, restent encore onéreuses et surtout sont intermittentes. Leur foisonnement à l'échelle d'un pays, voire d'un groupement de pays, ne permet pas d'atténuer notablement cette intermittence et donc, à elles seules, elles ne peuvent pas couvrir les besoins d'un pays sur une année. Cette intermittence impose, soit de disposer de grands moyens de stockage de l'énergie sous formes mécanique, électrochimique ou chimique, soit de changer radicalement nos modes de vie. Le stockage de l'énergie coûte cher à la fois en termes financier et en termes énergétique (rendements de conversion). Ainsi beaucoup d'efforts se concentrent dans



le domaine du stockage de l'énergie où des ruptures scientifiques et technologiques seront nécessaires pour envisager des déploiements industriels à des coûts économiques et énergétiques raisonnables.

Dans son avis de 2014 [3], la SCF avait regretté le peu de place que laissait la loi TECV à la recherche. Aujourd'hui, elle constate que les sommes mobilisées par l'ANR pour les recherches dans le domaine de l'énergie sont très faibles en comparaison des défis scientifiques et technologiques à relever. Ces mêmes sommes restent infimes en comparaison de celles collectées auprès du consommateur d'électricité par la contribution au service public de l'électricité (CSPE) [4] en vue de soutenir principalement la production d'énergie photovoltaïque et éolienne. Dans un contexte persistant de surcoût de ces filières par rapport au nucléaire et aux fossiles, ne serait-il pas judicieux de soutenir la R & D dans le domaine de l'énergie ?

La chimie est au cœur des défis de l'énergie. Qu'il s'agisse de matériaux pour éviter les pertes dans le transport de l'électricité, de physico-chimie pour mettre au point de nouvelles batteries pour mouvoir les véhicules ou stocker l'électricité, de biochimie et chimie moléculaire pour apprendre à capter l'énergie comme le font les algues ou les plantes, on ne peut éviter de solliciter les progrès de cette science centrale à toutes les disciplines. Déjà, les industriels de la chimie apportent des solutions pour réduire nos consommations d'énergie et lutter contre le changement climatique, avec des technologies innovantes que l'on retrouve dans :

- les éoliennes et les panneaux solaires,
- le système de stockage de l'électricité générée par les énergies renouvelables,
- les ampoules de basse consommation,
- les matériaux isolants pour le bâtiment,
- les moteurs à haute efficacité énergétique,
- le cycle du combustible nucléaire,
- les biocarburants,
- les matières plastiques biosourcées...

L'industrie chimique dans son ensemble s'est mobilisée pour optimiser l'efficacité énergétique de ses procédés (nouveaux catalyseurs plus actifs et sélectifs, schémas et briques technologiques innovants...) et réduire sa dépendance aux hydrocarbures fossiles (chimie biosourcée).

La SCF a souhaité consacrer un numéro spécial de *L'Actualité Chimique* au rôle de la chimie dans la transition énergétique en devenir, qui pose de nombreux défis scientifiques et technologiques transverses à l'ensemble de ses sous-disciplines. Ce numéro fait écho au congrès national de la SCF (SCF'15) tenu sur ce thème à Lille en juillet 2015 sous la direction scientifique de Clément Sanchez, professeur au Collège de France [5]. Il en reprend la structuration en sept thématiques :

- Conversion et stockage de l'énergie
- Chimie bio-inspirée pour l'énergie
- De la lumière à l'énergie
- Matériaux : quels défis pour les énergies renouvelables ?
- Efficacité énergétique
- L'énergie nucléaire aujourd'hui et demain : chimie, matériaux et systèmes
- Biomasse et fossile : quel avenir pour les chimies du carbone ?

Chacune de ces thématiques est introduite par un article de perspective, que nous avons souhaité accessible aux

lecteurs non spécialistes. Nous avons sollicité pour ces synthèses les « plumes » les plus éminentes et informées, parmi lesquelles quatre académiciens (dont trois professeurs au Collège de France), qui montrent ainsi à nouveau leur fort engagement au service de notre discipline et de notre société savante.

Deux perspectives plus transverses sont consacrées, l'une aux regards croisés de l'économiste et du chimiste sur les difficultés de concrétisation de la transition énergétique, l'autre à l'impact croissant de la simulation numérique aux échelles atomiques et moléculaires sur la recherche en chimie.

Les articles plus courts et spécialisés au sein de chaque thématique (vingt au total) sont des contributions invitées des auteurs de communications orales primées à l'issue du congrès SCF'15. Ils illustrent les avancées les plus récentes et notables de la recherche française dans chaque thème. Quatre d'entre eux illustrent des apports décisifs de la chimie théorique ou de la simulation moléculaire à la prédiction, la compréhension ou la modélisation de phénomènes chimiques.

Clément Sanchez a accepté de rédiger la conclusion synthétique de ce numéro spécial et de nous faire bénéficier par la même occasion de sa vision des axes de recherche et innovation à prioriser pour les années qui viennent.

Nous remercions tout particulièrement l'équipe de la rédaction pour son soutien et son professionnalisme une fois de plus avéré. Nous remercions aussi très chaleureusement Jean-Pierre Foulon, membre du Comité de rédaction, pour l'énorme travail de relecture critique de tous les articles qu'il a assumé bénévolement avec sa disponibilité coutumière.

Nous espérons que ce numéro spécial, qui porte la parole de la SCF, répondra aux attentes des lecteurs qui, peut-être, nous feront part de leurs critiques et suggestions. Nous espérons qu'il servira aussi à éclairer, au-delà de notre communauté scientifique, l'ensemble des décideurs responsables de la mise en œuvre de la transition énergétique : élus, membres des administrations nationales et territoriales, responsables syndicaux et associatifs, directeurs du système français de recherche et innovation, chefs d'entreprises...

Pour le Bureau de l'inter-division Énergie de la Société Chimique de France, les coordonnateurs de ce numéro spécial : Stanislas Pommeret, président de l'inter-division Énergie de la SCF, président de SCF'15 et vice-président de la SCF, et Hervé Toulhoat, membre du Bureau de l'inter-division Énergie de la SCF, membre du Conseil scientifique de SCF'15 et correspondant de L'Actualité Chimique auprès de l'inter-division Énergie.

Notes et références

- [1] <https://www.legifrance.gouv.fr/af-fichTexte.do?cidTexte=JORFTEXT000031044385&categorieLien=id>
- [2] www.arnaudgossement.com/archive/2016/04/10/transition-energetique-un-projet-d-arrete-pour-revenir-a-la-5786576.html
- [3] Position de la Société Chimique de France sur le projet de loi sur la transition énergétique pour une croissance verte, *L'Act. Chim.*, 2014, 390, p. 2, www.lactualitechimique.org/Position-de-la-Societe-Chimique-de-France-sur-le-projet-de
- [4] Le montant total de la CSPE est de 7 G€ en prévisionnel 2016, soit + 11 % par rapport à 2015 et + 17 % par rapport au réalisé 2014 ; www.edf.fr/entreprises/le-mag/actualites-du-marche-de-l-energie/evolution-de-la-contribution-au-service-public-de-l-electricite-cspe-au-1er-janvier-2016
- [5] Sanchez C., Pommeret S., Chimie et transition énergétique : quel rôle pour les chimistes ?, *L'Act. Chim.*, 2015, 402, p. 11.

La transition énergétique

Beaucoup d'ambitions difficiles à concrétiser

Jacques Percebois et Stanislas Pommeret

Résumé	Pour aller plus avant dans la transition énergétique, des réformes sont nécessaires afin de trouver des mécanismes susceptibles d'encourager l'efficacité énergétique dans les secteurs du bâtiment et des transports et pour modifier sensiblement le mécanisme actuel de promotion des énergies renouvelables. Au demeurant, il faut d'une part continuer à favoriser les politiques de « vérité des prix » des services publics, en intégrant aussi le coût des externalités (coût du carbone notamment), et d'autre part ne pas mettre sous cocon, pour des raisons politiques, des investissements rentables car largement amortis.
Mots-clés	Bilan énergétique, transition énergétique, nucléaire, énergies renouvelables, marché de l'électricité, prix du carbone.
Abstract	The energy transition: many ambitions difficult to concretize In order to promote the energy transition, we need to implement new measures to encourage energy efficiency breakthrough in the transportation and building sectors, and also to substantially improve the feed-in tariff policy that is currently used to promote renewable energy. We also need to encourage the public services to practice real price policies and in particular to account for the cost of the externalities, mostly those due to carbon dioxide emission. One should not disregard on political basis the economic potential of already amortized power plants.
Keywords	Energy balance, energy transition, nuclear, renewable energies, electricity market, carbon market.

La loi de transition énergétique votée au Parlement en août 2015 est une loi ambitieuse dans ses objectifs, notamment pour ce qui est de l'efficacité énergétique. Elle insiste sur la promotion des renouvelables mais maintient le principe d'un socle nucléaire minimal. Baisser la demande totale d'énergie, tout en augmentant la part des énergies renouvelables (EnR) et en limitant à 50 % la part du nucléaire pour ce qui est de la production de l'électricité, ne semble en revanche pas facilement conciliable avec une puissance nucléaire calée sur le plafond de 62,3 GWe, sauf à ne pas utiliser pleinement cette puissance. Mais le problème essentiel demeure celui du financement des mesures prévues, dans les deux domaines principaux que sont l'efficacité énergétique d'une part, et la promotion des énergies renouvelables d'autre part.

Des solutions existent si l'on implique davantage les collectivités territoriales et si l'on fait appel à des innovations financières adaptées. Une réforme des mécanismes de promotion des énergies renouvelables s'impose car le système actuel est beaucoup trop coûteux pour le consommateur d'électricité. La baisse du prix du pétrole, qui est une chance pour l'économie française, ne doit pas envoyer le message que le coût de l'énergie sera durablement orienté à la baisse. La lutte contre le réchauffement climatique, qui est une priorité de cette loi, doit au contraire envoyer le message d'une énergie chère, et il est impératif de faire payer les externalités négatives liées à la pollution, le coût du CO₂ en particulier. C'est un enjeu politique important, qui a été au cœur des débats de la Conférence sur l'environnement de fin 2015 à Paris (COP21).

Un environnement mondial en mutation rapide qui émet toujours plus

Beaucoup de facteurs contrôlent les émissions de gaz à effet de serre d'un pays : sa population, son économie, sa déforestation... On s'attend ainsi à ce qu'un pays deux fois plus peuplé qu'un autre émette deux fois plus, qu'une économie deux fois plus forte émette deux fois plus... Afin de pouvoir comparer les performances de pays et de zones économiques, il est nécessaire de définir des paramètres intensifs⁽¹⁾. Nous avons choisi pour montrer l'évolution des émissions de CO₂ liées à la production d'énergie d'une zone économique de les diviser soit par la population de la zone, soit par son produit intérieur brut. En se basant sur les données de l'Agence Internationale de l'Énergie (AIE), nous avons tracé l'évolution des grandes zones économiques de l'Organisation de Coopération et Développement Économique (OCDE) entre 1971 et 2013.

La figure 1 montre que les émissions par habitant de notre planète (trajectoire Monde) sont en constant accroissement depuis 2001, alors que ces mêmes émissions étaient stabilisées durant la période 1971-2001. Rappelons qu'entre 2001 et 2013, la population mondiale a augmenté de 15 %. L'augmentation des émissions de CO₂ au niveau mondial est essentiellement portée par la Chine, mais des zones économiques comme le Moyen-Orient et les pays de l'OCDE de la zone Asie/Océanie ont aussi des émissions par habitant qui augmentent. Tendanciellement, on remarque que d'ici à une dizaine d'années, la zone OCDE Europe aura des émissions par habitant égale à celle d'un Terrien moyen. L'objectif de la COP21 était que les nations prennent

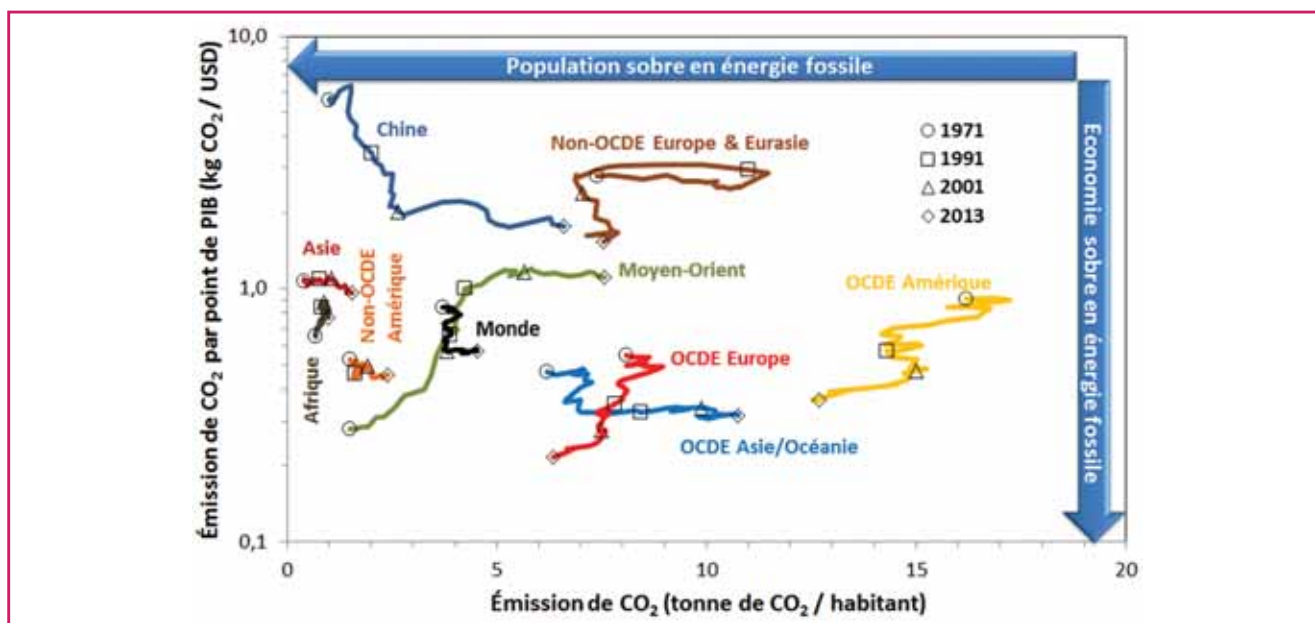


Figure 1 - Trajectoire des zones économiques de 1971 à 2013 (source des données : AIE⁽²⁾).

Sur chacune des trajectoires des zones économiques, l'année 1971 est marquée d'un cercle, 1991 d'un carré, 2001 d'un triangle et 2013 d'un losange. L'échelle des émissions par habitant est linéaire et l'échelle des émissions par point de PIB est logarithmique. Seules les émissions de CO₂ liées à la consommation d'énergies fossiles sont prises en compte.

conscience de cet état de fait afin d'induire une rupture de trajectoire qui permettrait de voir les émissions de CO₂ par habitant et par point de PIB baisser significativement au niveau mondial.

L'énergie en France demeure un bien particulier imprégné de deux traits : le service public et le réseau

La France a déjà connu plusieurs transitions énergétiques depuis la Seconde Guerre mondiale [1]. Ce fut la transition vers l'hydraulique au début des années 1950, puis la régression du charbon au profit du pétrole bon marché mais importé au début des années 1960. Ce fut ensuite l'accélération du programme électronucléaire au moment des chocs pétroliers dans les années 1970. Ce fut plus récemment l'ouverture à la concurrence des industries électriques et gazières, suite aux directives européennes de 1996 et 1998. Une nouvelle période s'ouvre aujourd'hui devant la nécessité de lutter contre le réchauffement climatique et d'économiser l'énergie. Les mêmes interrogations se manifestent partout dans le monde : quelle doit être la place des énergies fossiles (charbon, pétrole, gaz) dont on sait qu'elles sont épuisables et émettent du CO₂, même si c'est à des degrés divers selon les sources ? Quelle doit être la place du nucléaire qui, après Fukushima, pose des problèmes d'acceptabilité sociale ? Quel doit être le rôle des énergies renouvelables (éolien, solaire notamment), qui bénéficient souvent de la sympathie du public, mais sont (encore) coûteuses et intermittentes ? [2-3].

Un constat s'impose : si la dépendance énergétique de la France s'est considérablement réduite depuis 1973 (figure 2) grâce à la construction du parc nucléaire, son mix énergétique dépend encore fortement des énergies fossiles qui couvrent près de la moitié de l'énergie primaire (figure 3). Rappelons que le nucléaire fournissait en 2015 76 % de l'électricité française et correspondait à 43 % de l'énergie primaire consommée en 2014. La facture énergétique

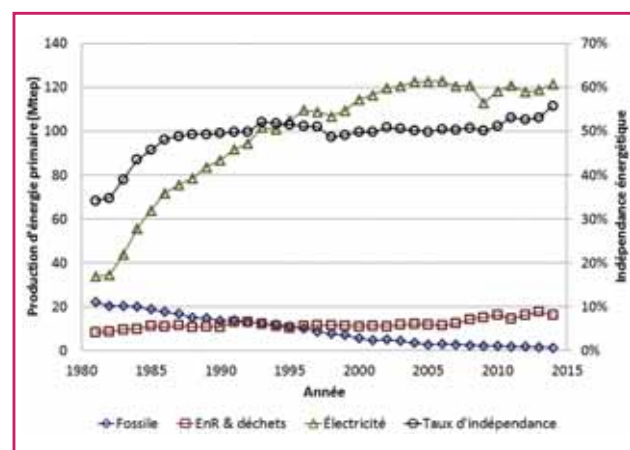


Figure 2 - Évolution de la production d'énergie primaire (courbes Fossile, EnR & déchets et Électricité, échelle de gauche) et du taux d'indépendance énergétique (courbe Taux d'indépendance, échelle de droite) de la France entre 1981 et 2014 (source : MEEM/CGDD/SOeS/Pégase).

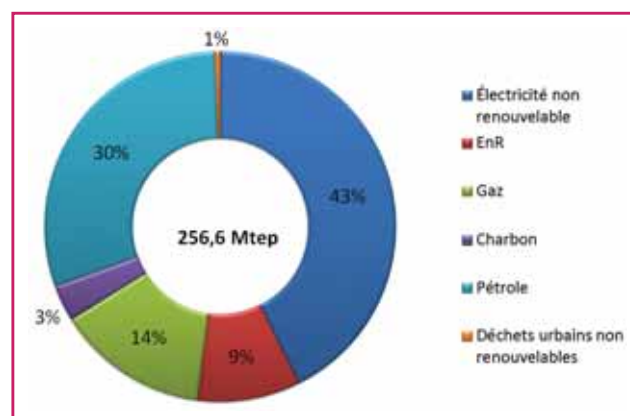


Figure 3 - Consommation d'énergie primaire en France en 2014 (source : MEEM/CGDD/SOeS).

(importations de pétrole, de gaz et de charbon) s'élevait en 2013 à 68 milliards d'euros (Md€), ce qui correspond à près de 90 % du déficit commercial de la France. La baisse du prix du pétrole fin 2014 et en 2015 a sensiblement réduit le déficit en 2015, mais cela n'aura qu'un temps. Dans ce contexte, le parc de production d'électricité confère à la France le triple avantage d'une électricité bas carbone (nucléaire et hydraulique), relativement compétitive et dont l'exportation atténue un peu le déficit commercial.

La forte baisse du prix du pétrole observée sur le marché international depuis le second semestre 2014 (baisse de plus de 70 % du prix en dollar, certes compensée en partie par une hausse du cours du dollar) est de nature à alléger la facture extérieure de la France, mais il est difficile de savoir jusqu'à quand l'offre mondiale de pétrole demeurera excédentaire et quel sera demain le cours du dollar. La « guerre des prix » entretenue par l'Arabie saoudite ne fait pas que des heureux parmi les producteurs de brut (y compris aux États-Unis) et il ne faudrait pas en déduire que les prix du pétrole vont s'effondrer durablement. Les importateurs eux-mêmes n'y trouveraient pas que des avantages, car cela pourrait remettre en question les politiques d'efficacité énergétique et de promotion des énergies de substitution, renouvelables notamment.

L'ouverture à la concurrence des industries de réseaux (électricité, gaz, télécommunications, transports publics) impulsée par la Commission européenne suite à l'adoption de diverses directives dans les années 1990 a largement modifié l'organisation de ces filières dans les pays de l'Union européenne, à l'instar de ce que l'on a aussi observé dans certains États des États-Unis ou dans quelques pays en développement. On voit coexister deux secteurs : un secteur dérégulé, dans lequel la concurrence est possible, et un secteur régulé qui concerne les « monopoles naturels », c'est-à-dire des activités qui, pour des raisons économiques, justifient qu'il n'y ait qu'un seul opérateur sur un territoire donné. Ainsi les activités de production et de commercialisation de l'électricité et du gaz sont ouvertes à la concurrence et le rôle de l'État se limite à vérifier, *via* une Autorité de la concurrence, qu'il n'y a pas de pratiques anticoncurrentielles (abus de position dominante). En revanche, les activités de transport et de distribution par canalisations, lignes à haute et basse tension, sont considérées comme des monopoles naturels qui doivent être régulés par une Commission de régulation chargée de fixer les péages d'accès aux réseaux et d'autoriser les investissements qui devront être entrepris (la CRE, Commission de régulation de l'énergie, a le statut en France d'une autorité administrative indépendante). La désintégration des activités se traduit donc, au niveau du consommateur final, par l'addition de plusieurs strates de prix : le prix de l'électricité à la sortie de la centrale, fixé librement sur le marché spot⁽³⁾ ou négocié de gré à gré entre le consommateur et son fournisseur, le prix d'utilisation des réseaux de transport et de distribution (péages régulés), et le prix de commercialisation qui lui aussi est fixé par le marché. À cela s'ajoutent les taxes. Le prix du kWh payé par un consommateur domestique français est fixé par un empilement de trois coûts représentant chacun environ un tiers du coût total TTC : le coût de production du kWh lui-même, le coût d'acheminement *via* les réseaux de transport et de distribution, le coût des taxes et contributions diverses (parmi lesquelles la CSPE, contribution au service public de l'électricité) [4].

Le montant de la CSPE était de l'ordre de 5,2 Md€ en 2013 mais il croît chaque année et plus de la moitié sert à

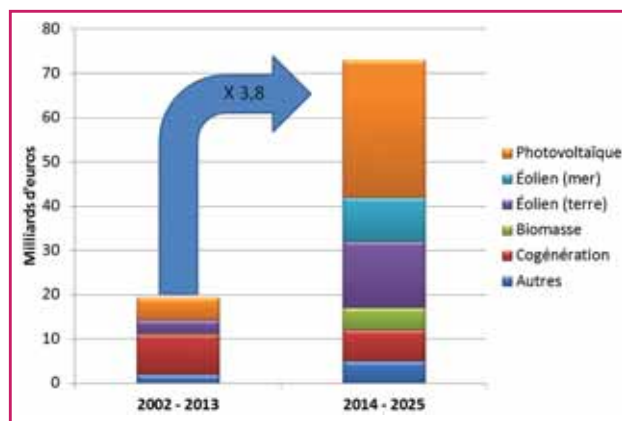


Figure 4 - Évolution des surcoûts liés aux obligations d'achats d'énergies renouvelables entre la période 2002-2013 et la période 2014-2025 (d'après le rapport de prospective de la CRE, oct. 2014⁽⁴⁾).

financer le surcoût des renouvelables (éolien et photovoltaïque, voir figure 4) qui correspond à la différence entre le prix d'achat garanti au producteur de renouvelable et le niveau du prix du kWh observé sur le marché de gros de l'électricité. La Commission de Régulation de l'Énergie (CRE, 2014) estime que les subventions cumulées sur la période 2014-2025 en faveur des renouvelables devraient avoisiner 73 Md€ ; en 2025, la puissance installée en renouvelables devrait être de l'ordre de 33,7 GW. Ce chiffre est à comparer au coût de construction et d'exploitation récemment estimé en 2016 par le ministère de l'Énergie concernant CIGEO (25 Md€), centre de stockage des déchets nucléaires de moyenne et haute activité. Il s'agit là d'un investissement programmé sur un siècle. On peut également comparer ce chiffre au coût dit du grand carénage (entre 50 et 100 Md€ suivant les estimations), un investissement qui devrait permettre d'allonger de 20 ans la durée de fonctionnement des 58 réacteurs nucléaires en fonctionnement (63,2 GW), la faisant passer de 40 à 60 ans en moyenne.

La loi du 10 février 2000 dispose que les services publics de l'électricité et du gaz sont organisés « par l'État et les communes ou leurs établissements publics de coopération » [5]. Elle réaffirme le rôle des collectivités en matière de concession et confirme EDF et les entreprises locales de distribution (ELD) comme gestionnaires des réseaux publics de distribution de l'électricité. Mais ce qui est nouveau avec la transition énergétique d'aujourd'hui, c'est le rôle que ces collectivités territoriales (agglomérations, métropoles, départements ou régions) sont capables de jouer au niveau de l'offre d'énergie, en valorisant des ressources locales qui jusqu'alors étaient quelque peu ignorées ou sous-utilisées. Ainsi une partie de la production future d'électricité décarbonée serait produite localement.

Le principal challenge de la loi de transition énergétique : comment la financer et par qui ?

La loi de transition énergétique prévoit de réduire de 40 % les émissions de gaz à effet de serre à l'horizon 2030 par rapport à 1990, et de réduire de 50 % la consommation (finale) d'énergie en 2050 par rapport au niveau observé en 2012. C'est dire que l'effort d'efficacité énergétique devrait être important. Du côté de l'offre d'énergie, les énergies

renouvelables devraient satisfaire 33 % de la consommation finale en 2030 (contre 10 % en 2013), grâce notamment au développement de la production de chaleur, de biocarburants, et d'une forte croissance de la part de l'électricité renouvelable. En 2025, la part du nucléaire devrait se stabiliser à 50 % de la production d'électricité (contre 76 % aujourd'hui) et celle de l'électricité renouvelable (hydraulique, solaire, éolien) devrait atteindre 40 % (contre 15 % aujourd'hui). La consommation d'énergies fossiles (pétrole, gaz, charbon) devrait diminuer de 30 % en 2030 par rapport à 2013. Là encore, de fortes mutations sont attendues concernant l'approvisionnement de la France en énergie.

Agir sur l'offre d'énergie en évitant les effets pervers liés aux distorsions de concurrence pour les EnR

L'une des principales innovations de la loi de transition est de renforcer le pouvoir des collectivités locales au niveau de l'offre d'énergie, en valorisant mieux les ressources disponibles localement. Dans le domaine du pétrole, du charbon ou du gaz importés, leurs compétences sont limitées : la législation est nationale et c'est principalement au niveau de la fiscalité locale que s'exerce leur pouvoir (taxe intérieure sur la consommation des produits énergétiques (TICPE), taxes locales liées à la distribution et aux contrats de concession), sauf lorsqu'il existe des ELD. La France importe la totalité du gaz naturel et du charbon consommés et la quasi-totalité du pétrole consommé, rappelons-le. Il y a en revanche deux sources d'énergie qui sont appelées à jouer un rôle croissant demain et sur lesquelles les collectivités territoriales ont un pouvoir de décision : les énergies renouvelables et le biogaz.

Les pays européens ont choisi d'accélérer la pénétration des énergies renouvelables dans le mix électrique (20 % à l'horizon 2020) et ont en général opté pour cela pour le système des prix d'achat garantis (« feed-in tariffs » ou FIT). Il s'agit d'aider l'éolien et le photovoltaïque, qui sont des énergies intermittentes dont le coût de production est, aujourd'hui encore, sensiblement supérieur au prix moyen observé sur le marché. L'électricité produite par ces équipements est de par la loi prioritaire et elle est achetée par EDF à un prix rémunérateur fixé par les pouvoirs publics, et ce sur une longue période (de l'ordre de 15 ans). Le surcoût entre ce prix garanti et le prix du marché est financé par une sorte de taxe payée sur leur facture par tous les consommateurs d'électricité, les ménages comme les entreprises, la CSPE mentionnée ci-dessus (figure 4). Comme cette électricité est intermittente, il faut prévoir des centrales en réserve, qui fonctionnent souvent au gaz naturel (problème dit du « back-up »). Le montant de la CSPE correspond aujourd'hui à 15 % environ du prix du kWh TTC payé par le consommateur domestique français qui bénéficie du tarif réglementé de vente (TRV) fixé par les pouvoirs publics et ce pourcentage devrait encore s'accroître selon la CRE. La pénétration des énergies renouvelables requiert également un renforcement des réseaux de distribution (ou de transport) pour évacuer une production qui n'est pas toujours localisée près des lieux de consommation (cas de l'éolien off-shore par exemple).

Lorsque la demande d'électricité est faible et que des vents forts soufflent en Europe (en Baltique par exemple), l'offre d'électricité peut devenir excessive, les prix baissent sur le marché de gros européen, mais les producteurs d'électricité renouvelable, qui sont rémunérés hors marché, ne sont pas sensibles au prix du marché et ont intérêt à

continuer d'injecter du courant. Il faut alors arrêter des centrales thermiques lorsque l'offre est trop forte par rapport à la demande ; on stoppe en général des centrales à gaz qui, selon le « merit order » ou « ordre de préséance », sont appelées après l'hydraulique, le nucléaire et le charbon, mais il est coûteux voire impossible techniquement de stopper ces centrales durant quelques heures seulement pour les remettre en marche ensuite. On préfère alors « détruire » une partie de cette électricité excédentaire, non pas physiquement mais économiquement, en payant certains opérateurs pour qu'ils l'« achètent » (prix négatifs). Notons que les centrales thermiques à gaz sont aujourd'hui appelées sur le réseau après les centrales à charbon en Europe, le prix du charbon étant sensiblement plus faible que celui du gaz naturel. L'apparition du gaz de schiste aux États-Unis a chassé le charbon de la production américaine d'électricité et ce charbon américain excédentaire, donc bon marché, tend à chasser le gaz naturel importé de la production européenne d'électricité, le tout dans un contexte où le bas prix du carbone ne pénalise pas le recours à des centrales à charbon polluantes [6-7].

Le mécanisme des FIT (« feed-in tariffs ») est beaucoup trop coûteux et il a engendré trop d'« effets d'aubaine » pour les producteurs qui ont obtenu des rémunérations excessives financées par la CSPE, donc par le consommateur final d'électricité (particuliers mais également entreprises, malgré la fixation d'un plafond pour ces dernières). C'est vrai partout en Europe, et notamment en Allemagne où l'équivalent de la CSPE (EEG Umlage) représente 30 % du prix TTC payé par le consommateur domestique, un prix au demeurant deux fois plus élevé que pour le consommateur français.

Un accord se fait en Europe pour dire qu'il faut encourager le développement des énergies renouvelables comme le solaire et l'éolien, mais qu'il faut en même temps et sans tarder réformer le système actuel d'aide à la pénétration des énergies renouvelables intermittentes [1, 8]. L'Allemagne est sans doute le premier pays à avoir initié une réforme visant à réduire le coût du financement des renouvelables. La principale piste est de promouvoir un système FIP (feed-in avec premium) et non plus FIT : le producteur d'électricité renouvelable vend au prix du marché spot mais reçoit en plus une prime (fixe ou variable) fonction soit de la quantité d'énergie injectée (MWh), soit de la puissance installée (MW) ; cette prime peut être calculée *ex ante* ou *ex post*. L'avantage est que le fournisseur est sensible au prix du marché puisque son revenu principal est issu de la vente de son électricité sur ce marché ; la prime n'est qu'un complément qui peut d'ailleurs fort bien être ajusté régulièrement en fonction de la situation du marché. Cette fois, le revenu perçu *in fine* est variable et non plus fixe comme avec le système précédent, du moins si la prime est fixe alors que le prix de vente sur le marché spot reste variable.

Ne pas délaissier le nucléaire, une énergie bas carbone qui reste un socle encore bon marché car largement amorti

Arrêter de façon prématurée des réacteurs en fonctionnement, pour des raisons politiques et non pour des raisons économiques ou des motifs liés à la sûreté, c'est non seulement détruire de la valeur économique, mais c'est aussi engager des frais supplémentaires puisqu'il faudra investir

dans des équipements de remplacement (centrales à gaz ou énergies renouvelables).

Le nucléaire, une énergie compétitive

Si l'on veut réduire à 50 % la part du nucléaire dans la production d'électricité, il faudrait fermer entre 17 et 20 réacteurs d'ici 2025 selon un récent rapport de la Cour des comptes (février 2016). Au demeurant, on fermerait en priorité des réacteurs qui utilisent du MOX⁽⁵⁾, ce qui mettrait en péril toute la filière française de séparation/retraitement des combustibles usés. La France a la chance aujourd'hui de bénéficier d'un parc nucléaire de qualité et largement amorti. La Cour des comptes a raison de souligner qu'il n'y a pas de coûts cachés dans l'estimation du kWh nucléaire, et de ce fait, la compétitivité du kWh nucléaire demeure un atout pour l'industrie française comme pour le particulier confronté à un risque croissant de précarité, même si ce coût a été récemment revalorisé. On connaît bien les coûts supportés dans le passé, y compris ceux financés sur crédits publics dans le domaine de la recherche. Il y a en revanche des incertitudes concernant les coûts futurs, que ce soit les coûts de jouvence, ceux du démantèlement des installations ou ceux qui concernent le stockage des déchets. Malgré les difficultés qu'elle rencontre aujourd'hui, l'industrie nucléaire demeure un atout important pour la France, car c'est avec l'aéronautique et les télécommunications l'un des rares secteurs industriels où elle est leader à l'échelle mondiale.

Certes, EDF va se trouver devant un « mur » d'investissements dans un contexte où le prix de gros de l'électricité est fortement déprécié puisqu'il faut à la fois financer le grand carénage (au moins 55 Md€), restructurer la filière nucléaire en achetant la division « réacteurs » d'Areva (~ 3 Md€) et investir dans du nucléaire au Royaume-Uni de l'ordre de 18 Md€. Ces investissements seront évidemment étalés dans le temps. La chute du prix du pétrole a fragilisé les compagnies pétrolières et a fortement réduit la valorisation boursière de ces sociétés. La chute des prix de l'électricité sur le marché de gros a eu les mêmes conséquences pour les compagnies européennes d'électricité. À 25 euros par MWh, comme c'est le cas sur le marché de gros en mars 2016, aucun investissement dans la production d'électricité n'est rentable. Dans les deux cas financer des investissements devient difficile et la remontée des prix est donc une nécessité. L'injection massive d'électricité renouvelable payée hors marché induit une baisse du prix de l'électricité sur le

marché de gros, ce qui compromet le financement des investissements au niveau de la production et affaiblit les entreprises. En même temps, cela accroît le niveau de la CSPE, ce qui augmente le prix TTC payé par le consommateur final. Il faut donc accroître les marges en amont et baisser les taxes en aval de la chaîne électrique, ce qui passe par une réforme des mécanismes de soutien aux renouvelables.

Le nucléaire, une énergie bas carbone

Le nucléaire est, comme les énergies renouvelables (éolien, hydraulique, solaire), une énergie bas carbone, ce qui en fait un atout incontournable dans la lutte contre le réchauffement climatique. N'oublions pas que le nucléaire produit 12 à 13 % de toute l'électricité mondiale contre plus de 40 % pour le charbon. Cela permet donc de limiter les émissions de gaz à effet de serre, le CO₂ en particulier. Les recommandations de la COP21 conduisent implicitement à fixer un prix du carbone, même s'il n'y a pas eu d'accord pour l'instauration d'une taxe carbone ou celle d'un marché mondial de quotas, et cela ne peut que renforcer l'attrait du nucléaire. Les pays émergents ne s'y trompent pas, la Chine en tête, qui prévoit de développer à grande échelle cette énergie.

Un nouvel enjeu : la tarification du carbone

La dégradation du climat, qui se traduit notamment par le réchauffement de la température moyenne du globe, peut être considérée comme une externalité négative qui doit être internalisée. Une externalité est un coût qui n'est pas répercuté dans le prix des produits et qui est à la charge de la collectivité dans son ensemble. Le coût social est alors supérieur au coût privé. Ignorer cela, c'est ne pas comptabiliser tous les coûts dans le processus de choix des investissements énergétiques et c'est donc faire des choix inférieurs. Il faut donner une valeur donc un prix à la tonne de carbone (ou à la tonne de CO₂) qui n'est pas émise et qui ne dégradera pas l'environnement.

Notons à ce propos qu'il convient de bien distinguer les émissions de CO₂ ou de carbone d'un pays de l'empreinte carbone de ce pays (figure 5). Un pays peut réduire ses émissions de CO₂ sans réduire son empreinte carbone s'il importe des produits à fort contenu en carbone : c'est le cas de la France qui depuis Kyoto a baissé significativement ses

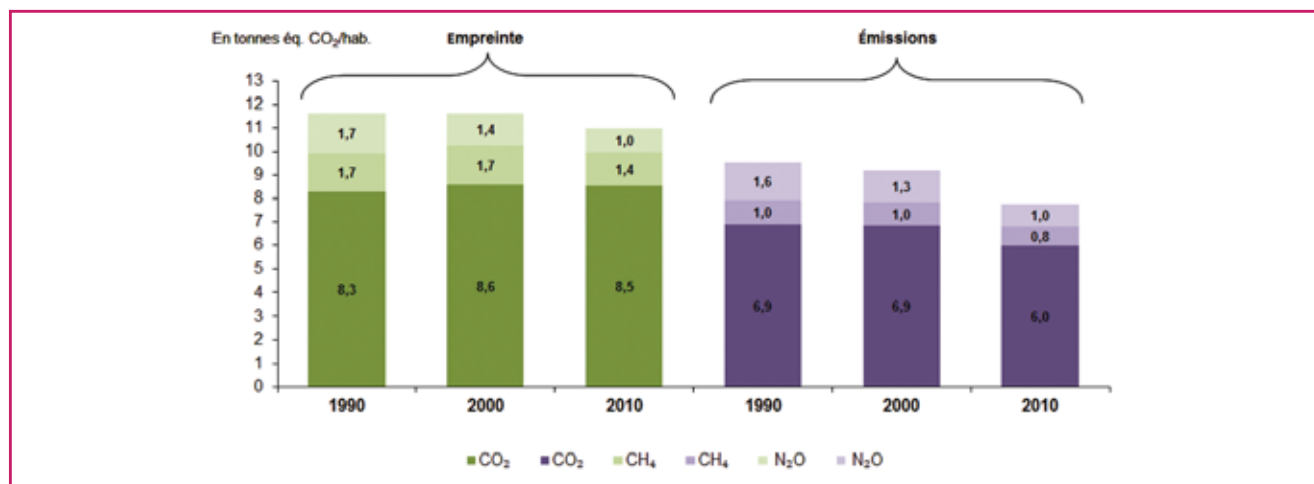


Figure 5 - Comparaison entre l'empreinte et les émissions d'un Français (source : MEEM/CGDD/SOeS).

émissions sans pour autant baisser son empreinte. Les émissions de CO₂ sont les émissions induites par la production, le transport, la distribution des divers produits fabriqués sur un territoire, que ces produits soient consommés nationalement ou exportés. L'empreinte carbone mesure les émissions de CO₂ liées à la consommation de produits sur un territoire donné, que ces produits soient fabriqués localement ou importés. Ainsi une partie de la pollution chinoise doit dans ce cas être imputée aux consommateurs français puisque ce sont eux qui consomment ces produits. En pratique, mesurer l'empreinte carbone est compliqué ; c'est pourquoi on calcule en général les émissions globales ou *per capita* d'un pays.

Il existe en pratique deux solutions principales pour intégrer le prix du carbone dans le calcul économique public (voire privé) : 1) l'instauration d'une taxe carbone : chaque tonne de CO₂ émise supporte la taxe, ce qui incite les pollueurs à réduire leurs émissions tant que le coût de réduction demeure inférieur à la taxe ; ainsi la fixation d'un prix du carbone détermine le montant optimal de pollution ; 2) l'attribution de quotas d'émissions de CO₂ : la fixation des quotas détermine le prix optimal du carbone *via* le marché des quotas. Deux approches sont possibles dans ce cas :

1) L'instauration de quotas globaux d'émissions de CO₂ négociés à l'échelle mondiale (ou régionale), avec une répartition des quotas par pays et par secteur : c'est le système adopté à Kyoto⁽⁶⁾ mais qui n'a pas bien fonctionné car des États, à commencer par les États-Unis, ont eu tendance à ne pas respecter leurs engagements ; c'est aussi le système mis en place dans l'Union européenne en 2005, qui n'a pas bien marché non plus du fait d'une attribution généreuse de quotas et de la crise économique qui a très fortement réduit les besoins de quotas.

2) La fixation de quotas volontaires par pays (mécanisme des INDC, « *Intended Nationally Determined Contributions* », prévus à la COP21) : chaque pays annonce qu'il va faire des efforts et affiche un programme de réduction de ses émissions de CO₂. Il faut alors noter deux difficultés : le problème du « *free riding* » (passager clandestin) où certains acteurs (pays) vont essayer de profiter des efforts des autres sans s'engager fortement et le problème du caractère juridiquement contraignant ou non des engagements pris (réunions périodiques pour faire le point et envisager des sanctions à l'égard de ceux qui ne respectent pas leurs engagements).

La prise en compte d'un prix du carbone, quel que soit le mécanisme choisi (taxe ou quota) ne peut que renforcer l'attrait des énergies renouvelables et du nucléaire tout en incitant les émetteurs de carbone à réduire leurs émissions [8-9].

Conclusion

La COP21 a mis en évidence la difficulté qu'il y a à mettre en place une politique énergétique respectueuse de l'environnement au niveau mondial. Les externalités liées à la combustion des énergies fossiles restent à la charge de la société, ce qui conduit de nombreuses économies à faire des choix infra-optimaux. Le mécanisme des INDC choisi pour induire une diminution des émissions de gaz à effet de serre reste fragile en l'absence d'un consensus politique mondial pour donner un coût à ces émissions.

L'Union européenne ne s'est pas dotée d'une réelle politique énergétique mais d'un accord sur quelques grandes orientations telles que la promotion des énergies

renouvelables, la recherche de l'efficacité énergétique, le développement des interconnexions et la lutte contre le réchauffement climatique. Le principe est que les politiques nationales se fassent dans le respect des règles de la concurrence. Mais chaque pays a ses propres contraintes géologiques, politiques et financières et les structures des mix énergétiques et des mix électriques sont loin de converger. Ainsi, certains pays continuent de favoriser l'utilisation de ressources fossiles de plus ou moins bonne qualité pour la production d'électricité.

Cependant, tous les secteurs d'activité se sentent désormais concernés par la question du changement climatique, et beaucoup d'entre eux intègrent ou prévoient d'intégrer un prix du carbone dans leurs choix stratégiques. L'industrie chimique, qui a déjà beaucoup fait dans ce domaine en s'appuyant sur une R & D très impliquée, active et puissante, devra encore intensifier ses efforts dans les prochaines années pour respecter des normes environnementales de plus en plus contraignantes.

Notes et références

- (1) Les grandeurs extensives et intensives sont des catégories de grandeurs physiques. Intuitivement, une propriété d'une chose considérée est extensive si elle est proportionnelle à la quantité de cette chose : par exemple, la masse ou le volume. Une propriété est intensive si elle est indépendante de la quantité : par exemple, la température ou la pression.
- (2) www.iea.org/publications/freepublications/publication/co2-emissions-from-fuel-combustion-highlights-2015.html
- (3) Le marché spot de l'électricité est le marché de gros de l'électricité à court terme (heure). Ces prix de court terme sont soumis à une forte volatilité.
- (4) www.cre.fr/documents/publications/rapports-thematiques/rapport-sur-la-cspe-mecanisme-historique-et-prospective
- (5) Le combustible MOX (pour « *mixed oxide* ») est un combustible qui contient de l'uranium et du plutonium issu du retraitement des combustibles UOX (pour « *uranium oxide* »).
- (6) Dans le cadre du protocole de Kyoto, seuls les États « du Nord » avaient des engagements contraignants.
- [1] Hansen J.-P., Percebois J., *Énergie : économie et politiques* (2^e éd.), de Boeck, 2015.
- [2] Chevalier J.-M., Cruciani M., Geoffron P., *Transition énergétique : les vrais choix*, Odile Jacob, 2013.
- [3] *L'énergie en état de choc*, J.-M. Chevalier, O. Pastré (eds), Eyrolles, 2015.
- [4] Numéro spécial « La mutation des réseaux électriques et gaziers de distribution », *Revue Passages*, 2015, p. 15-63.
- [5] Numéro spécial « Les territoires de la transition énergétique », *Revue Politique et Parlementaire*, oct. 2014-mars 2015, 1073-1074.
- [6] Percebois J., La lutte contre le réchauffement climatique passe par la prise en compte d'un prix du carbone, *Revue de l'Électricité et de l'Électronique*, 2016, 1, p. 30.
- [7] Roques F., Perekhodtsev D., Verhaeghe C., Vers un nouveau modèle pour les marchés électriques européens, *Revue de l'Énergie*, 2015, 626, p. 261.
- [8] *Merit-order charbon-gaz et émissions de CO₂ du secteur électrique en Europe*, Commission Perspectives du Réseau, RTE, oct. 2015, <https://cpr.concerte.fr/sites/default/files/Emissions%20de%20CO2%20CPR.pdf>
- [9] Pollitt M.G., Anaya K.L., Can current electricity markets cope with high shares of renewables? A comparison of approaches in Germany, the UK and the State of New York, *EPRG Working Paper, Cambridge Working Paper in Economics*, oct. 2015, www.eprg.group.cam.ac.uk/wp-content/uploads/2015/11/1519-Text.pdf



J. Percebois

Jacques Percebois

est professeur émérite à l'Université de Montpellier (CREDEN)*.

Stanislas Pommeret

est président de l'inter-division Énergie de la Société Chimique de France**.



S. Pommeret

* Courriel : jacques.percebois@univ-montp1.fr

** SCF, 28 rue Saint-Dominique, F-75007 Paris.

Courriel : stanislas.pommeret@societechimiquedefrance.fr

L'apport de la chimie et de la physique théoriques dans la transition vers les énergies renouvelables

Xavier Rozanska, Mikael Christensen, Walter Wolf, Volker Eyert, Alexander Mavromaras, Benoit Leblanc, Clive Freeman, Paul Saxe et Erich Wimmer

- Résumé** Les processus chimiques entrent en ligne de compte pour soutenir technologiquement la transition vers des sources d'énergies renouvelables. Ainsi, la chimie et la physique théoriques sont toutes deux devenues des outils supplémentaires incontournables pour vérifier, valider, caractériser, interpréter et guider les expériences. Dans cet article, les apports et capacités de ces méthodes sont présentés et illustrés par des exemples d'applications concrètes.
- Mots-clés** **Ab initio, chimie quantique, matériaux, transition énergétique.**
- Abstract** **The added value of theoretical chemistry and physics in the transition to renewable energies** Chemical processes play a key role to technologically sustain the transition to renewable energies. Computational chemistry and materials science are playing an increasingly important role in elucidating mechanisms to interpret experimental findings, in guiding experimental efforts, and in predicting materials properties. This article reviews the current capabilities of computational chemistry and materials science. It presents illustrative examples and offers a perspective on the current challenges and future development trends.
- Keywords** **Ab initio, quantum chemistry, materials, energy transition.**

La consommation énergétique estimée d'un pays de l'Europe occidentale s'élève à 200 kWh par personne et par jour [1]. Les besoins majoritaires en énergie des individus sont cependant représentés par seulement trois catégories. Les transports terrestres totalisent 40 kWh des besoins, et les transports aériens, 30 kWh. Finalement, 40 kWh sont utilisés pour chauffer ou refroidir les habitations. Ces dépenses énergétiques dépendent presque exclusivement des ressources en carburants fossiles. Assurer le succès vers la transition énergétique implique donc des progrès technologiques dans les dispositifs de stockage de l'énergie, la conversion et l'utilisation efficace des ressources disponibles et renouvelables, et l'utilisation de nouveaux matériaux plus légers. Quelle peut-être la contribution de la chimie théorique pour répondre à ces attentes ?

Dans un premier temps, nous allons décrire quelle a été l'évolution de la chimie théorique depuis une discipline de recherche académique de pointe vers son utilisation pratique en ingénierie industrielle de nos jours. Puis nous illustrerons les capacités actuelles de ces méthodes à partir d'exemples concrets, avant de mettre en perspective les résultats et de décrire les développements en cours et attendus de la chimie théorique.

Évolution de la chimie théorique

Les travaux de Planck et de Bohr, le concept de dualité onde-particule formulé par de Broglie, l'équation des fonctions d'onde de Schrödinger et son extension relativiste par Dirac, sur lesquels se fondent la chimie théorique moderne,

ont tous été établis lors du premier quart du XX^e siècle. Vers la fin des années 1920, Hartree et Fock formalisaient leurs approximations qui rendaient possibles des calculs sur des cas concrets avec les moyens de calculs alors disponibles. À la fin des années 1930, les premiers calculs sur des structures de bandes dans les systèmes métalliques étaient effectués dans le groupe de John Slater à l'Institut Technologique du Massachusetts. Pour cela, Slater introduisit un niveau d'approximation supplémentaire au modèle Hartree-Fock qui utilisait un potentiel effectif dépendant de la densité électronique dans le métal. Plus tard, en 1964, Pierre Hohenberg et Walter Kohn, qui travaillaient à l'École Normale Supérieure à Paris et à la Faculté des sciences à Orsay, établissaient les fondations modernes de la théorie de la fonctionnelle de la densité.

Pendant la même période, de nombreux chimistes quantiques repoussaient les limites des frontières des fonctions d'ondes multiélectroniques en développant des méthodes et des algorithmes mathématiques toujours plus précis. En 1950, Boys introduisit des fonctions mathématiques gaussiennes dans les équations de Hartree et Fock, ce qui permit le développement des premiers logiciels informatiques de chimie quantique. Vers les années 1970, ces logiciels pouvaient résoudre l'équation Hartree-Fock pour des molécules de taille modeste.

Une étape déterminante fut la possibilité de calculer les forces agissant sur chaque atome, permettant la relaxation des structures moléculaires vers leur état fondamental ainsi que l'analyse des mécanismes réactionnels élémentaires élaborés. Il devenait enfin possible de déterminer le trajet et

le résultat d'une réaction chimique sans *a priori*. Lors des années 1980, la dérivée seconde des forces agissant sur les atomes devint accessible. Ceci permit de calculer les spectres de vibration et d'estimer l'entropie de vibration moléculaire, et ainsi d'accéder à l'énergie libre de Gibbs. Les propriétés thermochimiques essentielles pour déterminer le résultat d'une réaction devinrent ainsi disponibles.

Assez rapidement, il apparut que le formalisme Hartree-Fock avait des limites et ne pouvait fournir des résultats en accord quantitatif avec les données expérimentales disponibles. L'équation de Hartree-Fock, améliorée par une correction de perturbation selon le formalisme de Møller-Plesset, donna des résultats en accord avec les données expérimentales pour de nombreuses molécules organiques, ce qui finit de convaincre, vers le milieu des années 1980, de grands groupes industriels, dont DuPont aux États-Unis, Shell aux Pays-Bas, BASF en Allemagne et Sumitomo Chemical au Japon, d'utiliser ces méthodes. Par contre, le même bon accord ne put être atteint pour des systèmes contenant des métaux de transition. Ceci était un obstacle sérieux compte tenu du rôle critique que jouent les métaux dans nombre de processus chimiques et catalytiques. La solution à ce problème vint du domaine de la physique théorique de l'état solide.

Jusqu'alors, les chimistes quantiques développaient leurs améliorations en se basant sur la théorie Hartree-Fock. Les physiciens suivirent une approche différente en s'appuyant sur les théories développées par Thomas-Fermi, Slater et Hohenberg-Kohn-Sham. Initialement, le formalisme de la théorie de fonctionnelle de la densité (DFT) (et sa forme basée sur la méthode de Hartree-Fock-Slater) fut considéré avec scepticisme par les chimistes quantiques. Ceci était en partie dû à un formalisme initial de la DFT qui paraissait trop simple et schématique, et qui manquait donc de rigueur dans l'esprit des chimistes quantiques. Mais les mérites du formalisme DFT appliqué aux molécules avaient déjà été démontrés vers la fin des années 1970 par les travaux de chercheurs tels que John Harris et Bob Jones. Après le développement de méthodes de DFT tout-potential dans les années 1980 qui pouvaient être appliquées indistinctement à des solides, des surfaces et des molécules, la donne changea définitivement. Le commentaire du célèbre chimiste quantique Klaus Ruedenberg, constatant les résultats obtenus par des calculs DFT de surface de tungstène et de molécules, est particulièrement révélateur : « *You cannot argue with success.* » De nos jours, les méthodes de la DFT sont un outil incontournable dans les applications de calculs de chimie quantique.

Tous ces développements remarquables auraient très bien pu rester une discipline académique s'ils n'avaient pas eu lieu pendant la révolution technologique de l'informatique. Nos smartphones actuels ont autant de puissance de calcul que ce qui était disponible pendant l'intégralité du programme spatial Apollo des années 1960. Un ordinateur portable de nos jours représente à lui seul autant de puissance de calcul qu'un des plus grands centres de supercalcul des années 1980. Aucune autre technologie dans l'histoire humaine n'a jamais connu une telle croissance continue en puissance et en valeur sur une aussi longue période de temps. C'est réellement la combinaison des progrès en chimie théorique et de la révolution informatique qui a permis la réalisation de ces accomplissements extraordinaires de l'esprit et inventivité humains. De telles capacités ont tout lieu d'être utilisées pour aider à résoudre la plus grande épreuve à laquelle s'est jamais trouvé confrontée l'humanité. Il est impensable que l'on brûle purement et simplement en quelques décennies ce que la

nature a graduellement formé et accumulé sur des millions d'années, laissant nos générations futures dans un monde sans ressources, pollué, et avec des problèmes climatiques sévères, et ceci sans parler de toutes les conséquences dramatiques en ce qui concerne l'organisation ou la stabilité des sociétés humaines elles-mêmes.

Dans la revue historique de la chimie théorique, nous nous sommes focalisés sur les méthodes de la mécanique quantique, puisqu'elles servent de fondation à la chimie théorique. Nous n'avons pas mentionné le rôle clé des mécaniques statistiques telles qu'implémentées dans les méthodes de Monte-Carlo et dynamique moléculaire, toutes deux se basant sur les champs de forces. Nous n'avons pas discuté de modèles cinétiques, d'intelligence artificielle, d'apprentissage automatique, ou d'analyse de mégadonnées. Certains de ces aspects seront abordés à la fin de cet article. La prochaine section porte sur des exemples spécifiques qui illustrent l'état de l'art actuel de la chimie quantique.

Exemples d'applications

Photocatalyse

Parmi différents domaines, la catalyse hétérogène est certainement celui qui a le plus bénéficié des progrès de la chimie théorique. Le lien entre les modèles et propriétés calculés et les systèmes expérimentaux est direct. Les chimistes théoriciens européens ont contribué énormément à ce domaine et gagné une expertise reconnue internationalement [2]. L'exemple décrit ci-après est une très bonne illustration de ce que peut apporter la chimie quantique pour faciliter la transition énergétique.

Cet exemple d'application en catalyse porte sur un travail réalisé par Philippe Sautet, directeur de recherche au CNRS à l'École Normale Supérieure de Lyon et membre de l'Académie des sciences, en partenariat avec des chercheurs de l'Institut Français du Pétrole et des Énergies Nouvelles [3]. Cette étude a pour sujet les matériaux photocatalytiques. Le dioxyde de titane (TiO_2) est une base de départ intéressante pour la photocatalyse et les applications optiques, dont entre autres, la dissociation de l'eau sous l'effet de la lumière solaire. Mais la bande d'énergie interdite du TiO_2 est trop importante pour cette utilisation : TiO_2 peut être excité électroniquement par un rayonnement ultraviolet (290-400 nm) alors que l'on souhaite qu'il le soit par un rayonnement dans le domaine de la lumière visible (400-800 nm), qui est le domaine dans lequel le Soleil a l'émission la plus intense sur Terre. Pour améliorer cela, un dopage électronique par introduction de différents cations de métaux de transition ou des éléments ioniques tels que le soufre ou l'azote est utilisé [4]. Asahi *et coll.*, des Laboratoires centraux de R & D de Toyota au Japon, ont réalisé des calculs *ab initio* et des expériences de spectroscopie par photoémission par rayons X, et analysé l'effet de différents agents de dopage [4]. L'azote fut observé comme étant le dopant le plus efficace [5].

Afin de mieux comprendre ce phénomène, Sautet *et coll.* se sont focalisés sur le TiO_2 dopé à l'azote. Ils ont considéré les différentes approches permettant d'incorporer de l'azote dans le TiO_2 et quel pouvait être la forme que prenait l'azote dans la matrice de TiO_2 [3]. Ils ont calculé les structures, les diagrammes thermochimiques de stabilité et les propriétés optiques de nombreux systèmes (*figure 1*).

Leurs résultats ont permis d'expliquer et de mieux comprendre les résultats expérimentaux, ainsi que le rôle précis

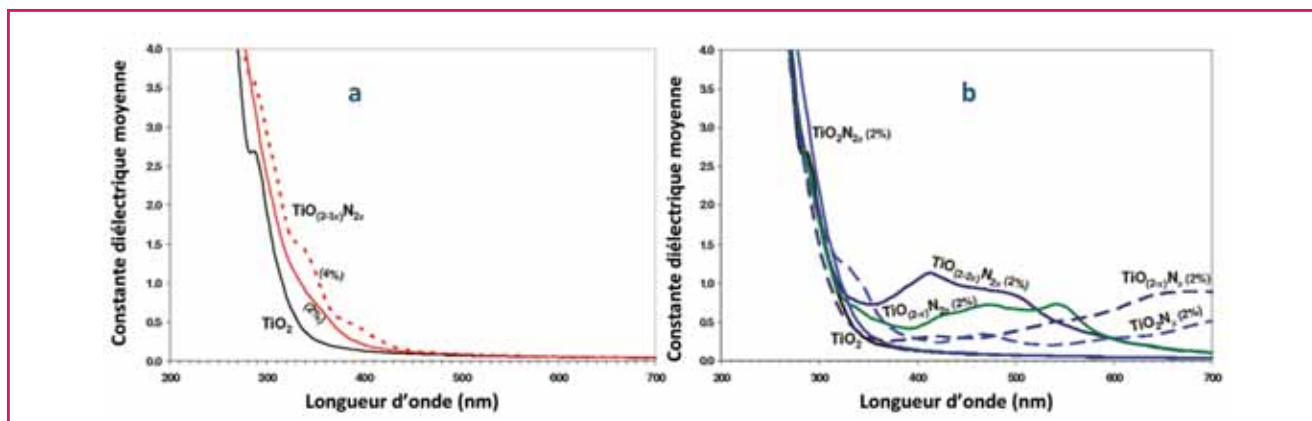


Figure 1 - Réponse optique calculée dans le domaine UV-vis pour (a) un dopage d'azote de 0, 2 et 4 % dans des composés $\text{TiO}_{(2-3x)}\text{N}_{2x}$ et (b) d'autres modes d'incorporation de l'azote dans TiO_2 (insertion, dimérisation et défauts structuraux) (© American Chemical Society) [3].

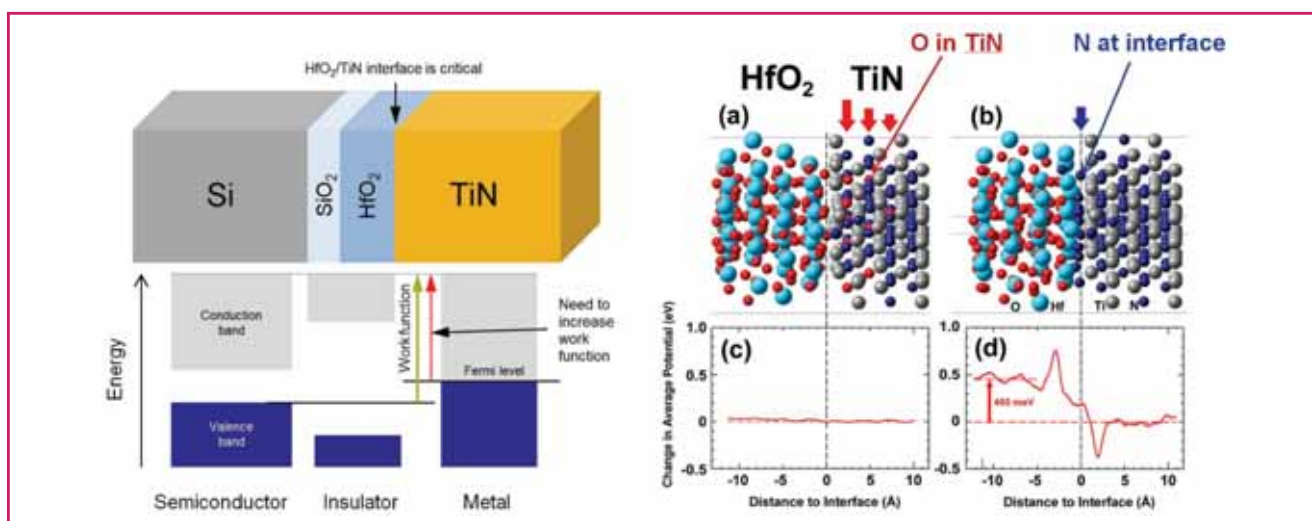


Figure 2 - À gauche, représentation schématique des niveaux d'énergie à travers un semi-conducteur de type CMOS : le silicium (Si) est le canal du semi-conducteur, la couche de SiO_2 et HfO_2 constitue la barrière qui est franchie en appliquant une tension électrique de seuil suffisante, et TiN est la couche métallique dans le transistor. Pour obtenir une consommation électrique optimale, le niveau de Fermi du métal (« Fermi level ») dans le transistor doit être aligné avec le niveau supérieur de la bande de valence du semi-conducteur (« valence band »). À droite : des modèles atomiques ont permis de rendre compte qu'il est possible de modifier le niveau de Fermi dans le métal par un traitement chimique de surface approprié (© American Institute of Physics) [7].

du dopage dans TiO_2 à un niveau atomique et électronique. Cette étude, conjointement avec les travaux pionniers d'Asahi *et coll.*, démontrent l'utilité des outils de la chimie quantique afin d'élucider et de valider les observations expérimentales. Les propriétés calculées sont ici en excellent accord quantitatif et qualitatif avec les données expérimentales.

La catalyse est cependant loin d'être le seul domaine qui a bénéficié de l'apport des outils de la chimie quantique, comme nous allons le voir avec les applications suivantes.

Économie d'énergie dans les composants électroniques

Jim Handy estimait en 2014 que depuis l'invention du transistor en 1947, pas moins de 3×10^{21} transistors avaient été produits [6], ce qui représente environ 4×10^{11} transistors par personne sur Terre. En effet, il y a par exemple $3,2 \times 10^{10}$ transistors dans une barrette de mémoire statique à accès aléatoire (SRAM) de 1 Goctet, puisque chaque bit de mémoire requiert 4 transistors, et 8 bits forment 1 octet. Faire passer un bit de mémoire de l'état 0 à 1 implique une dépense

d'énergie. Toute réduction du seuil nécessaire pour faire changer d'état un transistor résulte, compte tenu de leur nombre global, en une économie d'énergie considérable.

L'approche poursuivie pour diminuer cette consommation d'énergie a consisté et consiste toujours à réduire la taille des composants électroniques vers des dimensions nanométriques. Cette diminution de taille dans le cas des semi-conducteurs complémentaires en oxyde métallique (CMOS) rend obligatoire l'utilisation de matériaux présentant de fortes valeurs de diélectrique tels que le dioxyde d'hafnium (HfO_2) en remplacement du dioxyde de silicium (SiO_2) utilisé auparavant. Pour maintenir une faible valeur de tension électrique de seuil du basculement des bits, la composition du matériau métallique dut également être modifiée. Le nitrure de titane (TiN) apparut être le matériau le plus approprié pour remplir ce rôle (figure 2).

Une approche empirique consistant à un recuit sous atmosphère d'oxygène de la surface de TiN fut nécessaire pour obtenir les bonnes conditions de fonctionnement du transistor CMOS. L'interprétation expérimentale de ce traitement de fabrication était qu'une partie de l'oxygène pénétrait

dans la couche de TiN. Cependant, la vérification par le calcul de cette hypothèse révéla qu'elle était erronée (figure 2a et c) : l'oxygène n'a aucun effet sur le niveau de Fermi du métal. Une autre hypothèse émergea alors des calculs : c'était la présence d'azote à l'interface entre HfO₂ et TiN qui, à elle seule, pouvait expliquer les résultats expérimentaux constatés (figure 2b et d) [7]. Clairement, une telle information et connaissance est particulièrement critique dans l'élaboration et la fabrication de technologie de transistor économe en énergie.

Augmentation de la durée de vie des accumulateurs lithium-ion

Les accumulateurs lithium-ion sont de nos jours utilisés dans tous les appareils électriques autonomes de petites tailles, mais également dans les véhicules hybrides et électriques, les navires, les satellites, en aéronautique, entre autres. Le changement de volume dans les matériaux actifs des accumulateurs lithium-ion lors de cycles de charge et décharge électriques est l'une des causes majeures de leur dégradation et vieillissement prématurés. Tandis que des matériaux ne présentant aucune déformation existent pour l'anode de la batterie, il n'y avait jusque récemment aucun matériau avec les mêmes caractéristiques pour la cathode. L'utilisation des outils de la chimie quantique a permis d'identifier des matériaux de composition LiMn_xCr_yMg_zO₄ qui présentaient les propriétés adéquates (voir tableau I).

Par la suite, ces composés purent être synthétisés expérimentalement et complètement caractérisés et ont été brevetés [8]. Ils présentent les propriétés parfaitement appropriées pour jouer le rôle de cathode dans les batteries au lithium.

Propriétés de la cellulose

Récemment, l'émergence de nouveaux nanomatériaux à base de cellulose a stimulé une recherche scientifique très active [9-10]. Les propriétés de ces nanomatériaux dépendent très fortement du cristal de cellulose initial à partir duquel ils sont obtenus, en particulier de ses propriétés mécaniques et thermochimiques et de leurs fluctuations en fonction de la température. Dri et coll. ont récemment analysé dans quelle mesure les méthodes *ab initio* peuvent compléter, voire se substituer aux données expérimentales sur une structure de cellulose de référence [11] (figure 3).

Globalement, toutes les propriétés calculées étaient en très bon accord avec les valeurs expérimentales, avec une erreur de seulement 7 % pour les plus hautes températures considérées. Ce dernier exemple illustre que les méthodes *ab initio* ne sont pas, bien entendu, restreintes à une classe

Tableau I - Données obtenues par le calcul de l'évolution du changement de volume en fonction de la teneur en lithium dans différents oxydes de métaux de transition de structures de type du cristal de spinelle [8].

Composition	Volume de la maille (Å ³)		
	x = 0,0	x = 0,5	x = 1,0
Li _x Ni _{0,5} Mn _{1,5} O ₄	489	501	514
Li _x Mn _{0,59} Cr _{1,21} Mg _{0,2} O ₄	514	518	523
Li _x Mn _{1,1} Cr _{0,5} Mg _{0,4} O ₄	524	521	524
Li _x Mn _{0,14} Cr _{1,43} Mg _{0,43} O ₄	530	530	530

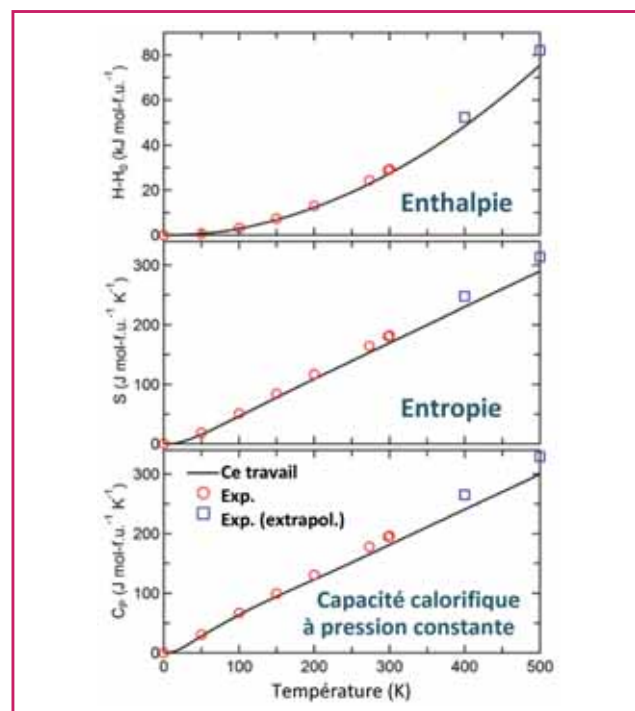


Figure 3 - Propriétés thermochimiques calculées et expérimentales de la cellulose I_β en fonction de la température (© IOP Publishing) [10].

de matériaux, mais sont utilisables avec le même succès sur des matériaux organiques ou de la biomasse, ou tous mélanges de matériaux organiques, inorganiques et métalliques.

Tendances et perspectives

La chimie théorique a progressé de manière ininterrompue durant les dernières décennies. Les quelques exemples décrits ici ne constituent qu'une fraction des calculs réalisés dans le domaine : on peut estimer de manière réaliste que plusieurs millions de calculs DFT sont effectués chaque année maintenant, ce qui va engranger un volume de données jamais atteint précédemment. De plus, des initiatives telles que la « Materials Genome Initiative » aux États-Unis ont stimulé l'élaboration de campagnes de calculs sur des centaines de milliers de structures et soutenu de nombreuses recherches innovantes dans les milieux académiques partout dans le monde. De telles quantités d'informations vont inmanquablement conduire à de nouvelles perspectives sur notre compréhension des matériaux.

Cependant, bien que ce volume de données soit d'une grande valeur, il ne faut pas perdre de vue les obstacles propres à la chimie théorique, à savoir : les aspects multi-physiques et multi-échelles, le caractère inhérent hors équilibre de la matière, et la précision des calculs *ab initio*. Considérons plus en détail ces trois points puisqu'ils fournissent une très bonne base pour décrire les perspectives de développements nécessaires dans ce domaine.

Dans la plupart des cas, l'ingénierie des matériaux fait face à des problèmes multi-échelles et multi-physiques. Bien que l'on puisse imaginer une décomposition de ce problème en sous-ensembles pouvant être décrits par telle approche ou telle autre, l'immensité des combinaisons possibles et le fait que les échelles de temps de différents phénomènes physiques importants s'échelonnent sur plusieurs ordres de

Materials Design est une société internationale (Materials Design Inc. aux États-Unis, Materials Design SARL en France, avec des partenaires au Japon, Corée, Chine, Inde, Taiwan et Inde). Créatrice du logiciel Medea[®], elle commercialise également des services et études et des équipements informatiques. Elle est un leader de la simulation des matériaux à l'échelle atomique. Ses solutions couvrent les besoins des utilisateurs dans des groupes industriels et académiques dans des domaines tels que la chimie et pétrochimie, l'électronique, l'énergie et les transports terrestres, aériens et spatiaux.

• www.materialsdesign.com

grandeur rendent une résolution directe suivant ce type d'approche particulièrement ardue. Pour résoudre de tels problèmes, des approches méthodologiques basculant de manière cohérente d'un niveau d'approximation vers un autre sont encore à développer.

Le caractère hors équilibre de la matière est un autre défi fondamental majeur en modélisation : ceci requiert de prendre en compte explicitement l'historique du traitement du matériau. Pour le moment, cet aspect est traité par une approche statistique afin de définir au mieux des probabilités et marges d'erreurs sur les propriétés et structures des matériaux.

Finalement, il reste la question de la précision des méthodes *ab initio* : nous avons vu qu'elles sont basées sur une approximation de l'équation de Schrödinger, à partir de laquelle des approches différentes ont été développées pour atteindre la solution exacte. Ceci n'est pas le cas pour le formalisme de la DFT, et les limites de la DFT sont assez bien établies. Du point de vue pragmatique de l'ingénierie, une méthode n'a pas à être parfaite ; elle doit par contre être parfaitement identifiée et contrôlée dans les limites qui lui sont propres. Ceci est essentiellement le cas pour les outils de la chimie théorique.

L'apport des outils de la chimie théorique dans l'accompagnement de la recherche et de l'innovation en vue de la transition énergétique est rendu possible et ne peut que s'accroître compte tenu des progrès réalisés en théorie fondamentale et en informatique, aussi bien logiciel que matériel.

Cet article est dédié à la mémoire de Walter Kohn (9 mars 1923-19 avril 2016), prix Nobel de chimie en 1998.

Références

- [1] MacKay D.J.C., *Sustainable Energy – Without the Hot Air*, UIT Cambridge, 2009.
- [2] *Catalysis by Transition Metal Sulphide – From Molecular Theory to Industrial Application*, H. Toulhoat, P. Raybaud (eds), Éditions Technip, 2013.
- [3] Harb M., Sautet P., Raybaud P., Origin of the enhanced visible-light absorption in N-doped bulk anatase TiO₂ from first-principles calculations, *J. Phys. Chem. C*, **2011**, 115, p. 19394.
- [4] Asahi R. et al., Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides, *Science*, **2011**, 293, p. 269.
- [5] Morikawa T., Asahi R., Ohwaki T., Taga Y., *Photocatalytic Material and Photocatalytic Article*, Brevet US N° 6.794.065, 2004.
- [6] www.forbes.com/sites/jimhandy/2014/05/26/how-many-transistors-have-ever-shipped/#4d8593b312b5
- [7] Hinkle C.L. et al., Interfacial oxygen and nitrogen induced dipole formation and vacancy passivation for increased effective work functions in TiN/HfO₂ gate stacks, *Appl. Phys. Lett.*, **2010**, 96, p. 103502.
- [8] Rosciano F. et al., *Reduced Strain Cathode Materials for Solid State Lithium Ion Batteries*, Brevet WO2013EP60881 20130527, 2014.
- [9] Moon R.J. et al., Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites, *Chem. Soc. Rev.*, **2011**, 40, p. 3941.
- [10] Samir M.A.S.A., Alloin F., Dufresne A., Review of recent research into cellulosic whiskers, their properties and their application in nanocomposite field, *Biomacromol.*, **2005**, 6, p. 612.
- [11] Dri F.L. et al., Anisotropy and temperature dependence of structural, thermodynamic, and elastic properties of crystalline cellulose I β : a first-principles investigation, *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.*, **2014**, 22, p. 085012.



X. Rozanska

Xavier Rozanska (auteur correspondant) est chercheur et responsable marketing catalyse & chimie, **Mikael Christensen, Walter Wolf et Volker Eyert** sont chercheurs, **Alexander Mavromaras**, responsable des ventes, et **Benoit Leblanc**, ingénieur logiciel, Materials Design SARL, France*.



E. Wimmer

Erich Wimmer (auteur correspondant) est directeur scientifique, président du Conseil d'administration de Materials Design Inc**, et gérant de Materials Design Sarl*.

Clive Freeman est vice-président et **Paul Saxe**, directeur général, Materials Design Inc., États-Unis**.

* Materials Design SARL, 42 avenue Verdier, F-92120 Montrouge.

Courriels : xrozanska@materialsdesign.com, ewimmer@materialsdesign.com

** Materials Design Inc., 6 First National Place, PO Box 2000, Angel Fire, New Mexico, États-Unis.



Les batteries : évolution et vision

Alexis Grimaud et Jean-Marie Tarascon

Résumé

L'utilisation efficace et intensive des énergies renouvelables à faible empreinte CO₂ est largement limitée par leur intermittence, faisant de leur stockage un défi sociétal majeur. Pour cette raison, les systèmes de stockage électrochimiques vont jouer un rôle prépondérant. Bien que plus de 25 ans de développement aient permis un doublement de la densité d'énergie de la technologie des batteries Li-ion, et même si celle-ci est toujours la technologie la plus performante, force est de constater qu'elle ne pourra pas répondre à elle seule aux exigences liées au stockage des énergies renouvelables et au développement des véhicules électriques à forte autonomie. De nouvelles technologies alliant densité d'énergie accrue et stockage durable et fiable sont donc nécessaires, menant à des recherches toujours plus intensives que cet article se propose de couvrir de façon critique. Après un rappel des avancées importantes réalisées ces dernières années pour l'amélioration de la technologie Li-ion, une vision plus globale est donnée sur les recherches actuelles liées aux technologies en cours de développement telles que le Na-ion, le Li-S ou encore les batteries à flux circulant, ainsi que les technologies encore au stade des recherches fondamentales telles que les batteries à ions à valence multiple ou les batteries Li-O₂.

Mots-clés

Énergie, batteries, Li-ion, Na-ion.

Abstract

Batteries: evolution and vision

Nowadays, the development of renewable energies is largely limited by their storage, making electrochemical energy storage systems pivotal for the development of a clean and CO₂ free society. After more than 25 years of development, the leading technology of Li-ion batteries has made great progresses with an increase by a factor of two of its energy density. However, despite this successful development, this technology alone will not be able to ensure the large scale storage of renewable energies as well as the development of electrical cars. Intense and blooming research efforts are therefore devoted to finding alternative technologies to Li-ion batteries, and this article aims to give a critical overview of these new technologies. First the progresses made within the Li-ion batteries as well as the current research strategies developed are recalled. Then new technologies either at the development stage such as the Na-ion, the Li-S or the redox flow technologies or at the research stage such as Li-O₂ or multivalent metal-ion batteries are covered.

Keywords

Energy, batteries, Li-ion, Na-ion.

Les enjeux liés au stockage de l'énergie ont conduit durant cette dernière décennie à un foisonnement scientifique de la recherche, donnant naissance à de nouvelles technologies de batteries. Ainsi la recherche dans ce domaine, souvent caricaturée dans le passé comme avançant à la vitesse d'un glacier, se trouve aujourd'hui dynamisée par un marché gigantesque au service d'une noble cause, la protection de notre planète. À ce titre, on ne saurait mentionner l'annonce récente des batteries « Tesla Powerwall » et « Tesla Powerpack » par cet entrepreneur éclairé qu'est Elon Musk et dont la devise est de « révolutionner la gestion de l'énergie de demain par la production en masse ». La Gigafactory, dont il a confié la construction à Panasonic, produira en 2020 autant de batteries que toutes les usines rassemblées en produisent aujourd'hui. La société Faraday Future, un nouvel acteur dans le domaine, se positionne déjà en concurrence de Tesla. Quotidiennement, les journaux font état d'avancées où il est souvent difficile de distinguer réalité et effet d'annonce.

Qu'en est-il réellement de ces changements, quelle crédibilité peut-on leur accorder ? C'est ce à quoi nous allons tenter de répondre dans cet article qui décrira tout d'abord la technologie Li-ion, puis les technologies émergentes avant de se pencher sur les futures évolutions des batteries dans les approches systémiques de demain.

La technologie Li-ion

Parmi les technologies de batteries actuelles, celle à ions lithium est inéluctablement la plus performante. Son concept date des années 1980 et sa commercialisation de 1991, avec notamment la mise sur le marché par Sony Corp. de batteries LiCoO₂/C. Cette technologie repose sur l'insertion réversible des ions Li dans des structures hôtes servant d'électrodes positives et négatives qui sont immergées dans un électrolyte non aqueux contenant un solvant organique et un sel de lithium, pour assurer le transport des ions entre elles. Sa pénétration fulgurante du marché de l'électronique portable s'explique par une énergie délivrée supérieure

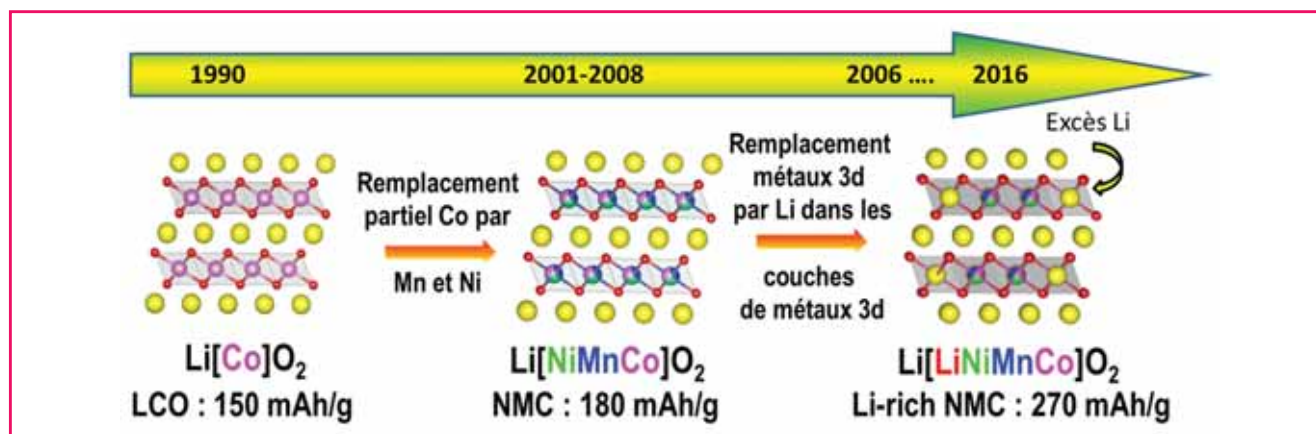


Figure 1 - Évolution des composés lamellaires au cours des deux dernières décennies, depuis LiCoO_2 en passant par les composés $\text{Li}(\text{NiMnCo})\text{O}_2$ NMC jusqu'aux composés $\text{Li}(\text{LiNiMnCo})\text{O}_2$ Li-rich NMC.

à 200 Wh/kg – soit trois à cinq fois plus que pour les batteries jusqu'alors étudiées comme le Ni-Cd ou Pb-acide –, tout en gardant une puissance élevée. Elle est de plus en constante évolution avec l'arrivée de nouveaux matériaux et concepts très prometteurs en vue d'augmenter son autonomie, qui dépend majoritairement de la capacité et du potentiel redox de l'électrode positive.

Deux grandes familles d'électrodes positives sont aujourd'hui étudiées. Il s'agit des oxydes de structure lamellaire LiMO_2 (M étant un métal de transition), et des composés polyanioniques formés d'octaèdres MO_6 connectés par des groupements dits polyanioniques XO_4 . La modularité du potentiel d'insertion de ces derniers via l'effet inductif du groupement polyanionique a mené à la découverte d'une myriade de nouvelles compositions à base de phosphates, sulfates, borates, silicates. Malgré leur caractère isolant, l'utilisation des composés polyanioniques a été rendue possible par l'élaboration de particules nanométriques enrobées d'une couche conductrice. La réduction en taille minimise la longueur de diffusion des ions Li^+ alors que l'enrobage assure une meilleure percolation électrique, les deux cumulés conférant à l'électrode une meilleure cinétique. C'est par ces avancées au niveau de la confection de matériaux que LiFePO_4 , dont la capacité peut atteindre 170 mAh/g à un potentiel de 3,45 V vs. $\text{Li}^+/\text{Li}^\circ$, est devenu l'un des composés les plus prisés pour le développement de batteries pour véhicules électriques. Les accumulateurs LiFePO_4/C , en dehors de leur aspect écoproductible dû à l'abondance des éléments chimiques utilisés ainsi qu'à des synthèses peu énergivores, présentent un avantage sécuritaire en raison de leur plage de fonctionnement en potentiel qui tombe dans le domaine de stabilité thermodynamique des électrolytes non aqueux. Cet avantage a cependant un prix en termes de densité d'énergie. Le potentiel peu élevé, la masse électrochimique inactive des polyanions ainsi que la faible densité gravimétrique des structures polyanioniques font que la densité d'énergie des batteries LiFePO_4/C est plus faible que celle des systèmes Li-ion basés sur les oxydes lamellaires. Il n'en demeure pas moins qu'ils restent des composés de choix pour un stockage durable et fiable de l'énergie.

Pour des applications nécessitant une forte densité d'énergie comme les véhicules électriques, les composés lamellaires sont maintenant privilégiés (figure 1). L'oxyde lamellaire LiCoO_2 , qui depuis plus de deux décennies est au cœur des batteries Li-ion, est constitué de feuillets d'octaèdres CoO_6 liés par les arêtes et entre lesquels le

lithium occupe une position octaédrique ; il a une capacité limitée par l'échange réversible de seulement 0,5 Li^+ (140 mAh/g au lieu de 275 mAh/g théorique pour 1 Li^+). De nombreuses substitutions chimiques ont été réalisées afin de stabiliser cet oxyde, jusqu'au développement dans les années 2000 des composés $\text{Li}(\text{Ni}_{1-y-z}\text{Co}_y\text{Al}_z)\text{O}_2$, dits NCA, et $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$, dits NMC, avec un remplacement partiel du cobalt par le nickel et le manganèse pour atteindre 180 mAh/g. Le développement de ces phases s'est ensuite poursuivi par la substitution partielle des métaux de transition par du lithium, menant à la formation de phases dites Li-rich NMC, dont la capacité peut atteindre jusqu'à 270 mAh/g.

Un des aspects les plus intrigants qui a tenu la communauté en haleine pendant plusieurs années provient de la capacité atteinte par les phases Li-rich NMC qui dépasse la capacité théorique calculée en se basant sur un phénomène d'oxydoréduction des métaux de transition (figure 2a), comme c'est le cas dans les autres composés d'insertion. Il a ainsi pu être démontré que cette capacité additionnelle s'explique par un phénomène d'oxydoréduction cationique couplé à un phénomène d'oxydation de l'oxygène du réseau, dit anionique [1-4]. Selon la composition chimique du composé lamellaire riche en lithium, ce phénomène d'oxydation anionique peut être irréversible avec le dégazage à haut potentiel d'oxygène entraînant une perte de capacité lors du cyclage, ou bien réversible avec la formation d'espèce $(\text{O}_2)^{\cdot-}$ dans le cœur du matériau (figure 2b) [2], conduisant ainsi à des capacités exacerbées. Comme souvent, cette avancée scientifique n'est pas exempte de contrepartie puisque ces matériaux d'électrodes riches en Li souffrent d'une forte migration cationique au cours du cyclage (figure 2c), entraînant une chute graduelle du potentiel redox du matériau [5]. Il n'en demeure pas moins que la mise au jour de cette nouvelle activité anionique au sein d'un oxyde ouvre un océan d'opportunités pour la conception de meilleures électrodes pour accumulateurs à densité d'énergie exacerbée qui pourraient booster de plus de 30 % l'autonomie des systèmes actuels si l'on réussit à maîtriser les problèmes d'oxydation irréversible de l'oxygène et de chute de potentiel enregistrés lors du cyclage. Ce sont là les deux principaux verrous technologiques sur lesquels de nombreux laboratoires mondiaux se focalisent.

Bien que moins limitant que la capacité de l'électrode positive, un changement de chimie de l'électrode négative peut aussi apporter des améliorations sur l'autonomie des batteries. Dans ce contexte, on peut mentionner les

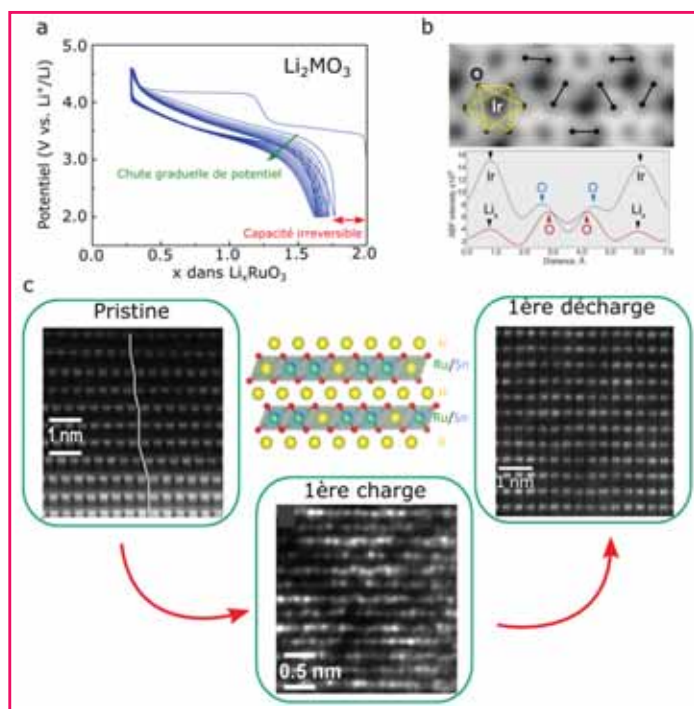


Figure 2 - a) Courbe potentiel/composition pour le composé Li_2RuO_3 montrant les phénomènes de perte de capacité ainsi que de chute graduelle de potentiel rencontrés pour les matériaux de type Li-rich NMC. b) Microscopie HAADF-STEM pour le composé Li_2IrO_3 montrant la formation d'espèces de type $(\text{O}_2)^{\bullet-}$ lors de la charge [6] et c) microscopie TEM pour le composé $\text{Li}_2\text{Ru}_{0.75}\text{Sn}_{0.25}\text{O}_3$ montrant la migration cationique dans les sites tétraédriques lors du cyclage.

nombreuses études visant à utiliser i) des matériaux formant des alliages avec le Li, comme le silicium ou l'étain, ii) les nanomatériaux dits de conversion tels que les fluorures ou oxydes de métaux de transition, voire encore des tentatives pour dompter l'électrode de Li. Le remplacement de l'électrode de carbone (370 mAh/g) par du silicium (3 800 mAh/g) est de loin la plus avancée et a déjà conduit à la commercialisation d'accumulateurs à électrodes de silicium (Panasonic), qui ont été rapidement abandonnés en raison d'une durée de vie limitée à laquelle s'ajoutent des problèmes complexes liés au changement de volume grandissime (300 %) des alliages lithiés lors du cyclage. La solution pour le futur, qui est d'ailleurs en cours d'expérimentation, sera d'utiliser des électrodes négatives composites (C/Si) à faible taux de silicium afin d'augmenter légèrement l'autonomie de l'accumulateur sans pour autant affecter ses autres performances.

Bien que les avancées décrites ci-dessus visant à améliorer l'autonomie des batteries à ions Li soient très prometteuses, force est de constater que la révolution actuelle dans le monde du Li-ion provient davantage de l'augmentation de leur production, et donc de l'abaissement de leurs coûts, ainsi que de la démocratisation des systèmes individuels. C'est par exemple en jouant sur i) l'effet de volume, ii) l'intégration de nouvelles variantes de la technologie, et iii) la possibilité de donner une seconde vie aux batteries qu'Elon Musk compte diviser par 3 le prix du kWh stocké d'ici 2020, en l'amenant de 500 €/kWh actuellement à 150 €/kWh. Il n'en demeure pas moins que les premiers produits que cette usine mettra sur le marché seront basés sur la chaîne électrochimique $\text{Li}(\text{Ni}_{1-y-z}\text{Co}_y\text{Al}_z)\text{O}_2/\text{C}$, vieille de plus de dix ans.

La technologie Li-ion a cependant ses limites. Les exigences d'une autonomie de 500 km pour le véhicule électrique, contre 200 km à ce jour, et d'un stockage de masse

peu coûteux et sans maintenance pour les énergies renouvelables, le tout dans le cadre d'un développement durable, changent le panorama du stockage de l'énergie. De fait, aucune technologie existante ne peut répondre à elle seule à la demande, et loin s'en faut. Cette situation, généralement propice à la diversification, est à l'origine de la recherche prolifique de nouveaux accumulateurs allant au-delà du Li-ion. Aussi, de nombreuses technologies dites émergentes sont actuellement à l'étude.

Technologies émergentes et futures évolutions des batteries

Parmi les technologies émergentes, la technologie Na-ion suscite aujourd'hui, de par l'abondance du sodium qui est mille fois supérieure à celle du lithium, beaucoup d'enthousiasme alors qu'elle avait été délaissée en raison du succès rapide du Li-ion. Elle est basée sur une chimie d'insertion analogue au Li-ion, à quelques différences près. En raison de la faible quantité de Na^+ pouvant être insérée de façon chimique dans le graphite (NaC_{64}), les chercheurs ont eu recours à l'utilisation de carbones désordonnés de type carbones durs obtenus par pyrolyse. Des capacités réversibles proches de 320 mAh/g à 0,3 V vs. Na^+/Na ont ainsi pu être obtenues et les recherches actuelles visent à augmenter ces capacités via le choix avisé de précurseurs carbonés et des paramètres de pyrolyse. Concernant l'électrode positive, le scénario est un peu plus complexe que pour les batteries Li-ion pour lesquelles les composés lamellaires sont actuellement privilégiés. Ce rapport semble s'inverser pour les batteries Na-ion. C'est ainsi qu'un des matériaux largement étudié est le fluorophosphate de vanadium, de formule $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ (NVPF), qui délivre une capacité réversible de 120 mAh/g tout en présentant une tenue en cyclage et une performance en puissance excellentes (figure 3). Enfin, les électrolytes reposent comme pour le Li-ion sur l'utilisation de sels de sodium NaPF_6 et de solvants organiques constitués de carbonates cycliques et acycliques. Cependant, en raison de la plus faible acidité de Lewis du Na par rapport au Li et de la solubilité différente des sels de lithium, d'autres formulations d'électrolytes nécessitant l'emploi d'additifs ont dû être confectionnées, et ce afin d'obtenir une interface électrode/électrolyte stable en cyclage.

Nul doute que des améliorations restent à faire pour optimiser cette technologie. Il n'en demeure pas moins qu'en s'appuyant sur une chimie similaire au Li-ion et en profitant

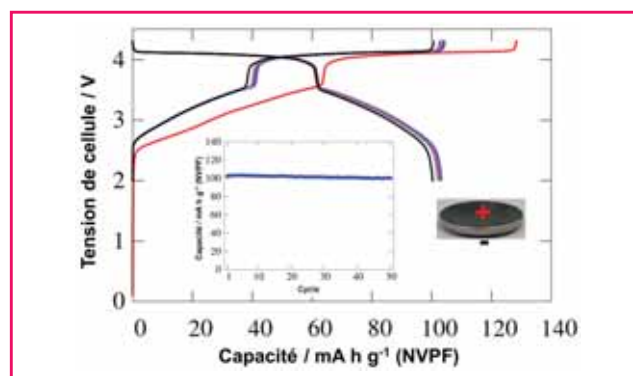


Figure 3 - Courbes potentiel/capacité pour une cellule complète $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ (NVPF)/carbone dur, ainsi que l'évolution de la capacité et de l'efficacité coulombique de la même cellule complète au cours du cyclage. Résultats obtenus dans la task force CEA-RS2E.

Tableau I - Comparaison des capacités théoriques et des potentiels pour les différents types de batteries métal-ion envisagées.

Cation	Masse par électron (g)	Capacité théorique ACoO ₂ (mAh/g)	E vs. Li ⁺ /Li (V)
Li ⁺	6,94	274 (LiCoO ₂)	0
Na ⁺	22,99	235 (NaCoO ₂)	0,331
Mg ²⁺	12,15	260 (Mg _{1/2} CoO ₂)	0,689
Ca ²⁺	20,04	214 (Ca _{1/2} CoO ₂)	0,172
Al ³⁺	8,99	268 (Al _{1/3} CoO ₂)	1,369

de l'expérience de celle-ci, la technologie Na-ion jouit d'un développement rapide. À titre d'exemple, trois ans seulement ont été nécessaires au binôme français CEA-RS2E (Réseau sur le stockage électrochimique de l'énergie, réseau du CNRS) pour réaliser les premiers prototypes 18650 [7] de 90 Wh/kg (contre 110 Wh/kg pour les premiers prototypes Li-ion) ayant des performances en cyclage (> 4 000 cycles) et en puissance qui se comparent favorablement à la technologie Li-ion, et cela pour un coût moindre. Ne pouvant dépasser la densité d'énergie du Li-ion pour des raisons intrinsèques (poids du Na et plus bas potentiel), elle devrait cependant suivre la même progression. De nombreuses sociétés (Faradion, Sumitomo et bien d'autres) se sont lancées dans le développement de cette technologie qui devrait voir le jour dans les prochains cinq à dix ans. Sur la base de son coût, l'application la plus vraisemblable pourrait être le réseau, avec à terme le remplacement de la technologie de référence Na-S dont le rendement énergétique n'est que de 60 à 70 %, alors qu'il est > 95 % pour Na-ion.

Une des possibilités envisagées pour augmenter la capacité gravimétrique des batteries à ions est de remplacer le Li⁺ monovalent par un cation divalent (Mg²⁺ ou Ca²⁺) ou trivalent (Al³⁺) afin d'augmenter la quantité de charges échangées de un à deux, voire trois électrons (voir *tableau I*). Cette idée élégante reste cependant à concrétiser. Un effort conséquent est actuellement consenti sur les batteries Mg²⁺, avec la création de start-up comme PELLION ou l'implication d'un grand groupe tel Toyota. Bien que des alliages à base de magnésium soient envisageables comme électrodes négatives (Mg₃Bi, MgIn etc.) et que l'insertion réversible dans des matériaux de type chalcogénures (phase de Chevrel Mg_xMo₆S₈) ait été démontrée, le principal verrou pour le développement de cette technologie reste la formulation d'un électrolyte stable ainsi que d'un matériau d'insertion viable comme électrode positive. Concernant l'électrolyte, il est clair que les électrolytes classiquement utilisés pour les technologies Li-ion et Na-ion ne sont pas envisageables ici. Ceci s'explique par la formation d'une couche de passivation instantanée à la surface du magnésium métallique lorsque plongée dans des électrolytes à base de carbonates. Pour contrecarrer cela, des sels de magnésium de type réactifs de Grignard tels que Mg(AlCl₂BuEt)₂ dissous dans un solvant tétrahydrofurane (THF) sont actuellement utilisés. Outre son extrême sensibilité à l'air rendant son utilisation dangereuse, ce type d'électrolyte présente une fenêtre électrochimique extrêmement réduite, limitant ainsi le développement de matériaux d'insertion à haut potentiel comme électrode positive. De nombreuses années de recherche sont encore nécessaires avant d'envisager la viabilité réelle d'une telle technologie. Malgré la démonstration récente d'un électrolyte à base de calcium, le même souci se posera pour les batteries Ca-ion [8]. Plus réconfortants sont les travaux récents dédiés à la technologie Al-ion avec la démonstration

récente de l'intercalation réversible et très rapide de AlCl₄⁻ dans une électrode de graphite [9]. Même si les capacités restent limitées, de l'ordre de 70 mAh/g, ceci marque sans doute une étape importante pour le développement de cette technologie.

Dans le contexte du développement durable, la technologie Li-S, dont les premières études datent des années 1960, connaît un regain d'intérêt de par l'abondance du soufre mais aussi par sa grande capacité théorique (1 675 mAh/g) et sa densité d'énergie théorique (2 500 kW/kg) (*figure 4b*). De tels systèmes ne virent jamais le jour en raison de la solubilité des polysulfures formés lors du cyclage, qui entraîne une forte perte de capacité. Pour pallier ce dysfonctionnement, les recherches se concentrent sur le confinement des espèces polysulfures [12] au sein d'électrodes supports (carbones ou oxydes) via des interactions soit physiques, soit chimiques. L'élaboration de composites C/S préparés par imprégnation à chaud du soufre dans des carbones mésoporeux s'est avérée à la longue peu efficace en raison du largage progressif des polysulfures dû au caractère non polaire du carbone. En revanche, la voie consistant en l'utilisation d'oxydes conducteurs, tel Ti₄O₇, capables de piéger les polysulfures s'est soldée par un succès. Pour la première fois, des capacités de l'ordre de 1 000 mAh/g stables sur plusieurs milliers de cycles (perte inférieure à 0,01 % par cycle) ont pu être obtenues sur des électrodes chargées en soufre à 70 %. Bien que travaillant en excès d'électrolyte, ces progrès récents laissent envisager que la technologie Li-S puisse rapidement devenir une réalité. On notera que la start-up Sion Power développe déjà des prototypes de ~ 350 Wh/kg et que d'autres telles Polyplus, OXIS Energy ou encore NOHMs sont en pleine phase de développement. À cela s'ajoute l'implication de grandes entreprises comme BASF qui envisage une commercialisation en 2020. Il s'agit là d'un optimisme un peu aveugle pour un système dont la problématique de l'électrode de lithium n'a toujours pas été résolue.

Une situation diamétralement opposée semble se profiler pour les batteries Li-O₂ (*figure 4c*). L'engouement initial qu'a suscité cette technologie en raison de son énergie théorique presque dix fois supérieure à celle du Li-ion (3 450 Wh/kg de Li₂O₂), est en train de s'estomper, comme les financements l'accompagnant. Les raisons en sont nombreuses. Il y a tout d'abord les calculs théoriques trop optimistes, basés uniquement sur la réaction de formation de Li₂O₂ à l'électrode positive, qui doivent être revus à la baisse par un facteur 5 si l'on tient compte de l'intégration de la cellule dans un système plus complexe de gestion des gaz avec la nécessité soit de les stocker, soit de les filtrer [13]. Mais plus important encore sont les différentes difficultés inhérentes à la chimie de ce type de batteries. Les électrolytes organiques de type carbonates utilisés pour les batteries Li-ion sont ici instables vis-à-vis de l'attaque nucléophile du radical superoxyde formé lors de la réduction de l'oxygène en décharge [14]. De même,

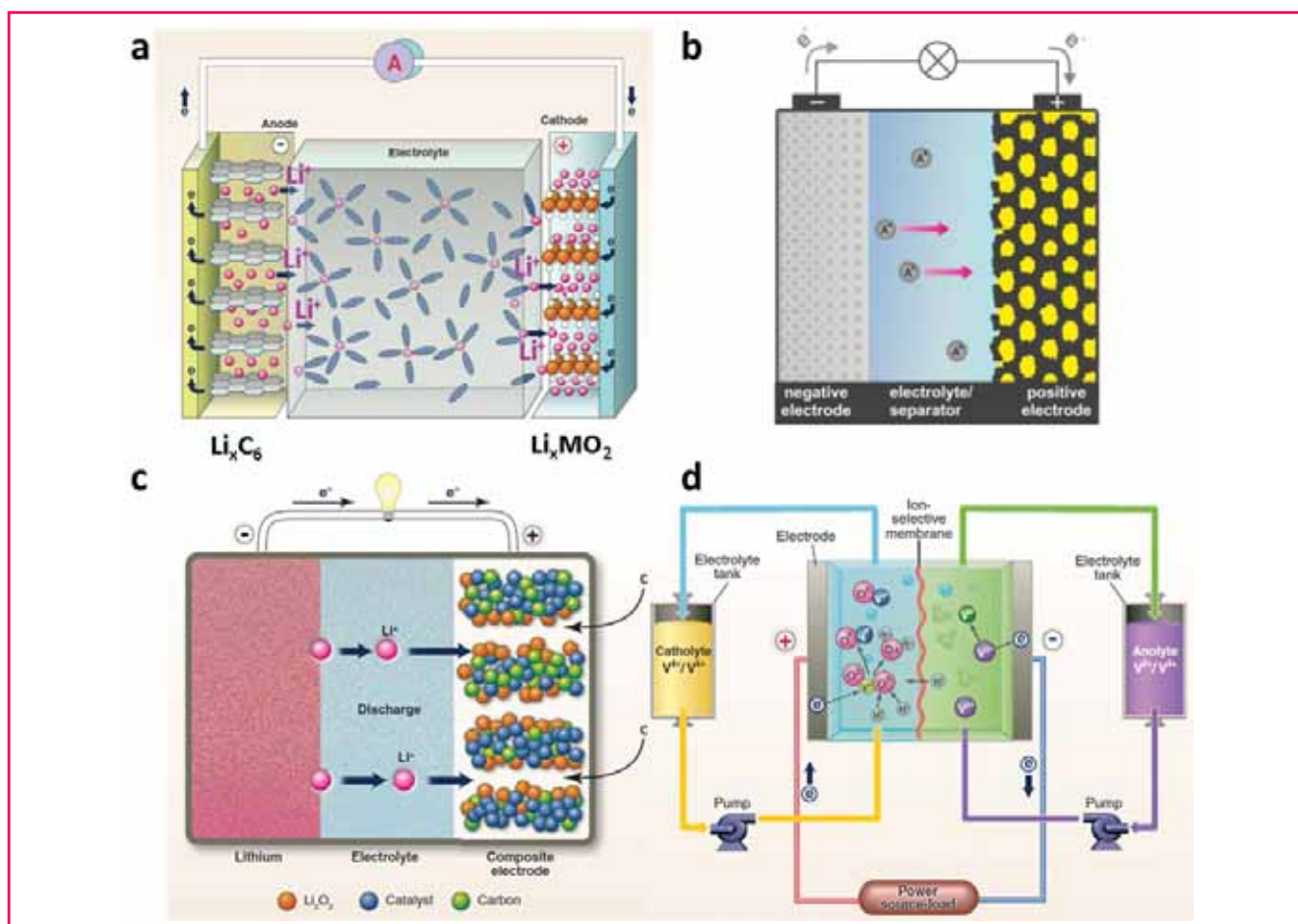


Figure 4 - Schéma de principe pour a) une batterie métal-ion, b) une batterie Li-S, c) une batterie Li-O₂, et d) le système vanadium flow. Schémas d'après [9-11].

le carbone utilisé jusque là comme électrode se corrode aux hauts potentiels nécessaires à l'oxydation de Li_2O_2 . Il en résulte de nombreuses réactions parasites et néfastes à l'efficacité énergétique du système. Pour lever ces verrous technologiques, les pistes poursuivies ont une fois de plus recours à la chimie, avec entre autres i) le développement de nouveaux électrolytes organiques à hauts nombres donneurs, ii) l'utilisation de couples redox en solution permettant d'abaisser le potentiel d'oxydation de Li_2O_2 , voire iii) le remplacement du carbone par des carbures ou des oxydes de métaux de transition. Grâce à tous ces efforts, plusieurs dizaines de cycles peuvent être obtenus mais en limitant drastiquement la profondeur de décharge à 10-30 % de la capacité maximale. Ces résultats démontrent clairement la nécessité d'un retour aux idées et expériences simples et fondamentales afin de comprendre les phénomènes d'oxydoréduction de l'oxygène en milieu organique. La solution viendra peut-être par un changement de paradigme et l'utilisation d'électrolytes de type sels fondus [15] ou d'électrolytes solides en lieu et place des électrolytes organiques utilisés actuellement. Il n'en demeure pas moins que la technologie Li-air qui rassemble dans un même système nos deux échecs vis-à-vis de l'électrochimie, à savoir notre incapacité à maîtriser une électrode de Li et celle à contrôler l'électrode à oxygène (problème identique à celui rencontré pour les piles à combustible), est très loin de son état de maturation. Elle sera vraisemblablement devancée par des technologies métal-air moins médiatiques, telle Zn-air, si l'on s'en réfère à des développements récents de la compagnie EDF.

Pour terminer, on s'écartera des systèmes de batteries non aqueuses pour évoquer des systèmes à flux circulant (« redox flow »), qui depuis les premiers développements par la NASA dans les années 1970, suscitent encore un vif intérêt pour le stockage électrochimique de masse. À mi-chemin entre batteries et piles à combustible, cette technologie exploite les processus redox d'espèces en solutions aqueuses qui sont stockées dans des réservoirs et qui circulent dans une cellule électrochimique lors de la décharge ou la charge (figure 4d). Son avantage réside dans le fait que la densité d'énergie et la densité de puissance sont découplées, pouvant être ainsi modulées au besoin par changement de la taille des réservoirs ou des électrodes, respectivement. Deux grandes technologies en milieux aqueux sont actuellement à l'étude. Il s'agit de la technologie vanadium flow, qui se base sur les couples redox $\text{V}^{5+}/\text{V}^{4+}$ et $\text{V}^{3+}/\text{V}^{2+}$, et de la technologie Zn-Br₂. De nombreux démonstrateurs de plusieurs MW sont actuellement installés à travers le monde et des projets à grande échelle sont soutenus à la fois par les industriels mais aussi par des agences publiques nationales. Il n'en demeure pas moins que cette technologie n'arrive pas à décoller en raison de i) son faible coût affiché mais jamais réalisé jusque là, et ii) sa très faible densité d'énergie (20-30 kWh/kg) due à son faible potentiel de fonctionnement inhérent au milieu aqueux, à la faible solubilité des espèces redox et la machinerie associée (pompes/réservoirs). Pour répondre à ce défi, un groupe du MIT a proposé le développement d'une technologie redox flow à ions Li ayant des densités d'énergie de 80-90 Wh/kg et qui repose sur l'utilisation d'encre conductrices fluides

composées d'électrolytes et de matériaux actifs à hautes concentrations molaires (24 M). Bien qu'élégante, cette approche qui utilise de larges quantités d'électrolytes organiques coûteux n'est pas économique et va à l'encontre de l'intérêt principal des batteries redox flow qui ne peuvent être viables que dans leur version aqueuse utilisant des encres inorganiques, voire organiques. Pour cela, faudrait-il augmenter la fenêtre de potentiel des électrolytes aqueux ? L'espoir renaît avec de récents travaux des professeurs Wang et Xu *et coll.* publiés dans *Science* et qui démontrent la confection d'électrolytes aqueux fortement concentrés en sels pouvant fonctionner à 2 voire 3 V au lieu de 1,2 V [16]. Espérons que l'espoir durera.

Pour conclure

On retiendra que cette dernière décennie a été marquée par des recherches foisonnantes et passionnantes sur le stockage électrochimique. La recherche a ainsi pu bénéficier d'innovations spectaculaires tant au niveau des matériaux que des concepts ayant conduit à l'amélioration de la technologie Li-ion et à l'émergence de nouvelles technologies attractives. Cependant, leur temps de maturation reste encore très incertain. À la lumière des évolutions décrites ci-dessus, la suprématie du lithium perdurera encore pour plusieurs décennies et cette technologie continuera à s'approprier le marché du véhicule électrique. Pour ce qui est des applications réseau, notamment dans le cas d'un stockage centralisé, la technologie Na-ion devrait s'implanter aux dépens de la technologie Na/S et en attendant du développement d'un système aqueux fiable et peu coûteux, que ce soit Na-ion, redox flow, voire métal-air. Dans le cas d'un stockage décentralisé, la technologie Li-ion pourrait avoir sa carte à jouer, avec notamment la réalisation d'unités de quelques MW transportables, comme expérimenté actuellement aux États-Unis.

En dehors des avancées technologiques et de la réduction conséquente du coût du kWh stocké, on ne peut rester insensible aux progrès effectués dans le suivi des batteries lors de leur utilisation. Le suivi des batteries pour véhicules électriques s'effectue actuellement *via* un réseau GPS qui enregistre l'évolution de la plupart des paramètres clés (potentiel, impédance, état de charge et de santé, énergie cumulée délivrée...), générant une masse de données riche d'informations sur chaque batterie – son carnet médical en quelque sorte. L'analyse intelligente de ce « big data » permettra non seulement d'identifier des modes de défaillance des systèmes actuels, et donc de les améliorer, mais aussi de donner à la plupart d'entre elles une seconde vie. Ces nouvelles pratiques démontrent à l'ensemble de la communauté scientifique que dans le futur, les solutions se trouveront dans une approche systémique relevant de partenariats et d'une interdisciplinarité forte englobant des acteurs de la chimie du solide et de la chimie organique, de la science des matériaux, de l'électrochimie et du traitement/analyse des données. Ce n'est qu'à cette condition que nous pouvons espérer faire du stockage de l'énergie un succès dans la transition énergétique.

Références

- [1] Sathiya M., Rousse G., Ramesha K., Laiss C.P., Vezin H., Sougrati M.T., Doublet M.-L., Foix D., Gonbeau D., Walker W., Prakash A.S., Ben Hassine M., Dupont L., Tarascon J.-M., Reversible anionic redox chemistry in high-capacity layered-oxide electrodes, *Nat. Mater.*, **2013**, 12, p. 827.
- [2] Saubanère M., McCalla E., Tarascon J.-M., Doublet M.-L., The intriguing question of anionic redox in high-energy density cathodes for Li-ion batteries, *Energy Environ. Sci.*, **2016**, 9, p. 984.
- [3] Koga H., Croguennec L., Ménétrier M., Manassiez P., Weill S., Delmas C., Belin S., Operando X-ray absorption study of the redox processes involved upon cycling of the Li-rich layered oxide $\text{Li}_{1.20}\text{Mn}_{0.54}\text{Co}_{0.13}\text{Ni}_{0.13}\text{O}_2$ in Li-ion batteries, *J. Phys. Chem. C*, **2014**, 118, p. 5700.
- [4] Grimaud A., Hong W.T., Shao-Horn Y., Tarascon J.-M., Anionic redox processes for electrochemical devices, *Nat. Mater.*, **2016**, 15(2), p. 121.
- [5] Sathiya M., Abakumov A.M., Foix D., Rousse G., Ramesha K., Saubanère M., Doublet M.-L., Vezin H., Laiss C.P., Prakash A.S., Gonbeau D., VanTendeloo G., Tarascon J.-M., Origin of voltage decay in high-capacity layered oxide electrodes, *Nat. Mater.*, **2015**, 14(2), p. 230.
- [6] McCalla E., Abakumov A.A., Saubanère M., Foix D., Berg E.J., Rousse G., Gonbeau D., Novák P., van Tendeloo G., Dominko R., Tarascon J.-M., Visualization and impact of O-O peroxo-like dimers in high capacity layered oxides for Li-ion batteries, *Science*, **2015**, 350, p. 1516.
- [7] www2.cnrs.fr/presse/communique/4325.htm
- [8] Ponrouch A., Frontera C., Bardé F., Palacin M.R., Towards a calcium-based rechargeable battery, *Nat. Mater.*, **2016**, 15(2), p. 169.
- [9] Lin M.-C., Gong M., Lu B., Wu Y., Wang D.-Y., Guan M., Angell M., Chen C., Yang J., Hwang B.-J., Dai H., An ultrafast rechargeable aluminium-ion battery, *Nature*, **2015**, 520, p. 324.
- [10] Dunn B., Kamath H., Tarascon J.-M., Electrical energy storage for the grid: a battery of choices, *Science*, **2011**, 334, p. 928.
- [11] Adelhelm P., Hartmann P., Bender C.L., Busche M., Eufinger C., Janek J., From lithium to sodium: cell chemistry of room temperature sodium-air and sodium-sulfur batteries, *Beilstein J. Nanotechnol.*, **2015**, 6, p. 1016.
- [12] Pang Q., Liang X., Kwok C.Y., Nazar L.F., Review - The importance of chemical interactions between sulfur host materials and lithium polysulfides for advanced lithium-sulfur batteries, *J. Electrochem. Soc.*, **2015**, 162(14), p. A2567.
- [13] Gallagher K.G., Goebel S., Greszler T., Mathias M., Oelerich W., Eroglu D., Srinivasan V., Quantifying the promise of lithium-air batteries for electric vehicles, *Energy Environ. Sci.*, **2014**, 7(5), p. 1555.
- [14] McCloskey B.D., Bethune D.S., Shelby R.M., Girishkumar G., Luntz A.C., Solvents' critical role in nonaqueous lithium-oxygen battery electrochemistry, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2011**, 2, p. 1161.
- [15] Giordani V., Tozier D., Tan H., Burke C.M., Gallant B.M., Uddin J., Greer J.R., McCloskey B.D., Chase G.V., Addison D., A molten salt lithium-oxygen battery, *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, 138, p. 2658.
- [16] Suo L., Borodin O., Gao T., Olguin M., Ho J., Fan X., Luo C., Wang C., Xu K., Water-in-salt[†] electrolyte enables high-voltage aqueous lithium-ion chemistries, *Science*, **2015**, 350, p. 938.



A. Grimaud

Alexis Grimaud

est chargé de recherche CNRS au Collège de France¹⁻².

Jean-Marie Tarascon

est professeur au Collège de France, titulaire de la Chaire Chimie du Solide et Énergie, et directeur du Réseau sur le Stockage Electrochimique de l'Énergie (RS2E)¹⁻⁴. Il est membre de l'Académie des sciences.



J.-M. Tarascon

- [1] Chimie du Solide et de l'Énergie, UMR 8260, Collège de France, F-75231 Paris Cedex 05.
Courriels : alexis.grimaud@college-de-france.fr ; jean-marie.tarascon@college-de-france.fr
- [2] Réseau sur le Stockage Electrochimique de l'Énergie (RS2E), FR CNRS 3459, F-80039 Amiens Cedex.
- [3] ALISTORE-European Research Institute, FR CNRS 3104, F-80039 Amiens.
- [4] Sorbonne Universités – UPMC Université Paris 6, F-75005 Paris.

Apports et limitations de la stratégie du greffage pour le stockage de l'électricité

L'union complexe d'une molécule et d'un carbone

Corentin Benoit, Daniel Bélanger et Charles Cougnon

Résumé Depuis plus de deux décennies, les dispositifs de stockage électrochimiques de l'électricité ont entamé leur révolution organique. Pseudo-supercondensateurs, supercondensateurs redox et dispositifs hybrides « tout organiques » ont déjà conquis les communautés scientifique et industrielle, même si des efforts importants restent à faire pour améliorer leurs performances et leur stabilité afin de pourvoir les intégrer de manière permanente à des structures de longue durée de vie (aéronautique, automobile, bâtiment, etc.). Une stratégie récente consiste à greffer de petites molécules électroactives à la surface de carbones activés. L'assemblage de ces éléments génériques hautement modulables conduit à un très grand nombre de combinaisons possibles et des règles doivent être respectées pour que le greffage soit bénéfique. Cet article présente les apports et les limitations de la stratégie du greffage et se conclut sur une alternative originale au greffage des molécules sur le carbone.

Mots-clés Supercondensateurs, dispositifs hybrides, stockage de l'énergie, liant redox.

Abstract **Contributions and limitations of the chemical grafting for energy storage: the difficult marriage of molecules and carbons**

For over two decades, the electrochemical storage of electricity has embarked upon its organic revolution. Pseudo-supercapacitors, redox supercapacitors and fully organic hybrid systems have already won the scientific and industrial communities, although further efforts are needed regarding their energy density and stability in order to be integrated into structures having a long service life (aeronautic, automotive, building industry, etc.). A recent strategy consists in grafting fast redox-active small molecules to a porous carbon network. Assembling these generic modular elements to infinity yields a wide range of possible combinations and specific rules must be followed in order to ensure that this grafting is beneficial. This article presents the contributions and limitations of grafting and concludes with a novel alternative to the grafting on carbon.

Keywords Supercapacitors, hybrid systems, energy storage, redox binder.

L'intégration des énergies renouvelables comme sources d'énergies primaires pour la production d'électricité impose une bonne maîtrise des flux énergétiques afin de corriger l'intermittence des énergies éolienne et photovoltaïque. Dans ce contexte, le développement de nouveaux dispositifs de stockage de l'électricité est un élément essentiel au succès de cette transition énergétique [1].

Le diagramme de Ragone montré à la figure 1 permet de comparer les performances des différents dispositifs de stockage en termes de densité d'énergie et de puissance. Parmi les dispositifs de stockage électrochimiques existants, les batteries se caractérisent par une grande densité d'énergie, permettant d'assurer l'alimentation d'un système électrique dans la durée, mais souffrent d'une faible puissance. À l'inverse, les condensateurs ont une faible densité d'énergie, mais conservent l'avantage d'une grande puissance liée au stockage purement électrostatique des charges. Dans les supercondensateurs électrochimiques, le stockage électrostatique est maximisé et des performances intermédiaires entre celles des condensateurs diélectriques et des batteries sont obtenues. Cependant, la difficulté à réunir ensemble puissance et énergie laisse vacant un large domaine du diagramme de Ragone, devenu la cible de nouveaux systèmes dont font partie les supercondensateurs redox.

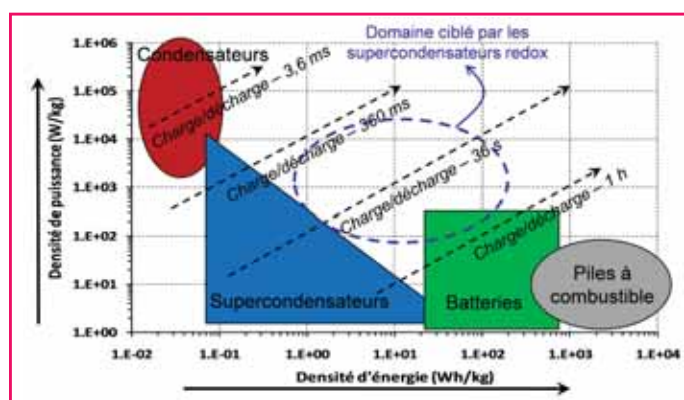


Figure 1 - Diagramme de Ragone.

Les supercondensateurs électrochimiques : un stockage purement physique de l'électricité

Dans les supercondensateurs électrochimiques, l'accumulation électrostatique de charges électriques opposées s'effectue au niveau de la double couche électrochimique

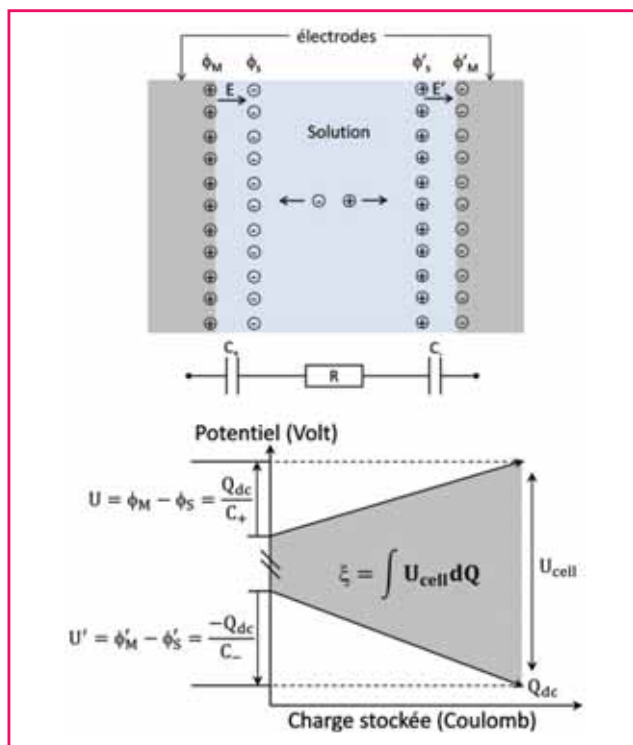


Figure 2 - Schéma de fonctionnement d'un condensateur électrochimique (notions de charge, de capacité et d'énergie électrostatique).

qui se développe aux interfaces électrode/électrolyte des électrodes positive et négative (figure 2). Un supercondensateur électrochimique est donc constitué de deux condensateurs à double couche électrochimique placés en série. La charge électrique injectée par polarisation dans chaque électrode solide est compensée par une charge « miroir » accumulée en solution par les ions (cations ou anions). L'accumulation purement électrostatique d'une charge Q à la surface des électrodes est proportionnelle à la différence de potentiel U dans la double couche électrochimique et la constante de proportionnalité représente la capacité ($Q = C \times U$). Cette différence de potentiel correspond au travail à effectuer contre le champ électrique E pour transporter une unité de charge à travers la double couche, et la capacité peut être identifiée à l'efficacité avec laquelle ce travail est réalisé pour un matériau donné ; elle est proportionnelle à la surface d'électrode soumise au champ électrique et augmente lorsque les charges contraires sont plus proches. Les supercondensateurs électrochimiques combinent donc les avantages de la faible distance de séparation des charges dans la double couche électrochimique (de 0,5 à 1 nm) avec la très grande surface spécifique des carbones activés couramment utilisés comme matériaux d'électrodes pour cette application [2]. L'énergie d'un supercondensateur, notée ξ , correspond au travail accompli pour le charger. En vertu du principe de superposition, cette énergie correspond à la somme des énergies électrostatiques de toutes les paires de charges en interaction pour une différence de potentiel donnée et est représentée par l'aire de la surface hachurée sur la figure 2. Dans le cas d'un supercondensateur idéal, l'énergie requise pour le charger est égale à l'énergie récupérée lors de la décharge.

Le stockage purement électrostatique de la charge électrique permet d'atteindre de très grandes densités de puissance en raison de la bonne réversibilité du processus de

stockage en surface où les électrons de Fermi sont en plus faible interaction coulombienne avec les noyaux des atomes. En revanche, ces dispositifs restent limités en énergie en raison des faibles différences de potentiel accessibles dans les électrolytes liquides.

Les supercondensateurs redox : un stockage physique et chimique de l'électricité

Afin de concilier la puissance des supercondensateurs et l'énergie des batteries, une nouvelle stratégie consiste à introduire à la surface du matériau capacitif des fonctions redox qui sont le lieu d'échanges électroniques au niveau moléculaire [3]. De cette façon, le matériau et les molécules électroactives introduites en surface par imprégnation ou greffage fonctionnent en tandem pour améliorer les performances du dispositif. Depuis le début des années 1990, la stratégie de greffage a fait l'objet d'un intérêt croissant, même si un nombre encore limité de molécules a été immobilisé pour des applications stockage de l'électricité. Pour l'essentiel, les molécules immobilisées sont des dérivés dihydroxybenzènes ou quinones et la majorité des matériaux composites carbone-molécules actuellement testés sont préparés par greffage d'unités de type catéchol (dihydroxybenzène) ou anthraquinone [4]. En effet, le couple redox quinone/dihydroquinone a fait l'objet d'une attention particulière, car il présente en général une bonne réversibilité électrochimique, permettant la charge et la décharge complètes et rapides du dispositif, et échange deux électrons, permettant d'augmenter la densité d'énergie stockée au niveau des molécules. Toutefois, le transfert concerté d'électrons et de protons limite leur utilisation aux milieux protiques. L'énolisation chimique ou électrochimique de ces composés constitue alors une réaction clé pour étendre leur électroactivité aux électrolytes organiques.

Greffage de molécules électroactives à la surface du carbone : apports et limitations de la stratégie de greffage

Outre le choix du couple redox introduit, les performances des supercondensateurs redox à base de matériaux composites carbone-molécules dépendent directement de l'efficacité de l'étape de greffage. Différentes procédures de greffage ont été appliquées à la modification spontanée des poudres de carbone, mais la modification chimique par réaction spontanée de sels de diazonium générés *in situ* en milieu organique ou dans l'eau est la plus couramment employée [5]. Il a été démontré que la quantité de molécules greffées était en relation étroite avec les conditions expérimentales en solution. Ainsi, selon les conditions, des taux de greffage massiques compris entre 1×10^{-4} et 1×10^{-3} mol/g sont en général obtenus et les matériaux composites préparés possèdent des capacités spécifiques totales comprises entre 100 et 250 C/g, correspondant à un gain de capacité de 30 à 100 % [6].

La texture du substrat carboné, et notamment la distribution de sa porosité, joue également un rôle déterminant sur les performances des dispositifs, impliquant que la capacité totale de ces systèmes n'est pas uniquement corrélée à la surface spécifique du carbone et au taux de greffage.

En particulier, il est clairement démontré que la microporosité (diamètre de pore moyen < 2 nm) des carbones activés exalte la capacité, tandis que les mésopores (diamètre de pore moyen compris entre 2 et 50 nm) améliorent le transport des ions dans la structure poreuse des carbones.

Ainsi, avec une sélection appropriée de la molécule et/ou du substrat carboné, la stratégie de greffage offre des potentialités intéressantes pour le stockage de l'électricité. La combinaison d'un carbone possédant une distribution de porosité étendue et d'une molécule électroactive de faible poids moléculaire échangeant réversiblement deux électrons permet de doubler la capacité spécifique totale d'un carbone activé par l'addition d'une contribution faradique au stockage électrostatique de la charge électrique dans la double couche. Par ailleurs, une cinétique rapide de la réaction électrochimique de surface permet de maintenir une bonne puissance. Cette approche présente donc une grande modularité en permettant d'ajuster à façon le poids moléculaire des groupes redox de surface, ainsi que le nombre et le potentiel des électrons échangés au niveau des molécules.

Malgré un apport indéniable, la stratégie de greffage montre également des limitations. En effet, bien que la capacité spécifique totale des matériaux composites carbone-molécules soit toujours supérieure à la capacité des carbones non modifiés, le greffage de molécules s'accompagne très souvent d'une diminution des performances intrinsèques du carbone, telle que la capacité de double couche et la résistance au transport des ions dans la microstructure du carbone [7]. Bien que les études sur le sujet soient rares, il a été démontré que la texture des carbones activés était profondément affectée par le greffage de molécules sur leur surface. Des travaux récents ont montré que les carbones microporeux étaient particulièrement sensibles au greffage et qu'une faible quantité de molécules suffisait à produire une diminution importante de la surface spécifique, tout particulièrement lorsque l'ultramicroporosité contribue pour une part importante de la porosité [8]. Pour cette raison, la porosité des carbones doit être adaptée à la stratégie de greffage afin que le substrat carboné conserve une grande surface accessible aux ions de l'électrolyte. Ces limitations peuvent devenir préjudiciables dans les électrolytes organiques où la conductivité ionique est plus faible que dans les électrolytes aqueux [9].

Enfin, ces matériaux souffrent encore d'une trop mauvaise stabilité pour pouvoir être commercialisés. Il est actuellement admis que la stratégie de greffage ne permet pas de maintenir des gains de capacité significatifs après 100 000 cycles de charge-décharge, là où les supercondensateurs peuvent être cyclés plus d'un million de fois.

Greffage de molécules électroactives sur le liant organique

Pour contourner les limitations de la stratégie de greffage, nous avons proposé d'utiliser le liant organique comme plateforme pour le greffage afin d'augmenter la capacité spécifique totale tout en préservant les bonnes propriétés du carbone et en minimisant la charge en matière inactive (figure 3).

En effet, les électrodes de carbone sont préparées le plus souvent à partir d'un mélange contenant la poudre de carbone, un agent de conduction et un polymère organique comme liant pour conférer au matériau de bonnes propriétés mécaniques. Dans ces dispositifs, le liant ne participe pas au stockage de la charge électrique et peut être considéré comme une masse « morte » qui réduit d'autant la capacité

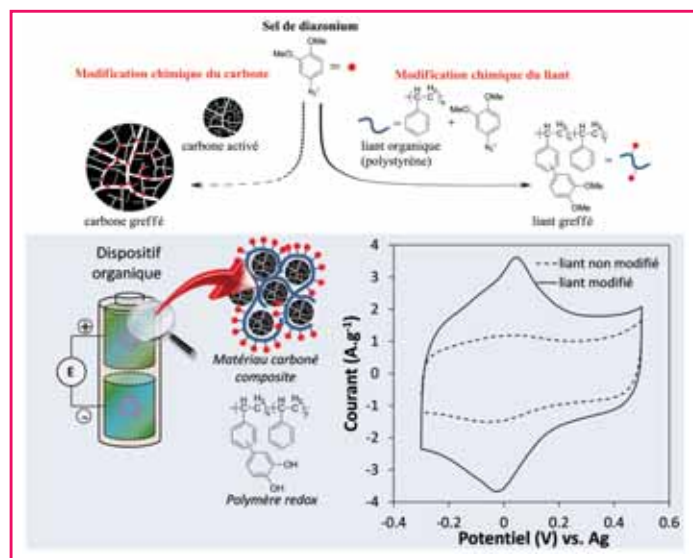


Figure 3 - Utilisation d'un liant organique modifié comme matière active pour le stockage de l'électricité.

gravimétrique. Une approche pour améliorer les performances électrochimiques des dispositifs sans réduire la capacité de double couche du carbone, ni augmenter la résistance ionique par obstruction d'une fraction de la microporosité, consiste à reconsidérer le liant organique comme matériau actif pour le stockage en greffant les molécules électroactives sur les chaînes du polymère. Dans cette nouvelle approche, le polymère redox joue à la fois le rôle de liant (propriétés mécaniques) et de matière active (propriétés électriques). Cette stratégie originale a été démontrée avec un liant polystyrène préalablement modifié par réaction avec un sel de diazonium produit *in situ* [10].

Selon le constituant (liant ou carbone) de l'électrode utilisé comme plateforme pour le greffage, l'électrode modifiée présente des performances électrochimiques très différentes.

La figure 3 montre un voltammogramme cyclique obtenu avec le liant modifié. Le profil courant-potential montre clairement une enveloppe faradique, mais il est remarquable que le courant soit supérieur sur tout le domaine de potentiel parcouru, suggérant une augmentation du courant capacitif. La charge spécifique totale, déterminée par intégration du voltammogramme cyclique, est multipliée par 2,5 avec le liant modifié. Ce résultat est d'autant plus surprenant que le liant n'est présent qu'à 10 % en masse, contre 80 % de carbone. Il ressort donc des calculs que la charge stockée au niveau des molécules greffées sur le liant ne permet pas d'expliquer seule l'augmentation de la charge totale obtenue avec le liant modifié. L'essentiel de la charge supplémentaire est capacitive, comme le suggère l'augmentation du courant à des potentiels où les molécules ne sont pas électroactives. Puisque la capacité de double couche d'un carbone est directement liée à l'accessibilité de la porosité aux ions de l'électrolyte, il semble que le liant modifié améliore la mouillabilité du carbone. Différentes expériences sont en cours pour vérifier cette hypothèse.

Conclusion

La stratégie de greffage consiste à fixer de façon permanente de petites molécules électroactives à la surface d'un matériau capacitif, empêchant ainsi la perte de matière active

par dissolution dans les électrolytes liquides et réduisant du même coup les phénomènes d'autodécharge spontanée. Cette approche modulaire permet de construire un matériau hybride sur mesure en fonction de l'application visée. En théorie, il est possible d'ajuster le nombre et le potentiel des électrons échangés, la masse moléculaire des groupes redox de surface et le taux de greffage, ainsi que la texture du carbone et sa densité. Mais cette extrême souplesse oblige à faire des compromis pour que l'union d'une molécule et d'un carbone soit optimale, et des efforts importants restent à faire pour améliorer l'intégration des molécules aux matériaux carbonés. L'utilisation d'un liant redox semble être une alternative prometteuse au greffage du carbone, puisqu'il permet de réconcilier la molécule et le carbone en maintenant une bonne capacité spécifique totale, une plus grande surface accessible aux ions de l'électrolyte et une faible résistance au transport des ions dans la porosité du carbone.

Références

- [1] Brousse T., Morcrette M., Accumulateurs et supercondensateurs, *L'Act. Chim.*, **2015**, 400-401, p. 58.
- [2] Simon P., Gogotsi Y., Materials for electrochemical capacitors, *Nature Materials*, **2008**, 7, p. 845.
- [3] Conway B.E., Transition from "supercapacitor" to "battery" behavior in electrochemical energy storage, *J. Electrochem. Soc.*, **1991**, 138, p. 1539.
- [4] Pognon G., Cougnon C., Mayilukila D., Bélanger D., Catechol-modified activated carbon prepared by the diazonium chemistry for application as active electrode material in electrochemical capacitor, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2012**, 4, p. 3788.
- [5] Assresahgn B.D., Brousse T., Bélanger D., Advances on the use of diazonium chemistry for functionalization of materials used in energy storage systems, *Carbon*, **2015**, 92, p. 362.
- [6] Lebègue E., *Greffage de molécules électroactives sur carbones activés pour le stockage électrochimique de l'énergie*, Thèse de doctorat, Université de Nantes, **2013**.
- [7] Isikli S., Lecea M., Ribagorda M., Carreño M.C., Díaz R., Influence of quinone grafting via Friedel-Crafts reaction on carbon porous structure and supercapacitor performance, *Carbon*, **2014**, 66, p. 654.
- [8] Pognon G., Brousse T., Bélanger D., Effect of molecular grafting on the pore size distribution and the double layer capacitance of activated carbon for electrochemical double layer capacitors, *Carbon*, **2011**, p. 1340.
- [9] Lebègue E., Benoit C., Brousse T., Gaubicher J., Cougnon C., Effect of the porous texture of activated carbons on the electrochemical properties of molecule-grafted carbon products in organic media, *J. Electrochem. Soc.*, **2015**, 162, p. A2289.
- [10] Benoit C., Demeter D., Bélanger D., Cougnon C., A redox-active binder for electrochemical capacitor electrodes, *Angew. Chem.*, **2016**, 128, p. 5404.



C. Benoit



C. Cougnon



D. Bélanger

Corentin Benoit est étudiant en thèse et **Charles Cougnon** (auteur correspondant), chargé de recherche CNRS, au Laboratoire Moltech-Anjou à l'Université d'Angers*.

Daniel Bélanger est professeur à l'Université du Québec à Montréal (UQAM)**.

* Université d'Angers, CNRS UMR 6200, Laboratoire MOLTECH-Anjou, 2 bd Lavoisier, F-49045 Angers Cedex.

Courriels : corentin.benoit@univ-angers.fr ; charles.cougnon@univ-angers.fr
 ** Département de Chimie, Université du Québec à Montréal, CP 8888, Succ. Centre-ville, Montréal (Québec), Canada H3C 3P8.
 Courriel : belanger.daniel@uqam.ca

Nanosciences et Innovation pour les Matériaux, la Biomédecine et l'Energie

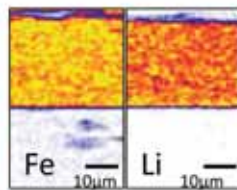
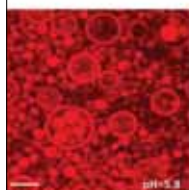
nanosciences & innovation

nimbe

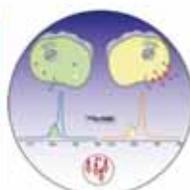


NIMBE est une Unité Mixte de Recherche CEA-CNRS, spécialisée dans la conception, le façonnage et l'analyse de la matière de l'échelle du micron à l'échelle nanométrique, ainsi que la compréhension des mécanismes physico-chimiques et leurs synergies à ces échelles. L'ensemble de ces approches est appliqué en priorité aux grands enjeux sociétaux que sont les (nano)matériaux pour la gestion durable de l'énergie, le traitement de l'information, l'environnement, le diagnostic biomédical, le patrimoine...

Nanomatériaux



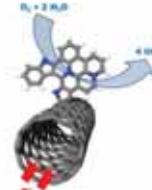
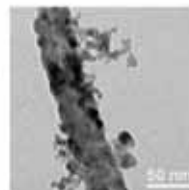
Microfluidique



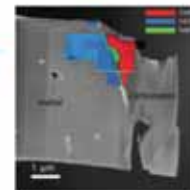
Catalyse



Nanocaractérisation



Imagerie



Energies alternatives

Biocapteurs

Electronique

Durabilité

NIMBE, CEA, CNRS, Université Paris-Saclay, CEA Saclay 91191 Gif sur Yvette cedex

<http://iramis.cea.fr/nimbe/>

université
PARIS-SACLAY

Les électrolytes polymères gélifiés

De la batterie à la microbatterie au lithium

Victor Chaudoy, Fouad Ghamouss et François Tran Van

Résumé Aujourd'hui, les batteries au lithium dominent le marché des systèmes de stockage électrique dans les appareils portables et pour le transport. Mais de nombreux problèmes récurrents posent une question essentielle sur leur sécurité : électrolytes inflammables, risque de fuites, explosion, feu. L'utilisation d'électrolytes confinant un liquide ionique (électrolytes polymères gélifiés, EPG) est une des solutions proposées. Par ailleurs, l'apparition de nouveaux systèmes autonomes miniaturisés implique le développement de nouvelles batteries minces (microbatteries). Les systèmes existants utilisent un électrolyte inorganique nécessitant une mise en forme longue et onéreuse. Pour palier ces problèmes, l'utilisation d'un EPG déposé en couche mince semble être une alternative prometteuse.

Mots-clés Électrolyte polymère gel, liquide ionique, batteries au lithium, microbatteries.

Abstract Gel polymer electrolyte: from the battery to the lithium microbattery

Today, lithium based batteries are used in most of the portable electronic devices and as power sources for electric vehicles. In such systems, the use of gel polymer electrolyte (GPE) instead of flammable liquid electrolytes is an effective way to overcome the safety concern of lithium-based batteries. GPEs are a class of electrolytes that are consisting of a liquid phase confined in a polymeric matrix. Herein, GPE prepared using a polymeric matrix and room temperature ionic liquid (RTIL) is used as electrolyte and separator in lithium-based batteries.

Keywords Polymer electrolyte, room temperature ionic liquid, lithium batteries, microbatteries.

Avant la découverte et la maîtrise de l'intercalation réversible des ions lithium dans le graphite, aujourd'hui exploitée dans les accumulateurs lithium-ion, les premiers accumulateurs utilisaient une anode au lithium métallique. En effet, le potentiel très négatif (-3,05 V vs. ENH) et la faible masse molaire (6,939 g·mol⁻¹) du lithium laissaient présager des accumulateurs de densité d'énergie particulièrement élevée [1]. Malheureusement, lors des opérations de décharge (dissolution du Li)/charge (déposition de Li) des accumulateurs au lithium, la formation de dendrites peut provoquer le court-circuit de l'accumulateur et entraîner ainsi des problèmes de sécurité importants. L'électrolyte liquide utilisé dans l'accumulateur ne permet pas toujours une croissance homogène du lithium sur l'électrode lors de la recharge.

Avec la découverte du phénomène de conduction des cations alcalins par le poly(oxyde d'éthylène), M. Armand *et coll.* [2] ont envisagé de remplacer l'électrolyte liquide des accumulateurs au lithium par un mélange POE/sel supprimant la formation de dendrites. Le POE est un polymère de type semi-cristallin [3] dont le motif oxyde d'éthylène possède un pouvoir dissociant vis-à-vis du sel de lithium et solvatant les ions Li⁺ grâce aux atomes d'oxygène qui assurent ainsi la conduction ionique [4]. Cependant, la conductivité ionique de ces électrolytes est relativement faible à température ambiante (typiquement de l'ordre de 10⁻⁵ S·cm⁻¹ [5]) du fait de la cristallinité du POE. Toutefois, la fusion des phases cristallines à partir de 60 °C permet aux

électrolytes « secs » d'atteindre des conductivités ioniques bien plus élevées [6] pour des applications dans le domaine de la traction électrique [7].

La transposition de ces électrolytes à des systèmes fonctionnant à température ambiante (-20 à 60 °C) nécessite l'amélioration de leur conductivité ionique. Dans ce cadre, l'utilisation de polymères réticulés, ramifiés et amorphes, incorporant en plus une phase liquide plastifiante, permet d'atteindre cet objectif [8-9]. Il s'agira par conséquent d'électrolytes polymères dits gélifiés composés d'un mélange de trois phases miscibles : le polymère, le sel de lithium et un liquide, souvent un solvant organique à forte permittivité diélectrique [9]. Par ailleurs, la tendance actuelle est de remplacer les solvants organiques dans les électrolytes gélifiés par des liquides ioniques [10].

Les liquides ioniques sont des sels fondus à des températures relativement faibles (inférieures à 100 °C) et très souvent à température ambiante (RTIL : « room temperature ionic liquids ») [11]. Les fortes interactions ioniques dans ces milieux leur confèrent d'autres propriétés uniques telles qu'une tension de vapeur négligeable et une très faible inflammabilité [12].

Le but de ce travail est de formuler et d'étudier des EPG pouvant s'adapter à une utilisation aussi bien en films épais (plusieurs dizaines de μm) dans des configurations de batteries classiques que sous forme de films minces (quelques μm) dans des microbatteries au lithium.

Préparation d'un électrolyte polymère gélifié

Les électrolytes sont préparés en confinant une phase liquide, constituée d'un sel de lithium (lithium bis(trifluorométhanesulfonyl)imide, LiTFSI) dissout dans un RTIL, dans un réseau polymère réticulé formé à partir d'oligomères polymérisables. Le réseau polymère est préparé à partir de polyéthylène glycol monométhacrylate, MA ($M_n = 475$ g/mol), et diméthacrylate, DMA ($M_n = 550$ g/mol) (figure 1) via une réaction radicalaire activée thermiquement (90°C) en présence du mélange liquide constitué de N-propyl-N-méthylpyrrolidinium bis(fluorosulfonyl)imide (Pyr13FSI) et LiTFSI. À la fin de la réaction, un film transparent, homogène et autosupporté est obtenu. Les propriétés mécaniques, de conduction ionique, ainsi que les performances électrochimiques du film sont modulables et dépendent de la quantité de liquide et de sel confinée dans le réseau, ainsi que de la densité de réticulation du réseau polymère (rapport DMA/MA). Ses propriétés sont alors optimisées en fonction de ces paramètres.

Dans l'exemple de la figure 1, l'électrolyte est composé de 80 % en masse de liquide (RTIL + $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ en LiTFSI) confiné dans le réseau polymère formé à partir de DMA/MA (1 : 4 par masse). Le confinement d'une quantité relativement importante de liquide au sein du réseau polymère est nécessaire pour atteindre une conductivité ionique optimale dans l'électrolyte polymère gélifié (EPG). L'électrolyte obtenu se présente sous forme de film transparent, homogène et autosupporté (voir figure 1). La conductivité ionique de l'EPG mesurée à 25°C est de $0,89\text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ et atteint $2,6\text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ à 60°C .

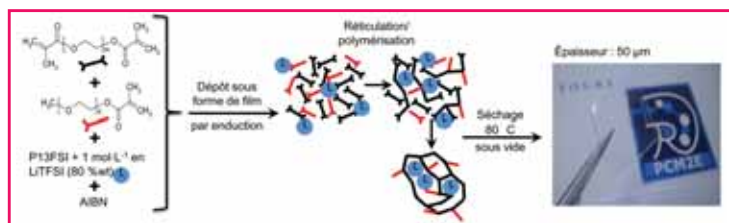


Figure 1 - Préparation de l'électrolyte polymère réticulé gélifié (EPG).

Utilisation d'un EPG dans une batterie au lithium

L'EPG sélectionné est ensuite utilisé comme électrolyte dans une batterie au lithium. Les premières batteries réalisées sont composées d'une anode au lithium (feuille de lithium) et d'une cathode poreuse à insertion d'ions lithium. La cathode utilisée ici, du même type que certaines batteries Li-ion commerciales, est un composite comportant une poudre de matière active d'oxyde de nickel, manganèse et cobalt lithié ($\text{LiNi}_{0,33}\text{Mn}_{0,33}\text{Co}_{0,33}\text{O}_2$, 160 mAhg^{-1}), un polymère liant (PVDF 5 %), et 5 % de noir de carbone. Le composite est déposé sur un collecteur de courant en aluminium par enduction. Un film EPG de 50 m autosupporté et encapsulant la totalité de la phase liquide (pas de désorption de la phase liquide du réseau) est placé entre les deux électrodes et joue alors le rôle à la fois d'électrolyte et de séparateur. L'ensemble (en sandwich) est ensuite laminé à 80°C puis encapsulé dans une cellule de type bouton (format CR 2032). La batterie assemblée est ensuite chargée et déchargée entre 3 et $4,2\text{ V}$ à différents régimes de charge/décharge (C/D), comme le montre la

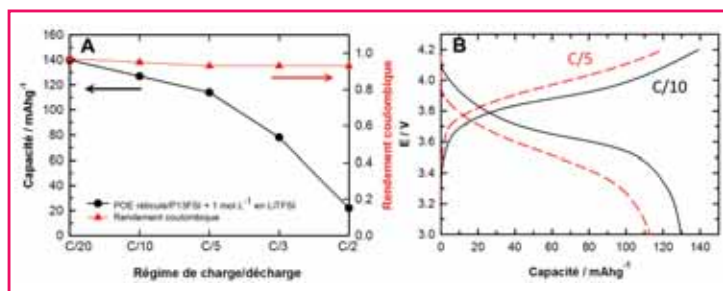


Figure 2 - (A) Capacité spécifique et rendement coulombique en fonction du régime de charge/décharge. (B) Profils de charge/décharge de la batterie Li/EPG/NMC à C/5 et C/10.

figure 2. La capacité spécifique de la cellule passe de 140 à 80 mAhg^{-1} pour un régime de C/D allant de C/20 à C/3 (figure 2A). L'association d'un EPG avec une électrode permet d'atteindre 88 % de la capacité spécifique théorique du matériau. De plus, ce pourcentage décroît fortement avec l'augmentation du régime de C/D. Cependant, le rendement coulombique proche de 99 % montre la bonne réversibilité des phénomènes d'insertion et de désinsertion du lithium dans le matériau d'électrode.

EPG en film mince pour application aux microbatteries

Dans le contexte du microstockage de l'énergie, les microbatteries (-batteries) au lithium sont aujourd'hui considérées comme une technologie très prometteuse. En effet, avec l'arrivée sur le marché de nouvelles technologies autonomes et intelligentes miniaturisées, nécessitant des micro-sources de stockage de l'énergie embarquées (microcapteur, étiquette RFID, carte bancaire intelligente), l'utilisation de ces microdispositifs performants devient nécessaire [13-14].

Le principe de fonctionnement d'une -batterie est identique à celui d'une batterie classique mais présente toutefois certaines spécificités. En effet, une -batterie est un dispositif monolithique tout solide préparé par dépôts successifs de différentes couches minces sur un substrat. L'épaisseur de l'empilement incluant uniquement les couches actives (électrodes + électrolyte) ne dépasse pas quelques dizaines de micromètres. Dans une -batterie, l'électrode positive est du même type que celle utilisée dans les technologies Li-ion actuelles [15]. Ces matériaux déposés sous forme de couches minces et denses (quelques microns) permettent un stockage électrochimique essentiellement à la surface du matériau.

Relativement peu étudiés en tant qu'électrolyte pour -batteries, les EPG peuvent constituer une alternative aux électrolytes inorganiques habituellement utilisés (le phosphate de lithium nitruré, LiPON, par exemple). En effet, les EPG permettent d'atteindre des conductivités ioniques à température ambiante bien plus élevées que celle du LiPON (deux à trois ordres de grandeur). Par ailleurs, les technologies d'élaboration des électrolytes inorganiques pour les -batteries, souvent par voies physiques (PVD par exemple) sont onéreuses, nécessitent des conditions d'élaboration drastiques (ultravide par exemple) et les vitesses de dépôt sont limitées. En revanche pour les EPG, les précurseurs de l'électrolyte étant liquides, ils peuvent être déposés directement sur les électrodes par une multitude de techniques simples, peu onéreuses et possédant une faible épaisseur : spray, procédés d'impression comme la sérigraphie et le jet d'encre, enduction, etc.

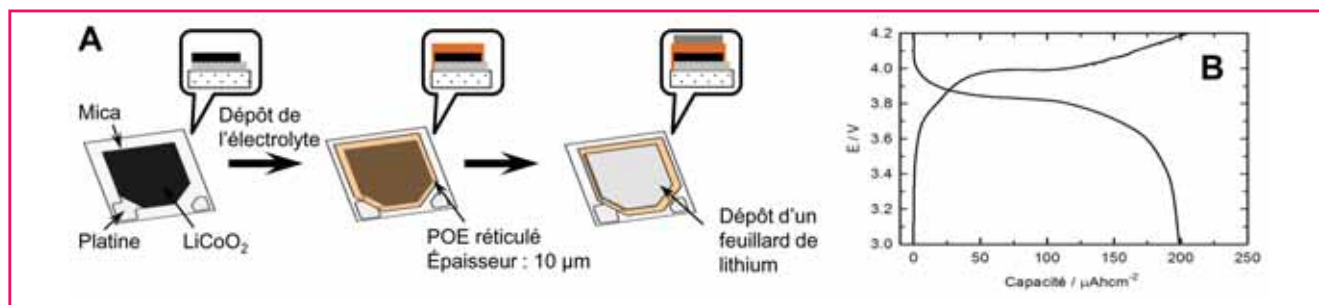


Figure 3 - (A) Préparation de la microbatterie Li/EPG (10 μm)/LiCoO₂. (B) Courbe de charge/décharge à un régime de C/20 à 25 °C.

La figure 3 représente le procédé de préparation et d'assemblage de la -batterie au lithium utilisant l'électrolyte polymère gélifié. La -batterie est constituée d'une cathode en LiCoO₂ (2,8 cm², capacité théorique du LiCoO₂ : 69 Ah·cm⁻²·μm⁻¹) déposée par PVD sur un substrat en mica recouvert de platine (collecteur de courant), d'une anode au lithium et de l'EPG. Après le dépôt des précurseurs de l'EPG (LiTFSI, RTIL, le mélange d'oligomères précurseurs et l'amorceur radicalaire AIBN) sur l'électrode de LiCoO₂, un programme de température est appliqué afin de procéder à la formation du réseau polymère par des réactions de polymérisation/réticulation. La phase liquide est alors confinée irréversiblement dans le réseau polymère pour former l'électrolyte EPG. L'épaisseur de l'EPG obtenue est de 10 μm. L'assemblage de la -batterie est achevé en rajoutant une feuille de lithium. Le potentiel en circuit ouvert de la batterie (3,02 V) indique que l'électrolyte EPG a été réticulé de façon homogène et assure ainsi une barrière physique empêchant le court-circuit dans la -batterie. L'opération de charge et décharge du système est alors possible comme le montre la figure 3B où celle-ci a été effectuée à 17 A·cm⁻². Par ailleurs, la -batterie avec EPG présente une tension nominale d'environ 3,85 V.

Dans cet exemple, les résultats indiquent une capacité de 295 Ah·cm⁻² inférieure d'environ 30 % à celle obtenue avec une -batterie au LiPON optimisée à température ambiante. Ce résultat peut être lié aux propriétés de transport de charge ionique dans les deux électrolytes. En effet, le transport de charge ionique dans un électrolyte inorganique comme le LiPON est exclusivement assuré par les ions Li⁺ (nombre de transport égal à 1) ; les effets de surtensions dues aux gradients de concentrations générés au voisinage des électrodes lors du fonctionnement de la -batterie sont alors moins importants que dans les électrolytes à conduction mixte (anions et cations). Ce point peut être amélioré en reconsidérant la formulation de l'électrolyte et à travers une étude approfondie de la relation entre la formulation (concentration en sel, liquide, pourcentage de polymère) et les propriétés de transport (diffusion et transport d'ions lithium en particulier).

Conclusion

Cette étude a permis de présenter l'utilisation d'un EPG en tant qu'électrolyte pour des systèmes pouvant aller de la batterie lithium à la microbatterie lithium. La simplicité de mise en forme de ce type d'électrolyte permet la bonne adaptation à ces différents systèmes. L'utilisation de liquide ionique apporte une sécurité supplémentaire au système. L'utilisation d'un EPG permet de fournir une conductivité ionique de 0,89 mS·cm⁻¹ à 25 °C et d'atteindre des performances similaires aux électrolytes liquides. Par ailleurs, il a été possible

de le mettre en forme en film mince avec une épaisseur de 10 μm dans une -batterie au lithium sans court-circuit entre les deux électrodes. La cyclabilité de la -batterie a été ensuite établie, démontrant que cet EPG constitue une voie prometteuse pour ces systèmes.

Références

- [1] Tarascon J.-M., Armand M., Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries, *Nature*, **2001**, 44, p. 359.
- [2] Armand M., Chabagno J.M., Duclot M., *Fast ion conduction in solids*, Elsevier, **1979**.
- [3] Armand M., Polymer solid electrolytes: an overview, *Solid States Ionics*, **1983**, 9-10, p. 745.
- [4] Meyer W.H., Polymer electrolytes for lithium-ion batteries, *Adv. Mater.*, **1998**, 10(6), p. 439.
- [5] Vallée A., Besner S., Prud'Homme J., Comparative study of poly(ethylene oxide) electrolytes made with LiN(CF₃SO₂)₂, LiCF₃SO₃ and LiClO₄: thermal properties and conductivity behaviour, *Electrochim. Acta*, **1992**, 37, p. 1579.
- [6] Ratner M.A., Shriver D.F., Ion transport in solvent-free polymers, *Chem. Rev.*, **1988**, 88, p. 109.
- [7] www.bluecar.fr
- [8] Liao C., Sun X.-G., Dai S., Crosslinked gel polymer electrolytes based on poly(ethylene glycol) methacrylate and ionic liquid for lithium ion battery applications, *Electrochim. Acta*, **2013**, 87, p. 889.
- [9] *Physical Chemistry of Organic Solvent Systems*, A.K. Covington, T. Dickinson (eds), Springer, **1973**.
- [10] Susan A.B.H., Kaneko T., Noda A., Watanabe M., Ion gels prepared by in situ radical polymerization of vinyl monomers in an ionic liquid and their characterization as polymer electrolytes, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, p. 4976.
- [11] Chaudoy V., Ghamouss F., Jacquemin J., Houdbert J.-C., Tran Van F., On the performances of ionic liquid-based electrolytes for Li-NMC batteries, *J. Solution Chem.*, **2015**, 44, p. 769.
- [12] Armand M., Endres F., MacFarlane D.R., Ohno H., Scrosati B., Ionic-liquid materials for the electrochemical challenges of the future, *Nature Mat.*, **2009**, 8, p. 621.
- [13] www.st.com
- [14] www.cymbet.com
- [15] Larfaillou S., Application de la spectroscopie d'impédance électrochimique à la caractérisation et au diagnostic de microbatteries tout solide, *Thèse de doctorat*, Université Paris Sud, **2015**.



V. Chaudoy



F. Ghamouss



F. Tran Van

Victor Chaudoy (auteur correspondant) est doctorant au sein du Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux et des Électrolytes pour l'Énergie (PCM2E), Université François Rabelais de Tours*, et de la société STMicroelectronics**.

Fouad Ghamouss (auteur correspondant) est maître de conférence HDR au sein du Laboratoire PCM2E et de l'Université François Rabelais de Tours*.

François Tran Van est professeur des universités à l'Université François Rabelais de Tours et directeur du Laboratoire PCM2E*.

* Université François Rabelais, UFR Sciences et Techniques, Département de Chimie, Parc de Grandmont, F-37200 Tours.

Courriels : victor.chaudoy@outlook.com ;

fouad.ghamouss@univ-tours.fr

** STMicroelectronics, Rue Pierre et Marie Curie, BP 7155, F-37071 Tours.

Courriel : francois.tran@univ-tours.fr

Nanotubes de carbone fonctionnalisés pour la réalisation d'accumulateurs lithium-organique et lithium-soufre

Gaëlle Charrier, Antoine Desrues, Céline Barchasz, Renaud Cornut, Bruno Jusselme et Stéphane Campidelli

Résumé	Les batteries lithium-ion équipent la majorité des appareils électroniques portables. Cependant, leurs performances semblent atteindre progressivement un palier et les recherches se tournent actuellement vers de nouveaux systèmes comme les batteries lithium-soufre et lithium-organique. La solubilité de la matière active (soufre, molécules organiques) dans la plupart des électrolytes constitue un sérieux obstacle à la commercialisation de ces deux types d'accumulateurs. Cet article décrit l'approche qui consiste à fonctionnaliser des nanotubes de carbone afin de fabriquer des matériaux d'électrode positive ne présentant pas de phénomène de dissolution de la matière active. Les nanotubes jouent le rôle de conducteur électronique et de squelette sur lequel les molécules actives sont attachées. Les systèmes obtenus offrent une excellente stabilité et une capacité spécifique prometteuse.
Mots-clés	Stockage de l'énergie, batteries, lithium-soufre, lithium-organique, nanotubes de carbone, greffage covalent.
Abstract	Functionalized carbon nanotubes for lithium-organic and lithium-sulfur batteries Lithium-ion batteries are now among the most widespread systems for portable electronic devices. However, their performances seem to level off and new systems with higher potentialities such as lithium-sulfur or lithium-organic are currently under studying. The solubility of the active materials (sulfur, organic molecules) in most electrolytes constitutes a serious obstacle to their commercialization. This article presents the approach consisting in grafting the active molecules onto carbon nanotubes to avoid their dissolution. The nanotubes allow good electrical conductivity in the materials and act as scaffold for the covalent grafting of the molecules. The resulting systems are extremely stable and present a promising specific capacity.
Keywords	Energy storage, lithium-sulfur batteries, lithium-organic batteries, carbon nanotubes, covalent grafting.

Le stockage de l'énergie revêt aujourd'hui une importance particulière dans le cadre de la transition énergétique. Il permet d'optimiser la production et l'utilisation des énergies intermittentes comme le photovoltaïque et l'éolien en restituant lors des périodes de forte consommation le courant produit pendant les pics de production, ce qui assure une sécurisation de l'approvisionnement en énergie. Pour cela, la réalisation de systèmes de stockage d'énergie non polluants, bon marché et dotés d'un bon rendement ainsi que d'une bonne durée de vie est un enjeu majeur.

Les industriels et les consommateurs sont en demande permanente de dispositifs plus fins, plus légers, mais surtout aux performances toujours accrues. Ceci pousse les acteurs de la filière à rechercher et optimiser de nouvelles technologies, dans la mesure où les batteries lithium-ion (Li-ion) semblent progressivement atteindre les limites de leurs performances [1]. Avec des densités d'énergie de l'ordre de 150-200 Wh·kg⁻¹ obtenues en pratique pour les accumulateurs commerciaux ainsi qu'un coût des cellules relativement important, les technologies Li-ion ne semblent pas en mesure de relever pleinement le défi lié au développement des véhicules électriques à grande échelle, c'est-à-dire à forte autonomie (au moins 500 km) et à bas coût.

Plusieurs voies sont étudiées pour augmenter l'autonomie des véhicules électriques, tout en essayant de réduire

à la fois le coût et l'impact environnemental des batteries. Parmi les plus populaires, les technologies de batteries lithium-soufre (Li-S) et lithium-organique (Li-organique) offrent des capacités théoriques attractives (figure 1), ainsi que des coûts et une toxicité des matières premières *a priori* faibles. Les densités d'énergie théoriques pour ces deux technologies sont très supérieures à celles attendues pour les batteries Li-ion puisqu'elles sont de l'ordre de 2 500 Wh·kg⁻¹ pour le Li-S [2-3]. De nombreuses ruptures technologiques doivent cependant être mises en place pour que ces technologies passent au stade industriel. Contrairement aux batteries Li-ion pour lesquelles le lithium est sous forme de cation Li⁺, dans les batteries Li-S et Li-organique, l'électrode négative est constituée de lithium métallique et la réaction de décharge fait intervenir la rupture des liaisons S-S ou une réaction entre le lithium et une fonction chimique particulière (figure 1).

La forte densité de stockage est expliquée par l'échange de deux moles d'électrons par mole de soufre. Cette réaction est globale et passe par la formation d'intermédiaires polysulfures de lithium de formule générale Li₂S_n (2 ≤ n ≤ 7). Ces intermédiaires de décharge, solubles dans l'électrolyte, sont responsables d'une partie des limitations actuelles des accumulateurs Li-S, et leur cyclabilité pratique limitée reste actuellement un frein majeur à la commercialisation des systèmes.

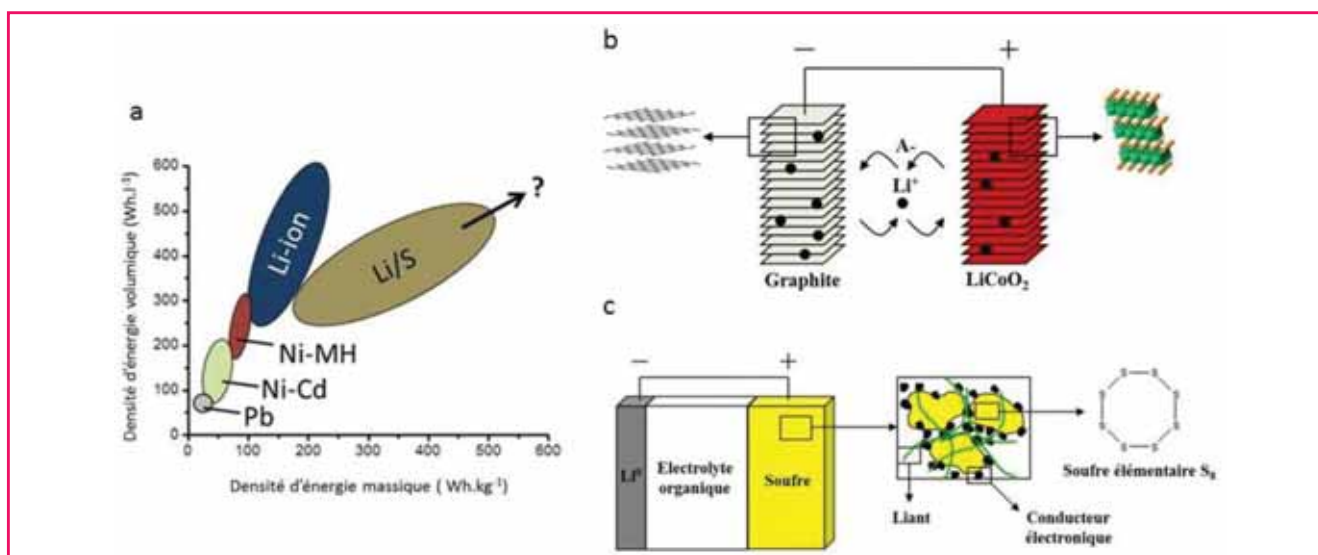


Figure 1 - (a) Comparaison des densités massiques des systèmes Li-ion par rapport aux systèmes Li-S. (b) Principe général d'une batterie Li-ion. (c) Principe général d'une batterie Li-S ; au contraire des systèmes Li-ion basés sur des réactions d'intercalation d'ions lithium, la décharge se fait par rupture des liaisons S-S.

Les systèmes Li-organique constituent également un axe de recherche prometteur. Dans ces systèmes, des molécules électroactives susceptibles de réagir réversiblement avec le lithium sont utilisées [4]. Les premiers systèmes utilisant des molécules organiques en tant que matière active datent des années 1960, mais ce n'est que dans les années 1990 que plusieurs travaux, poussés par les avantages des matériaux organiques ainsi que leur versatilité, ont relancé l'intérêt pour cette technologie. Bien que les capacités théoriques soient inférieures à 400 mAh.g⁻¹ [5] et ne puissent pas répondre à toutes les problématiques soulevées par le stockage de l'énergie, notamment en termes d'énergie embarquée par unité de masse de cellule, les batteries Li-organique ont l'avantage d'être potentiellement peu chères, si la synthèse est aisée et bien contrôlée, facilement recyclables et versatiles dans leur mise en forme.

Les accumulateurs Li-S et Li-organique souffrent néanmoins de limitations qui leur sont communes. Comme il a été mentionné précédemment, le soufre élémentaire est un très mauvais conducteur électronique, tout comme le sont les molécules organiques. L'ajout d'un conducteur électronique est incontournable, ce qui diminue d'autant la capacité pratique des accumulateurs. D'autre part, lors de la décharge, la coupure du soufre élémentaire entraîne la formation de polysulfures de lithium qui sont solubles dans l'électrolyte (figure 2) ; il en va de même pour les molécules organiques qui sont de petites molécules et qui peuvent se solubiliser au cours du processus. La dissolution de la matière organique dans l'électrolyte entraîne une perte de la masse active, un phénomène d'autodécharge et une perte de capacité importante après quelques cycles.

Pour les technologies Li-S ou Li-organique, la recherche s'emploie actuellement à développer des approches visant à limiter, voire supprimer la perte de capacité en cyclage. Ces approches consistent pour la plupart à confiner la matière active à l'électrode positive. Des essais d'encapsulation du soufre élémentaire dans une matrice mésoporeuse carbonée ou polymère ont été menés. Il apparaît que la capacité est diminuée, ce qui ne rend pas ces électrodes positives plus compétitives dans la mesure où toute la masse de soufre n'est

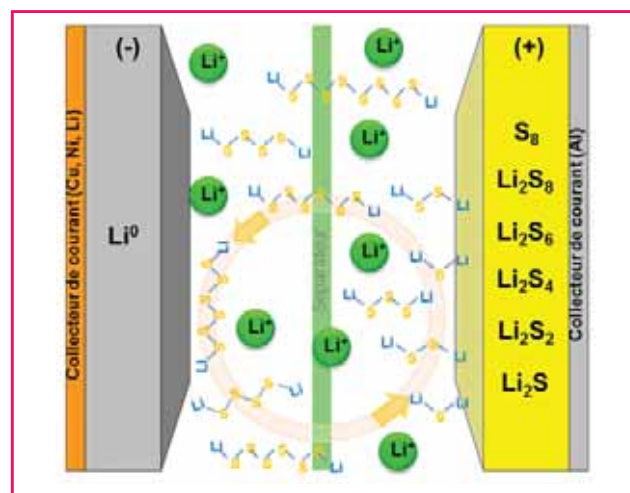


Figure 2 - Illustration de la dissolution des polysulfures de lithium et du mécanisme de navette redox.

plus accessible pour le lithium [6]. D'autres stratégies proposent l'utilisation de membranes permettant de limiter les échanges entre l'électrode de soufre et l'électrolyte, tout en laissant passer les ions lithium. L'utilisation de polymères organo-soufrés a été proposée à partir des années 1980 par Armand *et coll.* [7]. Ces accumulateurs utilisent l'oxydoréduction des ponts disulfures en thiolates de lithium. La chimie de synthèse permet de maximiser le nombre de ponts disulfures pour augmenter la capacité du système. Le travail d'Omayya *et coll.* utilise une électrode positive faite à partir d'un mélange de 2,5-dimercapto-1,3,4-thiadiazole et de polyaniline dans la *N*-méthyl-2-pyrrolidone [8]. Ce travail démontre que les capacités théoriques sont atteintes expérimentalement dans des systèmes viables qui fonctionnent à température ambiante. L'inconvénient de cette approche est lié aux faibles densités de courant applicables lors de la charge ou de la décharge.

Le but de notre travail est de réaliser des électrodes positives pour des batteries Li-S et Li-organique ne présentant pas ces phénomènes de dissolution de la matière active. Pour

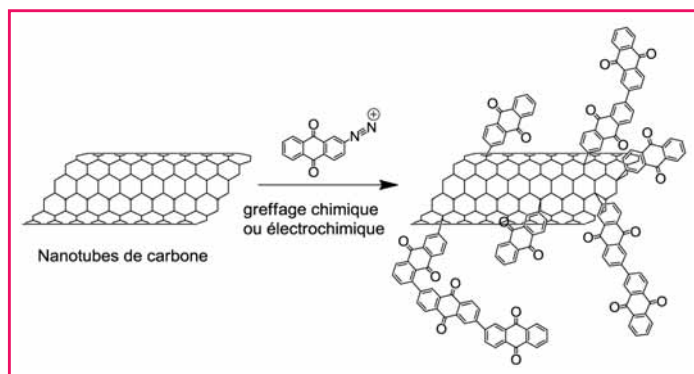


Figure 3 - Fonctionnalisation des nanotubes de carbone avec un diazonium issu de la 2-aminoanthraquinone.

cela, nous proposons de fonctionnaliser de manière covalente des nanotubes de carbone multiparois (MWNT) avec des molécules électroactives. Les nanotubes de carbone sont constitués d'atomes de carbone hybridés sp^2 . Ils présentent une bonne conductivité électronique, une grande résistance chimique et sont insolubles dans l'électrolyte. Ils servent donc de support pour le greffage de la matière active et de conducteur électronique. Nous présentons ici les résultats obtenus pour des batteries Li-organique avec des nanotubes fonctionnalisés par des molécules d'anthraquinone [9]. Le sel de diazonium obtenu à partir de l' amino-anthraquinone est greffé aux nanotubes de carbone par réduction chimique ou électrochimique comme le montre la figure 3.

La figure 4a-b présente des images obtenues par microscopie électronique à balayage (MEB) de nanotubes avant puis après greffage de l'anthraquinone. Les matériaux d'électrodes positives constitués de nanotubes greffés autosupportés ont été intégrés à des piles boutons, puis évalués sur un banc de test (cycles de charge/décharge). La figure 4c-d présente un schéma de la pile de test ainsi que la capacité du matériau. Les résultats avec l'anthraquinone greffée sont prometteurs puisque la capacité obtenue est de $100 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ d'électrode, alors qu'elle n'est que d'environ $5 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ pour les nanotubes de carbone seul. Cette valeur reste inférieure à celles obtenues pour les meilleures batteries Li-ion. Néanmoins, ces accumulateurs se caractérisent par leur excellente stabilité dans la mesure où 98 % de la capacité initiale est conservée après 50 cycles et plus de 80 % après 800 cycles.

À la lumière des résultats obtenus avec l'anthraquinone, nous sommes actuellement en train de tester des molécules contenant du soufre. Les premiers résultats montrent une bonne tenue en cyclage et des capacités intéressantes.

Conclusion

À travers la technique de greffage covalent utilisée, nous obtenons des résultats prometteurs puisque les capacités atteintes sont compétitives vis-à-vis des accumulateurs Li-ion commerciaux, tandis que la tenue en cyclage est très nettement améliorée par rapport aux systèmes Li-S et Li-organique plus conventionnels. Ce travail se poursuit et notre but est maintenant de trouver de nouvelles molécules afin de maximiser les densités d'énergie pratique de nos systèmes.

Références

- [1] Berg E.J., Villeveille C., Streich D., Trabesinger S., Novák P., Rechargeable batteries: grasping for the limits of chemistry, *J. Electrochem. Soc.*, **2015**, 162, p. A2468.

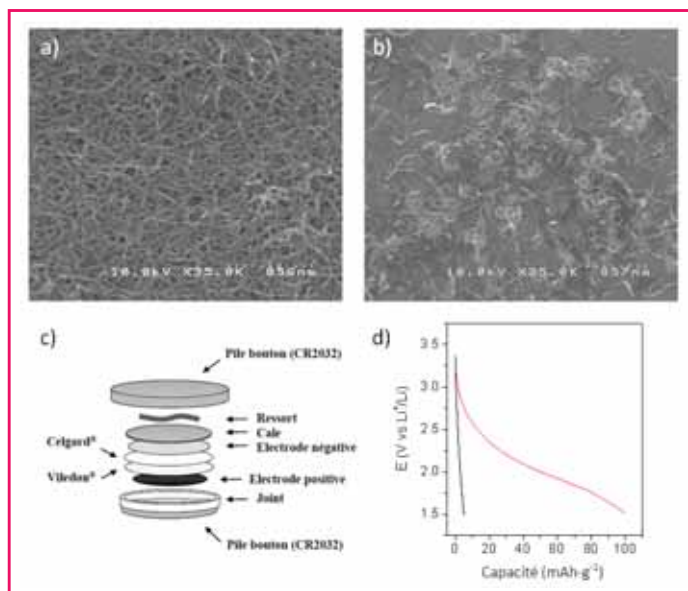


Figure 4 - Images MEB montrant la différence entre les nanotubes qui n'ont pas subi de greffage (a) et les nanotubes après greffage de l'anthraquinone (b). (c) Représentation schématisée de l'assemblage d'une pile bouton pour la réalisation des tests électrochimiques. (d) Courbe de première décharge d'un accumulateur Li-organique utilisant l'anthraquinone ; des capacités légèrement supérieures à $100 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ d'électrode sont atteintes.

- [2] Ji X., Nazar L.F., Advances in Li-S batteries, *J. Mater. Chem.*, **2010**, 20, p. 9821.
- [3] Bruce P.G., Freunberger S.A., Hardwick L.J., Tarascon J.-M., Li-O₂ and Li-S batteries with high energy storage, *Nat. Mater.*, **2012**, 11, p. 19.
- [4] Zhu Z., Chen J., Advanced carbon-supported organic electrode materials for lithium (sodium)-ion batteries, *J. Electrochem. Soc.*, **2015**, 162, p. A2393.
- [5] Liang Y., Tao Z., Chen J., Organic electrode materials for rechargeable lithium batteries, *Adv. Energy Mater.*, **2012**, 2, p. 742.
- [6] Ryu H.-S., Guo Z., Ahn H.-J., Cho G.-B., Liu H., Investigation of discharge reaction mechanism of lithium/liquid electrolyte/sulfur battery, *J. Power Sources*, **2009**, 189, p. 1179.
- [7] Armand M., Foulletier M., Degott P., Nouveaux dérivés de sulfures de polycarbonate, leur préparation et leurs applications, notamment en électrochimie, PCT/FR1984/000202, **1984**.
- [8] Oyama N., Tatsuma T., Sato T., Sotomura T., Dimercaptan-polyaniline composite electrodes for lithium batteries with high energy density, *Nature*, **1995**, 373, p. 598.
- [9] Charrier G. et al., soumis.



G. Charrier

A. Desrues

R. Cornut

B. Jusselme



S. Campidelli

Gaëlle Charrier est postdoctorante, **Antoine Desrues**, étudiant de Master 2, **Renaud Cornut**, **Bruno Jusselme** et **Stéphane Campidelli** (auteur correspondant), chercheurs au Laboratoire d'Innovation en Chimie des Surfaces et Nanosciences (LICSSEN), CEA Saclay*.



C. Barchasz

Céline Barchasz (auteur correspondant) est chercheuse au Laboratoire des Générateurs Innovants (LGI), CEA Grenoble**.

* LICSSEN, NIMBE, CEA, CNRS, Université Paris-Saclay, CEA Saclay, F-91191 Gif-sur-Yvette Cedex.

Courriel : stephane.campidelli@cea.fr

** CEA Grenoble, LITEN/DEHT/SCGE, Laboratoire des Générateurs Innovants (LGI), 17 rue des Martyrs, F-38054 Grenoble Cedex 9. Courriel : celine.barchasz@cea.fr

Une production d'hydrogène à haut rendement

Magali Reyrier, Charlotte Bernard, André Chatroux, Stéphane Di Iorio, Jérôme Laurencin, Marie Petitjean, Guilhem Roux et Julie Mouglin

Résumé

Produire l'hydrogène à partir d'électrolyse de l'eau avec une électricité décarbonée permettrait de réduire fortement l'empreinte carbone de ce vecteur énergétique. Parmi les technologies d'électrolyse, celle basée sur la technologie à oxydes solides est susceptible d'offrir les meilleurs rendements. De plus, elle est aussi réversible entre un mode électrolyse et un mode pile à combustible, offrant alors un intérêt tout particulier pour le stockage des énergies renouvelables intermittentes. Des essais à l'échelle d'un stack et d'un système en mode électrolyse, co-électrolyse et pile à combustible ont été réalisés au CEA-LITEN. Un empilement de 25 cellules de 100 cm² a produit jusqu'à 1,9 Nm³/h d'hydrogène à 800 °C en dessous de la tension thermoneutre (1,3 V) pour toutes les cellules pour une conversion de la vapeur en hydrogène de l'ordre de 50 %. Enfin, cette technologie d'empilement a été implémentée dans un système électrolyseur (*i.e.* incluant tous les auxiliaires thermiques, fluidiques et électriques) permettant de valoriser la chaleur au mieux et de démontrer les potentialités de cette technologie en termes de rendement énergétique avec une consommation électrique totale de 3,5 kWe/Nm³ d'hydrogène.

Mots-clés

Technologie à oxyde solide, hydrogène, gaz de synthèse, système réversible.

Abstract

A high efficiency hydrogen production

High temperature steam electrolysis based on solid oxide technology is a highly efficient way to produce massively hydrogen with low carbon footprint, if coupled to a CO₂-free electricity. Moreover, it can also produce syngas (H₂ + CO) by co-electrolyzing a mix of steam and CO₂. This syngas constitutes the basis of further synthetic fuels, offering therefore a very promising CO₂ reuse. Finally it can be operated in the reverse fuel cell (SOFC) mode, thus offering an interesting way to store intermittent renewable energies. Here experiments have been carried out at stack level in electrolysis, co-electrolysis and fuel cell modes. A 25-cell stack has produced up to 1.9 Nm³/h of hydrogen at 800°C below 1.3 V for all the cells and a steam conversion around 50%. Finally, this stack design has been plugged into an electrolyser system (including all balance of plant components), demonstrating the potentialities of the technology with a total electrical consumption of 3.5 kWe/Nm³ of hydrogen.

Keywords

Solid oxide technology, hydrogen, syngas, reversible system.

L'hydrogène, utilisé majoritairement pour le raffinage et pour l'industrie de l'ammoniaque, est aussi considéré aujourd'hui comme un vecteur énergétique « renouvelable » et décarboné, envisagé pour le stockage des énergies renouvelables intermittentes pour une production d'électricité à la demande ou encore pour le transport *via* des piles à combustible. Sa production actuelle se fait cependant à plus de 95 % par reformage de produits fossiles, donc avec une émission massive de CO₂. Il est toutefois envisageable de produire l'hydrogène à partir d'électrolyse de l'eau associée à une électricité décarbonée afin de diminuer son empreinte carbone.

Il existe plusieurs procédés d'électrolyse de l'eau basés sur des technologies d'électrolyte différentes [1]. La première, dite alcaline, présente un électrolyte en solution aqueuse. La seconde est basée sur une technologie à membrane polymère échangeuse de protons (PEM). Enfin la troisième, reposant sur un électrolyte à oxyde solide (SOEC : « solid oxide electrolysis cell ») fonctionne à haute température (700-900 °C) et est en cours de développement, notamment au CEA-LITEN depuis 2005.

Si ces trois technologies offrent des niveaux de maturité différents, la technologie SOEC permet de réduire significativement la consommation électrique de production d'hydrogène, atteignant près de 3,5 kWh/Nm³, alors que les technologies PEM et alcalines nécessitent entre 4,5 et 7 kWh/Nm³, offrant ainsi des perspectives de baisse de coût de l'hydrogène produit. En effet, pour l'électrolyse SOEC, la substitution d'une partie de l'énergie électrique requise par de l'énergie thermique (fatale de préférence) se solde par un gain énergétique significatif (> 15 % notamment pour la vaporisation de l'eau). De plus, cette dernière technologie d'électrolyse à haute température est réversible entre un mode électrolyse et un mode pile à combustible (dite SOFC), ce qui permet d'envisager son usage en tant que moyen de stockage des énergies renouvelables intermittentes. Des gains sont alors attendus en optimisant l'investissement grâce à un seul système utilisé quasi en continu, alors que les systèmes basse température nécessitent deux systèmes (un électrolyseur et une pile) fonctionnant chacun une partie du temps seulement. Elle offre aussi une production de chaleur valorisable et des rendements en cogénération très

intéressants. Enfin, cette technologie autorise l'emploi d'espèces carbonées. Un fonctionnement en pile à combustible alimentée soit en hydrogène soit directement en méthane (gaz naturel), voire en biogaz est possible, tout comme l'électrolyse d'un mélange de vapeur d'eau et de CO_2 pour obtenir un gaz de synthèse ($\text{H}_2 + \text{CO}$), brique élémentaire d'autres carburants synthétiques (méthane, méthanol, diméthyl éther, diesel...).

La flexibilité de cette technologie offre donc une perspective de connexions précieuses entre réseau électrique, réseau de gaz et réseau de chaleur. Elle ouvre la voie du stockage de surplus d'électricité décarbonée associé à une valorisation du CO_2 .

Les défis techniques

Les principaux défis techniques sont liés aux conséquences d'un fonctionnement à haute température (700-900 °C). En effet, le cœur de la technologie repose sur une cellule électrochimique, assemblage de trois couches céramiques. Il s'agit aujourd'hui d'un électrolyte dense généralement en zircone yttrée compris entre deux électrodes poreuses : l'électrode H_2 est un cermet en nickel et zircone yttrée, alors que l'électrode O_2 est un oxyde de type manganite ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$), cobaltite ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$) ou ferrocobaltique de lanthane ($\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_3$) dopée au strontium.

L'épaisseur totale de la cellule avoisinant les 500 μm , cette cellule, de par sa faible épaisseur et sa constitution multicouches céramiques, est fragile et toute rupture conduirait à des fuites d'hydrogène et d'oxygène rédhibitoires. Elle est assemblée entre deux interconnecteurs métalliques en acier inoxydable ferritique dont le rôle est d'alimenter la cellule en gaz réactifs, de récupérer les gaz produits et de garantir le collectage du courant électrique. Plusieurs étages cellules + interconnecteurs (appelés motifs élémentaires) sont ensuite assemblés afin de former un empilement (ou stack). Des étanchéités doivent être assurées entre cellules et interconnecteurs. Elles sont généralement réalisées à partir de joints vitrocéramiques. La conception de ces empilements doit garantir à la fois la circulation des fluides, mais aussi la tenue mécanique de ces étanchéités et de ces cellules, malgré les dilatations différentielles importantes, les longs temps de maintien à haute température et la répétition de cycles thermiques. De plus, les résistances de contact électriques entre interconnecteurs et cellules doivent être minimisées pour garantir le meilleur rendement d'électrolyse/pile possible. Le design des interconnecteurs est alors le premier point clé, associé à la mise en œuvre de couches de contact particulières pour minimiser ces résistances.

En plus des défis de type mécanique, cette technologie requiert une gestion thermique optimisée. Tout d'abord, le mode pile à combustible est exothermique et l'évacuation des calories par les gaz peu efficace. Par contre, en mode électrolyse, selon la tension d'électrolyse U , le système peut être endothermique ($U < 1,3 \text{ V}$), autotherme ($U = 1,3 \text{ V}$) ou exothermique ($U > 1,3 \text{ V}$). La conception de l'empilement et du système doit donc offrir une optimisation de cette gestion thermique, deuxième point clé de la technologie. Bien entendu, le vieillissement des matériaux à ces niveaux de températures est quasi inévitable et des couches protectrices doivent permettre de limiter son impact. Mais d'autres paramètres de fonctionnement (taux d'utilisation des gaz d'entrée, densité de courant, etc.) peuvent aussi accélérer la dégradation du système. Enfin, tous les choix de conception, de

fabrication et de pilotage doivent aboutir à un compromis performance/durabilité/coût permettant un déploiement réaliste de la technologie.

Les résultats majeurs

L'approche mise en œuvre au CEA-LITEN couvre toutes les échelles du matériau de cellule au système électrolyseur intégré.

La première brique de l'approche consiste à construire le lien entre la microstructure des électrodes et les performances de la cellule électrochimique. Ces paramètres de microstructure sont déterminés à partir de reconstructions géométriques 3D issues de nanotomographies au rayonnement synchrotron [2], de manière à bénéficier d'une haute résolution spatiale sur un large volume reconstruit. Ces analyses permettent d'accéder aux paramètres clés que sont porosité, tortuosité, surface spécifique, rayon moyen des pores... et sont introduits au sein d'un modèle multiphysique [3] permettant de décrire le comportement électrochimique de chacune des électrodes, puis le comportement thermique, fluide, électrochimique et mécanique d'un motif élémentaire.

Ces études ont permis de mieux comprendre les mécanismes réactionnels au sein des électrodes et ainsi de mieux appréhender les phénomènes de dégradation thermique activés. Cette approche a ainsi permis de quantifier la dégradation des performances de l'électrolyseur due à l'agglomération du nickel dans l'électrode H_2 ou encore la démixtion des ferrocobaltiques pour l'électrode O_2 . Sur la base de cette connaissance fine du comportement des électrodes, des cartes de fonctionnement d'un motif élémentaire sont générées qui permettent de décrire de larges plages de fonctionnement et sont utilisées au sein de schémas procédés, de manière à optimiser soit le schéma lui-même, soit le point de fonctionnement de l'empilement au sein d'un système [4].

Le deuxième axe de développement majeur de la technologie porte sur le fonctionnement SOEC en pression. En effet, pour être stocké en vue de son utilisation ultérieure, l'hydrogène doit être comprimé. Le niveau de pression requis peut être obtenu soit en comprimant l'hydrogène produit, soit en comprimant l'eau liquide, ce qui est moins coûteux énergétiquement, à condition de pouvoir réaliser l'étape d'électrolyse à haute température et sous pression en conservant de bonnes performances. Devant les difficultés expérimentales de ce type d'essais, peu de données sont disponibles dans la littérature [5]. On montre que, malgré une augmentation de la tension en circuit ouvert (OCV), prédite par la thermodynamique avec la montée en pression et défavorable pour l'électrolyse, il est possible de trouver des conditions proches des niveaux de tension cibles pour la technologie (autotherme à 1,3 V) pour lesquels la pression est significativement favorable puisqu'elle conduit à une augmentation de la densité de courant, et donc à une augmentation de la production d'hydrogène en réduisant les surtensions de concentration [6]. Cet effet positif d'un fonctionnement sous pression à l'échelle de l'électrochimie sera d'autant plus favorable à l'échelle système, puisque qu'il permettra de supprimer au moins une étape de compression de l'hydrogène (entre 1 et une pression de 10 à 30 bar).

Le troisième axe de développement repose sur la réalisation de prototypes de démonstration à haut niveau de maturité technologique (TRL, « technology readiness level »). Les performances atteintes par l'empilement d'électrolyse

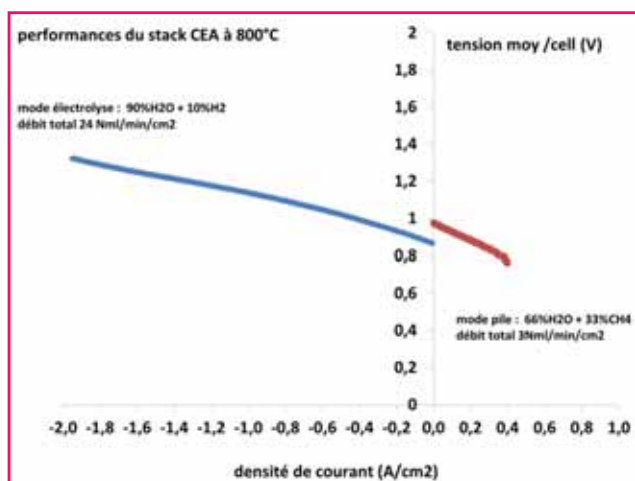


Figure 1 - Performances de l'empilement CEA à 800 °C.

haute température du CEA-LITEN constituent un premier aboutissement [7]. En effet, si le nombre d'acteurs de la SOFC dans le monde est significatif et que ce mode de fonctionnement est commercialement disponible aux États-Unis ou au Japon sans être réversible pour le moment, encore peu d'équipes présentent des résultats dans le mode électrolyse [8-10]. De plus, très peu d'empilements de plus de vingt cellules permettent d'atteindre une densité de courant de 1 A/cm². Grâce à un design d'interconnecteur optimisé associé au développement de couches de contact et d'étanchéités performantes, l'empilement CEA de 25 cellules de 100 cm² présente des performances au meilleur niveau (figure 1), avec une dispersion d'une cellule à l'autre au sein de l'empilement inférieure à 10 % [7]. Le mode électrolyse permet d'atteindre une densité de courant de près de 1,6 A/cm² sans dépasser la tension thermoneutre (1,3 V). De plus, on notera qu'un fonctionnement en électrolyse sous oxygène pur est possible et que la parfaite étanchéité des deux circuits H₂ et O₂ permet aussi d'envisager la valorisation de l'oxygène produit en plus de celle de l'hydrogène ciblée en priorité. Les taux de dégradation relevés à ce jour sont compris entre 2 et 4 % pour 1 000 h de fonctionnement, ce qui est au niveau de l'état de l'art pour les empilements SOEC [9] et dont l'amélioration est un axe prioritaire de recherches. Le mode pile à combustible en reformage interne direct permet d'atteindre une puissance de 0,4 W/cm² avec un rendement η_{PC} supérieur à 50 %. Le mode coélectrolyse a été validé et permet effectivement la production d'un gaz de synthèse.

Enfin, la dernière échelle présentée concerne la mise en œuvre d'un système électrolyseur haute température, incluant tous les auxiliaires thermiques, fluidiques et électriques nécessaires (figure 2). L'enjeu au sein de ce système complet est de valoriser du mieux possible la chaleur disponible au sein du procédé de manière à limiter la consommation électrique de l'empilement et de tous les auxiliaires. Pour cela, une bonne isolation thermique de la zone chaude et des échangeurs à haut rendement permettent de récupérer la chaleur des gaz de sortie pour préchauffer les gaz d'entrée. On montre qu'à la température de fonctionnement de 700 °C, couplé à une source externe à température ~ 150 °C de manière à vaporiser l'eau nécessaire, le système produit 1,2 Nm³/h d'hydrogène sans avoir besoin de surchauffe électrique pour augmenter la température des gaz d'entrée de 150 à 700 °C. Ainsi, le système CEA atteint un rendement électrique de 3,5 kWh/Nm³ d'hydrogène [4]. Il permet désormais d'envisager le démarrage d'opérations de démonstration en



Figure 2 - Système SOEC/SOFC.

dehors du laboratoire à court terme, et de travailler à la réalisation de systèmes de plus forte puissance.

Conclusions et perspectives

L'approche mise en œuvre au CEA-LITEN a permis une montée en niveaux de maturités de la technologie, entre 2009 et 2014. La cible en performance est atteinte à l'échelle d'un système de quelques kilowatts et l'ensemble de ces travaux a donné lieu à un portefeuille de près de trente brevets clés. Grâce à des essais longs suivis de caractérisations approfondies des composants, la recherche d'une compréhension fine des paramètres majeurs pilotant la dégradation est en cours de manière à proposer des solutions possibles aux différentes échelles (choix matériaux, design stack et point de fonctionnement système). Après le développement du mode électrolyse seul permettant d'atteindre des rendements inégalés, l'autre axe d'innovation et de progrès consiste à travailler sur la réversibilité en mode SOFC et sur la flexibilité en gaz avec ou sans l'introduction de gaz carbonés, tout en conservant de hauts niveaux de rendement.

Références

- [1] Mofakhami A.A., Les technologies d'électrolyse de l'eau, *L'Act. Chim.*, **2015**, 400-401, p. 115.
- [2] Laurencin J. et al., Characterisation of SOFC Ni-8YSZ substrate by Xray nanotomography: from 3D reconstruction to microstructure quantification, *J. Power Sources*, **2012**, 198, p. 182.
- [3] Usseglio-Viretta F. et al., Quantitative microstructure characterization of a Ni-YSZ bi-layer coupled with simulated electrode polarization, *J. Power Sources*, **2014**, 256, p. 394.
- [4] Bernadet L. et al., Influence of pressure on solid oxide electrolysis cells investigated by experimental and modeling approach, *Int. J. Hydrogen Energy*, **2015**, 40, p. 12918.
- [5] Reyrier M. et al., Stack performances in high temperature steam electrolysis and co-electrolysis, *Int. J. Hydrogen Energy*, **2015**, 40, p. 11370.
- [6] Chatroux A. et al., A packaged and efficient SOEC system demonstrator ECS trans, **2015**, 68(1), p. 3519.
- [7] Jensen S.H. et al., Hydrogen and synthetic fuel production using pressurized solid oxide electrolysis cells, *Int. J. Hydrogen Energy*, **2010**, 35(18), p. 9544.
- [8] O'Brien J.E. et al., Performance of planar high-temperature electrolysis stacks for hydrogen production from nuclear energy, *Nuclear Technology*, **2007**, 158(2), p. 118.
- [9] Brisse A. et al., High temperature electrolysis at EIFER, main achievements at cell and stack level, *Energy Procedia*, **2012**, 29, p. 53.
- [10] Diethelm S. et al., Electrolysis and co-electrolysis performance of SOE short stacks, *Fuel Cells*, **2013**, 13(4), p. 631.



Magali Reyrier, Charlotte Bernard, André Chatroux, Stéphane Di Iorio, Jérôme Laurencin, Marie Petitjean, Guilhem Roux (auteur correspondant) et Julie Mougin sont chercheurs au CEA-LITEN*.

* CEA-LITEN, 17 rue des Martyrs, F-38054 Grenoble Cedex 9.
Courriel : guilhem.roux@cea.fr

Stockage de charge dans les carbones nanoporeux

L'origine moléculaire de la supercapacité

Céline Merlet, Clarisse Péan, Mathieu Salanne et Benjamin Rotenberg

Résumé Très performants en puissance, les supercondensateurs sont par exemple utilisés pour récupérer l'énergie de freinage dans certaines voitures ou tramways. Ils fonctionnent grâce à deux électrodes en carbone plongées dans une solution ionique ou un liquide ionique pur. C'est l'adsorption d'ions à la surface des électrodes qui permet de stocker l'électricité, mais le mécanisme microscopique à l'origine des performances exceptionnelles des carbones dérivés de carbures (CDC) pour le stockage de la charge restait à établir. Par simulation moléculaire d'électrodes de structure réaliste et maintenues à potentiel constant, les effets du confinement et de la solvation sur le mécanisme de charge ont été étudiés. Cet article précise également la dynamique du processus de charge et fait le lien avec les modèles utilisés par les électrochimistes.

Mots-clés Supercondensateur, simulation moléculaire, adsorption, échange ionique, électrode, carbone nanoporeux.

Abstract **Charge storage in nanoporous carbons: the molecular origin of supercapacitance** Supercapacitors are electric devices able to deliver a large power, enabling their use e.g. for the recovery of breaking energy in cars. This is achieved by using two carbon electrodes and an electrolyte solution or a pure ionic liquid. Energy is stored by the adsorption of ions at the surface of the electrodes, but the microscopic mechanism underlying the exceptional performance of carbide derived carbon (CDC) electrodes remained unknown. Using molecular simulation with realistic electrode structures and under constant voltage conditions, the effect of confinement and solvation on the microscopic charging mechanism has been investigated. This article analyses the dynamics of the charging process and makes the link with equivalent circuit models used by electrochemists.

Keywords Supercapacitors, molecular dynamics, adsorption, ion exchange, electrode, nanoporous carbon.

Les supercondensateurs sont des dispositifs de stockage de l'électricité complémentaires aux batteries, qui permettent de stocker une grande quantité d'énergie mais ne délivrent qu'une faible puissance, et aux condensateurs conventionnels, qui ont des performances opposées (voir figure 1) [1-2]. Les supercondensateurs peuvent ainsi se charger ou délivrer leur énergie en quelques secondes ou dizaines de secondes. Cette caractéristique des supercondensateurs explique leur utilisation dans un nombre croissant d'applications nécessitant une grande puissance, telle l'ouverture d'urgence des portes de l'Airbus A380, ou dans les dispositifs Stop & Start des véhicules. Ils permettent également de récupérer une partie de l'énergie cinétique perdue lors du freinage des véhicules comme les tramways ou de l'énergie potentielle lors de la descente des grues portuaires, avant sa réutilisation lors du redémarrage ou de la remontée.

Alors que les supercondensateurs sont en général utilisés de façon complémentaire à une autre source d'énergie, on assiste actuellement à l'apparition de véhicules propulsés exclusivement grâce à eux, tels que le « tramway sans rail » Blue Tram de Bolloré, qui se recharge en quelques minutes en station avant de parcourir une distance de l'ordre du kilomètre, ou encore un bateau électrique faisant de nombreux aller-retour sur de courtes distances (l'Ar Vag Tredan à Lorient). Cependant, le champ d'applications reste limité et il est nécessaire d'augmenter la densité d'énergie des supercondensateurs, c'est-à-dire la quantité d'énergie que l'on peut stocker par unité de masse.

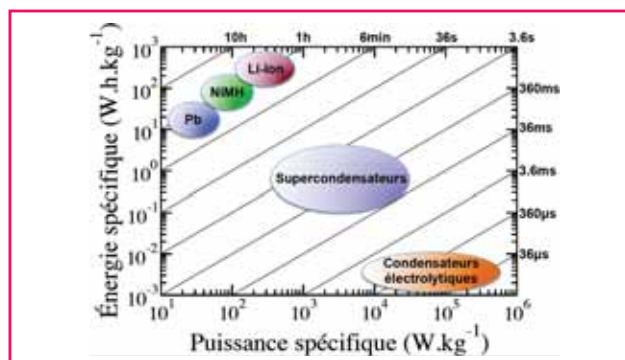


Figure 1 - Le diagramme de Ragone représente les différents dispositifs de stockage de l'électricité en fonction de leur puissance spécifique (puissance par unité de masse) et de leur énergie spécifique (énergie par unité de masse). Les supercondensateurs sont ainsi complémentaires aux batteries (en haut à gauche) et aux condensateurs conventionnels (en bas à droite). La double échelle logarithmique permet de comparer des dispositifs aux performances couvrant plusieurs ordres de grandeur. Les lignes diagonales indiquent les temps caractéristiques de charge/décharge.

Les supercondensateurs fonctionnent grâce à deux électrodes en carbone plongées dans une solution ionique ou un liquide ionique pur. Il est depuis longtemps établi que c'est l'adsorption d'ions à la surface des électrodes qui permet de stocker l'électricité. Toutefois, le mécanisme microscopique à l'origine des performances exceptionnelles des carbones dérivés de carbures (CDC) pour le stockage de la charge [3] restait à préciser. Outre la difficulté à décrire

correctement une interface entre un liquide ionique et une surface métallique [4], il faut également prendre en compte l'effet du confinement extrême dans ces matériaux. Par simulation moléculaire d'électrodes de structure réaliste et maintenues à potentiel constant, nous étudions les effets du confinement et de la solvation sur le mécanisme de charge. Nous précisons également la dynamique du processus de charge et faisons le lien avec les modèles utilisés par les électrochimistes.

Méthodologie

Les simulations moléculaires reposent sur une description d'un système à l'échelle atomique et permettent d'étudier les propriétés structurales, thermodynamiques et dynamiques de façon complémentaire aux expériences [5]. Une simulation moléculaire est une expérience numérique au cours de laquelle on prépare le système dans un état initial, puis on observe son évolution, que l'on prédit en résolvant numériquement l'équation de Newton (ou principe fondamental de la dynamique). L'analyse de la trajectoire de tous les atomes permet ensuite de calculer les propriétés, qui sont comparées aux expériences (par exemple la capacité électrique d'un supercondensateur) ou fournissent des informations difficiles à obtenir expérimentalement (par exemple le nombre de coordination d'un ion dans une électrode).

La pertinence des simulations moléculaires dépend dès lors de la façon dont on décrit le système et les interactions entre ses constituants. Au cours de nos travaux, nous prenons en compte deux aspects essentiels souvent négligés : d'une part une structure réaliste des matériaux d'électrode, qui présentent une porosité complexe à l'échelle nanométrique, et d'autre part la polarisation de l'électrode (dont le potentiel est maintenu constant) par l'électrolyte à sa surface. La structure de l'électrolyte évolue en permanence sous l'effet des fluctuations thermiques, ce qui induit des fluctuations de la distribution de la charge dans l'électrode. Le coût de calcul associé à cette description réaliste de l'électrode est compensé par l'utilisation d'un modèle « à gros grain » de l'électrolyte (l'hexafluorophosphate de butyl-méthyl-imidazolium, ou BMI-PF₆), soit sous forme de liquide ionique pur (sans solvant), soit dans un solvant organique, l'acétonitrile.

La comparaison entre des électrodes de graphite et de carbones nanoporeux nous permet de préciser le rôle du confinement, tandis que celle entre le liquide ionique pur et les mêmes ions dans un solvant permet de déterminer celui de la solvation (figure 2). Dans chaque cas, on évalue d'abord la capacité C du système, définie par le rapport entre la charge Q portée par les électrodes et la différence de potentiel $\Delta\psi$ appliquée aux bornes de la cellule électrochimique modèle. Cette quantité peut être comparée aux expériences. On peut ensuite étudier les propriétés de l'interface électrode-électrolyte à l'échelle moléculaire. Les simulations donnent par exemple accès aux profils de densité cationique et anionique, à l'orientation des molécules, aux nombres de coordination par les autres ions ou par le solvant, etc. Enfin, les propriétés dynamiques peuvent être déterminées, soit par des simulations d'équilibre (coefficient de diffusion, temps de résidence à la surface, etc.) ou hors équilibre, au cours de laquelle la réponse à un changement de différence de potentiel est analysée (résistance de l'électrode, etc.). Il est ainsi possible de faire le lien avec les modèles de circuits équivalents (ligne à transmission) tels que ceux utilisés par les expérimentateurs.

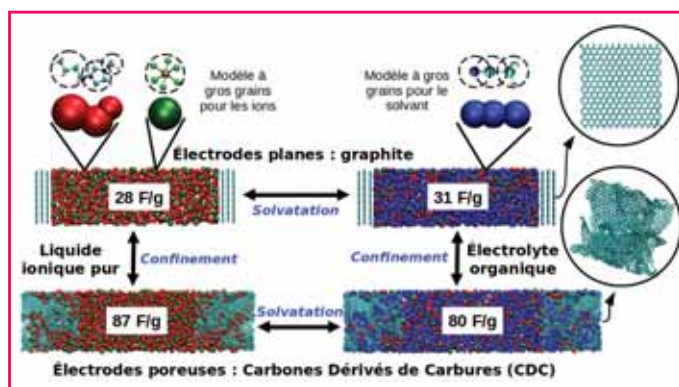


Figure 2 - **Stratégie de simulation moléculaire.** Les modèles prennent en compte la structure complexe des électrodes en carbones dérivés de carbures (CDC) ainsi que leur polarisation par l'électrolyte lorsqu'elles sont maintenues à un potentiel constant. Pour les ions et les molécules de solvant de l'électrolyte, des modèles à gros grains sont utilisés.

Résultats et discussion

Grâce à nos modèles réalistes de supercondensateurs, nous obtenons des résultats pour la capacité des différents systèmes en accord avec les résultats expérimentaux (voir figure 2). En particulier, l'utilisation d'un solvant permet d'obtenir des capacités comparables au liquide ionique pur tout en travaillant à température ambiante (alors que ce liquide ionique pur doit être utilisé vers 100 °C à cause de sa trop grande viscosité à température ambiante). De plus, les électrodes de CDC conduisent à une augmentation significative de la capacité spécifique (c'est-à-dire par unité de masse). Cette augmentation n'est pas seulement due à la plus grande surface spécifique, et nous avons pu montrer le rôle joué par la microstructure, au-delà de la seule taille de pore moyenne.

L'électrolyte mouille les électrodes même à potentiel nul, ce qui invalide l'idée première selon laquelle c'est l'application d'une différence de potentiel qui induit l'entrée des ions dans l'électrode. De plus, le processus de charge implique l'échange d'ions sans changement notable du volume occupé par le liquide dans l'électrode. Ainsi, des cations sont remplacés par des anions dans l'électrode positive, et réciproquement dans l'électrode négative [6]. L'excès de charge ionique du liquide dans les pores et l'excès de charge électronique de la surface se compensent : on parle d'état super-ionique. Cet échange, observé depuis par des expériences de résonance magnétique nucléaire (RMN) et de microbalance électrochimique à quartz (EQCM) [7], est accompagné d'une diminution du nombre de coordination des ions, rendue possible par la compensation de la charge des ions par l'électrode. L'efficacité du processus de charge par rapport au cas des électrodes planes de graphite vient du confinement, qui empêche l'apparition du phénomène de « sur-écranage » qui est défavorable à la séparation des ions à la surface.

Au sein de l'électrode, nous avons pu analyser finement les différents environnements explorés par les ions [8]. Nous avons ainsi proposé quatre types de sites pour l'adsorption des ions, appelés bords, plans, creux et poches, pour des nombres de coordination par les atomes des carbones de l'électrode de plus en plus élevés (voir figure 3). Nous avons montré que la désolvation et la charge stockée dans l'électrode par ion sont d'autant plus importantes que le degré de confinement des ions est élevé.

On pourrait s'attendre à ce que les électrodes nanoporeuses de carbone, qui permettent d'obtenir de plus grandes

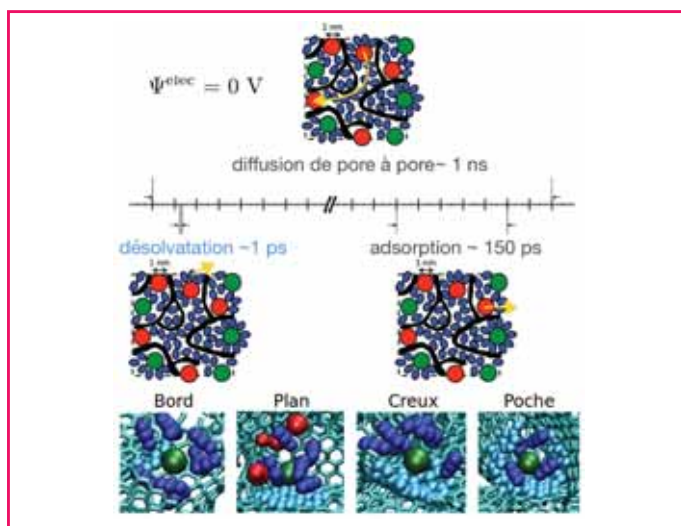


Figure 3 - Le transport des ions à travers les électrodes poreuses est associé à différents processus, couvrant plusieurs échelles de temps : dé/resolvatation, adsorption/désorption à la surface, diffusion à l'intérieur d'un pore et d'un pore à l'autre (d'après [9]). La cinétique de ces processus dépend de la différence de potentiel entre les électrodes ainsi que de l'électrode considérée. L'adsorption à la surface conduit ainsi à différents environnements typiques, en fonction du nombre d'atomes de carbone (cyan) en contact avec l'ion (cation en rouge ou anion en vert), et à une variation du nombre de molécules de solvant (en bleu foncé) dans la sphère de solvation (d'après [8]).

capacités spécifiques que les géométries plus simples, ne soient pas favorables à l'obtention de grandes puissances spécifiques, à cause du temps nécessaire aux ions pour diffuser au sein de l'électrode. Pourtant, les expériences n'indiquent pas une telle tendance. Comment expliquer cette observation à partir du mécanisme à l'échelle moléculaire ? Pour y parvenir, nous avons effectué des simulations de dynamique moléculaire au cours desquelles, partant d'un état d'équilibre non chargé, le système est soudainement perturbé par l'application d'une différence de potentiel. On peut ainsi suivre la charge des électrodes, mais également sa répartition dans le matériau, et la corréler à celle des ions dans les pores.

Nous avons ainsi observé que la charge des électrodes de CDC est rapide et hétérogène à l'échelle nanométrique (celle des pores). Les électrodes se chargent progressivement depuis l'interface avec le bulk à mesure que les ions sont échangés entre l'électrode et l'électrolyte. En analysant nos résultats de simulation avec un modèle de circuit équivalent, nous avons extrait la résistance de l'électrode par unité de longueur. Cette dernière intervient, avec la capacité par unité de longueur déterminée par nos simulations d'équilibre, dans le modèle de ligne à transmission utilisé par les électrochimistes pour interpréter leurs données expérimentales. Nous extrapolons ainsi les résultats de simulations à l'échelle de quelques nanomètres et quelques nanosecondes, à des épaisseurs de grains comparables aux matériaux réels. Les temps de charge/décharge obtenus, de l'ordre de la seconde, sont en bon accord avec les résultats expérimentaux.

Le transport des ions à travers les électrodes poreuses est associé à différents processus, couvrant plusieurs échelles de temps [9] : dé/resolvatation (quelques picosecondes), adsorption/désorption à la surface (dizaines à centaines de picosecondes), diffusion à l'intérieur d'un pore et d'un pore à l'autre (nanosecondes). Ces différentes échelles de temps, illustrées sur la figure 3, dépendent de la différence de potentiel entre les électrodes, qui joue à la fois sur les interactions entre les ions et les surfaces et sur la composition du liquide dans les pores, comme expliqué plus haut.

Enfin, nous avons récemment exploré de nouvelles pistes pour le calcul de la capacité différentielle (dérivée de la charge de l'électrode par rapport à la différence de potentiel) par simulation moléculaire et pour la prédiction des propriétés interfaciales en fonction de la différence de potentiel entre les électrodes. Cette nouvelle stratégie exploite les fluctuations d'équilibre de la charge des électrodes sous l'effet de l'agitation thermique dans l'électrolyte. Nous avons ainsi pu faire le lien entre des pics de la capacité différentielle et des transitions, induites par la différence de potentiel, au sein de l'électrolyte adsorbé [10].

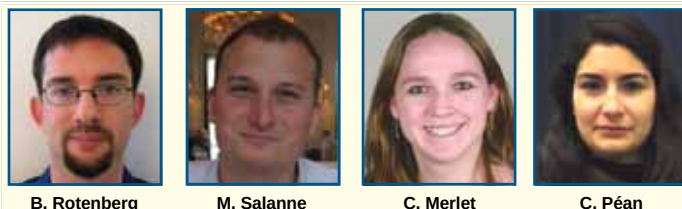
Conclusion et perspectives

Les simulations moléculaires classiques sont un outil très performant pour l'étude des mécanismes microscopiques à l'origine des excellentes performances des électrodes nanoporeuses de carbone pour le stockage de l'électricité dans les supercondensateurs. Les connaissances acquises à l'échelle moléculaire vont maintenant permettre d'optimiser le choix de la combinaison de structure d'électrode et de composition de l'électrolyte, et ouvrent des perspectives pour la conception de nouveaux supercondensateurs encore plus performants.

Les auteurs remercient leurs collègues Paul Madden à Oxford et Patrice Simon, Pierre-Louis Taberna et Barbara Daffos à Toulouse. La thèse de Céline Merlet a été financée par l'ANR (ANR-2010-BLAN-0933-02) et celle de Clarisse Péan par l'ERC (Patrice Simon, ERC grant agreement 102539). Les résultats ont été obtenus grâce aux ressources de calcul du GENCI (projets c2013096728, x2012096728, x2014096728 et x2015096728), de PRACE (supercalculateur CURIE) et de l'EPSRC (supercalculateur HECTOR).

Références

- [1] Conway B.E., *Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications*, Springer, 1999.
- [2] Brousse T., Morcrette M., Accumulateurs et supercondensateurs : quels nouveaux systèmes pour des applications diversifiées ?, *L'Act. Chim.*, **2015**, 400-401, p. 58.
- [3] Chmiola J. et al., Anomalous increase in carbon capacitance at pore sizes less than 1 nanometer, *Science*, **2006**, 313, p. 1760.
- [4] Fedorov M.V., Kornyshev A.K., Ionic liquids at electrified interfaces, *Chem. Rev.*, **2014**, 114, p. 2978.
- [5] Modéliser et simuler la chimie : le défi de la chimie théorique, Numéro spécial, *L'Act. Chim.*, **2014**, 382-383.
- [6] Merlet C. et al., On the molecular origin of supercapacitance in nanoporous carbon electrodes, *Nat. Mater.*, **2012**, 11, p. 306.
- [7] Griffin J.M. et al., In situ NMR and electrochemical quartz crystal microbalance techniques reveal the structure of the electrical double layer in supercapacitors, *Nature Materials*, **2015**, 14, p. 812.
- [8] Merlet C. et al., Highly confined ions store charge more efficiently in supercapacitors, *Nat. Commun.*, **2013**, 4, p. 2701.
- [9] Péan C. et al., Confinement, desolvation, and electrosorption effects on the diffusion of ions in nanoporous carbon electrodes, *JACS*, **2015**, 137, p. 12627.
- [10] Rotenberg B., Salanne M., Structural transitions at ionic liquid interfaces, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2015**, 6, p. 4978.



B. Rotenberg

M. Salanne

C. Merlet

C. Péan

Benjamin Rotenberg est chargé de recherche au CNRS et **Mathieu Salanne**, maître de conférences, au Laboratoire Physicochimie des Électrolytes et Nanosystèmes Interfaciaux (PHENIX) à l'Université Pierre et Marie Curie, Paris¹⁻².

Céline Merlet et **Clarisse Péan** sont actuellement en post-doctorat, respectivement à l'Université de Cambridge (Royaume-Uni) et à Chimie ParisTech.

¹ Sorbonne Universités, UPMC et CNRS, Laboratoire PHENIX, UMR 8234, 4 place Jussieu, F-75005 Paris.
² Courriel : benjamin.rotenberg@upmc.fr
 Réseau sur le stockage électrochimique de l'énergie (RS2E).

Chimie bioinspirée pour l'énergie

Transformer le Soleil en carburants

Marc Fontecave et Maria Gomez-Mingot

Résumé	Les énergies renouvelables sont destinées à constituer des éléments majeurs de notre mix énergétique, en place des énergies fossiles et nucléaire. L'inconvénient principal de ces énergies alternatives est leur intermittence, qui peut être résolu en partie par le développement de technologies de stockage d'énergie, en particulier de dispositifs électrochimiques permettant de les stocker sous forme chimique. Les approches bioinspirées peuvent y contribuer si l'on sait traduire nos connaissances de la photosynthèse naturelle que possèdent certains organismes vivants pour faire réagir, en utilisant l'énergie du Soleil, l'eau avec le dioxyde de carbone pour produire des molécules carbonées riches en énergie, la biomasse, en dispositifs de photosynthèse artificielle. Cet article décrit, en s'appuyant sur quelques exemples, la démarche de chimie bioinspirée appliquée à certaines problématiques de l'énergie.
Mots-clés	Photosynthèse artificielle, production d'hydrogène, cellule solaire, biocarburants, stockage d'énergie, catalyseurs bioinspirés.
Abstract	Bioinspired chemistry for energy: conversion of sun into fuels Renewable energies will provide a significant contribution to the energetic mix of the future, as an alternative to fossil fuels and nuclear energy. Their major drawback is their intermittency. As a consequence, one needs to make research efforts with regard to the development of energy storage technologies. In particular, electrochemical devices allowing chemical storage constitute a relevant option. In that respect, the bioinspired approach might play an important role if one succeeds translating our knowledge of natural photosynthesis, evolved by living organism in order to react water with carbon dioxide, using sun as a source of energy, and produce energy-dense carbon compounds, into artificial photosynthesis devices. This article describes the bioinspired chemistry strategy in the domain of energy storage and illustrates it with some examples.
Keywords	Artificial photosynthesis, hydrogen production, light-harvesting cell, biofuels, energy storage, bioinspired catalysts.

Un jour viendra où l'humanité ne dépendra plus de l'énergie nucléaire et des énergies fossiles mais, massivement, des énergies dites renouvelables. La chimie joue et jouera un rôle majeur dans l'élaboration des nouvelles technologies énergétiques de ce monde nouveau [1]. Parmi elles, celles qui permettent l'exploitation du Soleil sont les plus prometteuses, car ce dernier est à même de fournir l'énergie nécessaire à l'humanité d'une façon propre, durable, pendant des milliards d'années (une puissance solaire de 100 000 TW frappe la planète, 7 000 fois la puissance consommée par ses habitants !).

Cependant, l'un des problèmes des énergies renouvelables est leur intermittence et la nécessité, qui en découle, de mettre au point des technologies pratiques et économiques de stockage d'énergie. Par ailleurs, cette intermittence rend problématique l'incorporation de l'énergie solaire dans le réseau électrique général, celui-ci ne fonctionnant que si les entrées et les sorties sont constamment équilibrées.

Pour stabiliser la puissance du réseau, il faut du stockage et des générateurs conventionnels à base de combustibles carbonés fossiles en « back up » (l'énergie hydraulique est aussi une solution mais son extension en France, où elle est largement utilisée, est limitée en raison de la saturation des sites potentiels). Pour mesurer l'ampleur du problème pour un pays comme la France par exemple, il convient de se référer à une étude récente qui prend comme hypothèse un mix électrique sans énergies fossiles [2]. Sur la base des chiffres de

l'année 2013 pour la France, avec une consommation électrique de 547 TWh par an, de l'hypothèse d'une contribution nucléaire à hauteur de 50 %, soit 273,5 TWh/an, de contributions de l'énergie hydraulique (74,5 TWh/an) et de la biomasse et des déchets (6,2 TWh/an), les 193 TWh/an restants sont donc fournis par le Soleil et le vent. Dans ce contexte, le besoin en stockage est énorme, de l'ordre de 14 TWh/an. Ce chiffre est facile à apprécier si l'on note que le plus grand barrage hydraulique de France, le barrage de Grandmaison, fournit une capacité de stockage de 35 GWh/an, c'est-à-dire 1/400 du besoin total. Il est donc nécessaire d'envisager de développer à grande échelle de nouvelles technologies de stockage électrochimique (les batteries) et de stockage chimique (la décomposition de l'eau en hydrogène et en oxygène et la conversion du dioxyde de carbone en molécules carbonées) de ces énergies renouvelables mais intermittentes.

Plus particulièrement, inspirés par la photosynthèse naturelle à l'œuvre dans les microalgues et les plantes et qui convertit les photons du Soleil en énergie chimique (toute la biomasse qui nous entoure et l'oxygène de l'air), les chimistes ont l'ambition d'inventer des dispositifs électrochimiques qui réalisent une forme de photosynthèse, appelée « photosynthèse artificielle » [3-5]. Demain, ces dispositifs utiliseront l'énergie solaire pour transformer l'eau en hydrogène ou le dioxyde de carbone en molécules carbonées riches en énergie, stockant en quelque sorte le Soleil dans des bonbonnes

d'hydrogène ou d'hydrocarbures. Le stockage chimique, à travers la mise au point de dispositifs de photosynthèse artificielle, constitue l'essentiel des pages qui suivent.

La photosynthèse naturelle et les biocarburants

Depuis longtemps, biologistes et chimistes sont fascinés par ce processus naturel complexe qui permet aux organismes, dits photosynthétiques, comme les plantes, les algues ou les cyanobactéries, de fixer le CO_2 de l'atmosphère, en dépit de sa grande dilution, de capter l'énergie solaire et de la stocker sous forme d'énergie chimique à travers la transformation du CO_2 fixé. Dans certaines conditions, ce stockage chimique peut prendre la forme de l'hydrogène (H_2), formé à partir de l'eau uniquement.

Essayons d'expliquer le plus simplement possible les mécanismes de la photosynthèse (figure 1). Les organismes photosynthétiques possèdent au sein de leurs membranes un système multiprotéique complexe, appelé photosystème II (PSII), qui contient de nombreuses molécules dites photosensibilisatrices : chlorophylles, carotènes, phéophytines, etc. Ces molécules colorées possèdent la propriété de capter les photons solaires, l'énergie d'un photon ainsi absorbée conduisant à exciter un électron. PSII se trouve ainsi porteur d'une charge négative (électron) et d'une charge positive (trou), séparés physiquement, à haute énergie (celle du photon solaire). Le tour de force de PSII, c'est cette capacité à séparer très vite ces charges qui n'ont qu'une envie, celle de se recombiner, recombinaison qui anéantirait la photosynthèse en transformant simplement et inutilement l'énergie solaire en chaleur. Ce processus de séparation de charges se produit plusieurs fois. PSII a donc la capacité d'accumuler quatre trous sur un cluster de manganèse et de calcium (figure 1b), où ils se combinent pour transformer deux molécules d'eau en oxygène moléculaire, O_2 , qui s'échappe dans l'atmosphère et qui est celui que nous respirons. À l'autre bout, les électrons parcourent un long trajet (on parle de chaîne de transfert d'électrons) pour atteindre et transformer leurs cibles : soit d'autres molécules d'eau pour les convertir en H_2 , soit des molécules de CO_2 pour les convertir en molécules carbonées (1 kg de CO_2 conduit à 0,6 kg de biomasse en moyenne).

Le rendement théorique d'un tel processus photosynthétique avec les photosystèmes des organismes optimisés au cours de l'évolution ne dépasse pas 10 % et le rendement réel peut être beaucoup plus faible, de l'ordre de 1 % pour les plantes et de 4-5 % pour les microalgues les plus efficaces. Même si ces rendements sont particulièrement faibles, ils sont évidemment compensés par la quantité massive d'énergie solaire qui inonde la planète. De sorte que sur une puissance solaire de 100 000 TW, la biomasse produite stocke une puissance de 100 TW, soit plus de six fois la puissance consommée par l'humanité (16 TW).

Néanmoins, ce sont ces considérations de rendement qui continuent à laisser planer des doutes sur l'avenir des biocarburants. Il y a en effet de plus en plus d'opinions négatives sur cette stratégie des biocarburants. On peut citer l'article de H. Michel, prix Nobel de chimie, intitulé « The nonsense of the biofuels » [6]. La raison en est clairement la faible rendement de la photosynthèse naturelle et l'étendue des surfaces nécessaires à la culture des plantes et des algues pour des productions massives de carburants. Pour le transport de véhicules, un petit calcul, basé sur les rendements connus des différentes technologies, montre que

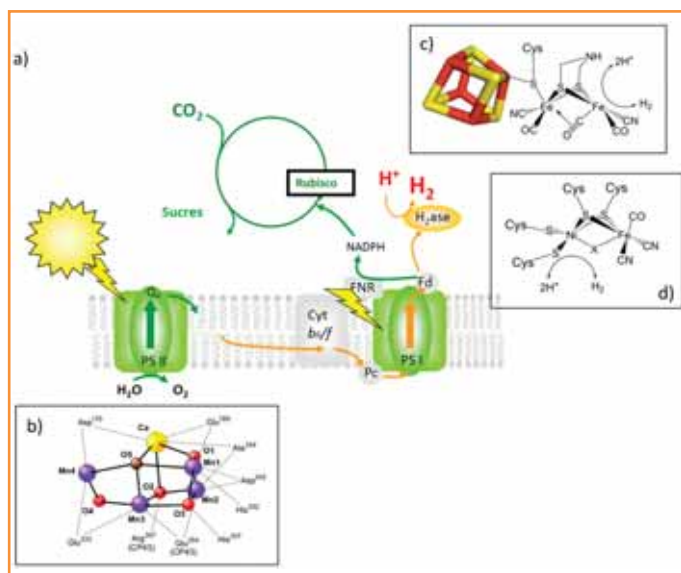


Figure 1 - a) Schéma de la photosynthèse naturelle : les photons solaires sont captés par les photosystèmes, PSII et PSI, et créent une séparation de charges. Les trous servent à oxyder l'eau en O_2 tandis que les électrons excités réduisent les protons en H_2 ou le CO_2 en sucres par exemple. b) Site actif du cluster Mn_4CaO_5 du photosystème II (PSII). c) Structure du site actif d'une hydrogénase (H_2ase) de la classe des $[\text{FeFe}]\text{-H}_2\text{ase}$. d) Structure du site actif d'une $[\text{NiFe}]\text{-H}_2\text{ase}$.

l'énergie produite par unité de surface est 500 fois (!) plus faible dans le scénario « Soleil-biocarburant-moteur à combustion » que dans le scénario « Soleil-photovoltaïque-batterie-moteur électrique ». De toute façon, toutes les études prospectives montrent qu'en 2050 une part encore très importante du transport sera assurée par les carburants fossiles, la part de l'électricité, de l'hydrogène et des biocarburants restant minoritaire.

La photosynthèse artificielle

Dans le contexte de la transition énergétique et de la recherche de méthodes de stockage de l'énergie solaire, on comprend que ce processus naturel de la photosynthèse, malgré ses rendements limités, constitue une source d'inspiration unique pour les chimistes. Représentant un énorme défi sur le plan fondamental, à cause de la complexité des réactions mises en œuvre, à la fois photochimiques, électrochimiques et catalytiques, la « photosynthèse artificielle » ouvre des perspectives uniques en matière de stockage d'énergie. Ces recherches sont déjà bien avancées mais ne débouchent sur des dispositifs de production à grande échelle que beaucoup plus tard.

De manière générale, un système photosynthétique artificiel, représenté ici par une cellule photoélectrochimique (figure 2), doit être capable :

- d'absorber des photons, idéalement dans le spectre visible (représentant 40 % de l'énergie solaire incidente), à l'aide de photosensibilisateurs synthétiques, du type des photosensibilisateurs utilisés par la nature, ou de matériaux semi-conducteurs solides ;
- de convertir l'énergie de ce photon en potentiel électrochimique par un processus de séparation de charges photo-induit ;
- d'utiliser ce potentiel électrochimique pour oxyder l'eau et réduire les protons ou le CO_2 ;

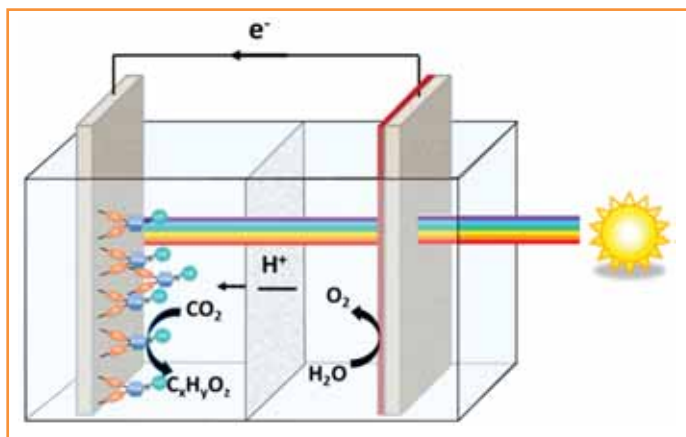


Figure 2 - Schéma d'une cellule photoélectrochimique : à droite, la photoanode qui avec l'aide d'un semi-conducteur convertit l'eau en oxygène ; à gauche, la cathode qui réduit le CO_2 en carburants.

- de catalyser efficacement et sélectivement ces réactions qui sont des processus, par nature, multiélectroniques, donc cinétiquement lents.

L'un des problèmes, parmi d'autres, à résoudre est l'utilisation, pour le développement de ces photosensibilisateurs, semi-conducteurs et catalyseurs, de métaux non nobles (comme le fer, le cobalt, le nickel, le manganèse ou le cuivre) à la place des métaux nobles (platine, or, ruthénium, rhodium, iridium), peu abondants et très chers, généralement utilisés dans les dispositifs technologiques actuels (pile à hydrogène, etc.).

Il existe à ce jour une grande variété de tels systèmes photosynthétiques artificiels décrits dans la littérature, sans qu'il soit possible d'identifier avec certitude celui qui aboutira à une application technologique viable [7]. Celui qui a le mieux popularisé cette stratégie, en développant le concept de « feuille artificielle », est le professeur Daniel Nocera, à l'Université de Harvard aux États-Unis. Pour la première fois, il a mis au point une cellule photoélectrochimique, à base de métaux non nobles, qui transforme, par simple éclairage solaire, de l'eau en oxygène et en hydrogène, avec un rendement de 4,7 %, comparable aux meilleures microalgues [8]. À la photoanode, la collecte de l'énergie solaire se fait à l'aide d'un semi-conducteur à base de silicium et l'oxydation de l'eau est assistée par un catalyseur à base d'oxyde de cobalt. Les électrons « énergétiques » éjectés de l'eau sont récupérés à la cathode où un alliage de nickel, de molybdène et de zinc catalyse la réduction de l'eau en hydrogène.

Les difficultés sont encore plus grandes en ce qui concerne la transformation du CO_2 , un sujet sur lequel notre laboratoire consacre tous ses efforts [9]. En effet, la molécule de CO_2 est particulièrement stable, ce qui impose des énergies considérables. Ceci explique que les dispositifs actuels travaillent avec des surtensions supérieures à 500 mV. D'autre part, son activation peut conduire à une multitude de produits, ce qui pose la question critique de la sélectivité des catalyseurs et des systèmes à utiliser. Enfin, la présence d'eau, réactif nécessaire, conduit également à la formation d'hydrogène, qu'il faut éviter. Nous développons par exemple actuellement des électrodes à base de cuivre, nanostructurées grâce à la mise au point de méthodes innovantes, qui ont l'avantage de transformer le CO_2 presque exclusivement en acide formique, un produit utilisé dans l'industrie chimique [10]. On peut penser que les recherches actuelles conduiront assez rapidement à des dispositifs qui transforment le CO_2

en molécules aussi simples que le monoxyde de carbone (CO), l'acide formique (HCOOH), le méthanol (CH_3OH) ou enfin le méthane et des hydrocarbures plus complexes.

Il y a une autre façon d'envisager, encore plus simplement, la photosynthèse artificielle. Il s'agit dans une première étape d'utiliser, classiquement, des panneaux photovoltaïques pour transformer l'énergie solaire en électricité, puis d'injecter dans un second temps cette électricité dans un électrolyseur. Ce schéma, avec deux dispositifs séparés, est plus simple en pratique pour les raisons suivantes. D'une part, il n'est plus nécessaire de mettre au point des photoélectrodes, assez complexes à optimiser. Les réactions se produisent, dans l'électrolyseur, sur des électrodes classiques : une anode, pour l'oxydation de l'eau, et une cathode, pour la transformation de l'eau en hydrogène ou du CO_2 en molécules carbonées. D'autre part, tous ces dispositifs, panneaux photovoltaïques et électrolyseurs, existent et font l'objet de toutes les attentions depuis longtemps. Il n'est donc pas question de les réinventer. Il convient surtout de profiter des améliorations apportées continuellement aux performances de ces technologies (rendement, stabilité, durabilité, recyclabilité...), de les développer à une plus grande échelle et également d'en diminuer le coût, notamment à travers la mise au point de catalyseurs à base de métaux non nobles. Avec un système photovoltaïque présentant un rendement de 25 % et un électrolyseur fonctionnant avec un rendement de 80 %, ce qui est envisageable, un rendement global de 20 % peut être espéré, bien supérieur à ceux de la photosynthèse naturelle. Aujourd'hui, on peut déjà atteindre des rendements de l'ordre de 7 % (rapport entre énergie chimique formée et énergie solaire utilisée) pour la conversion du CO_2 en CO, cependant en utilisant des catalyseurs à base d'oxyde d'iridium pour l'anode et de platine pour la cathode [11].

Avec de tels dispositifs, on peut donc imaginer un monde nouveau dans lequel chacun, à l'échelle d'une maison, d'un quartier ou d'un village, pourra, de façon autonome, produire le carburant nécessaire à son fonctionnement de tous les jours. Prenons l'exemple d'une maison française consommant 6 700 kWh/an ou 18 kWh/jour d'électricité (qui est la valeur moyenne de la consommation électrique en France), possédant sur son toit des panneaux photovoltaïques pour l'alimentation en électricité. Le stockage des excès d'énergie (obtenus les jours de grand soleil) se fait dans la cave, grâce à un électrolyseur qui convertit l'eau en oxygène et en hydrogène conservés dans des bonbonnes. Cette énergie chimique est utilisée la nuit ou les jours de pluie, grâce à une pile à combustible ou pile à hydrogène, dans la cave également, qui la convertit en électricité pour les besoins de la maison. Les calculs montrent qu'avec seulement 55 m² de panneaux, en électrolysant seulement 2,5 litres d'eau par jour qui produit 0,5 kg d'hydrogène par jour, on satisfait les besoins en électricité de cette maison [12]. Évidemment pour des maisons ou des villages moins consommateurs, qu'on trouve dans des régions pauvres du monde, on peut penser que ces technologies, lorsqu'elles seront moins coûteuses (il faudrait pouvoir réduire le coût global du système d'un facteur 4 au moins !) et donc accessibles, permettront enfin à ces populations d'améliorer leurs conditions de vie, grâce à l'énergie solaire dont elles ne manquent pas.

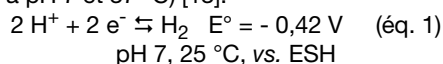
Des enzymes aux catalyseurs bioinspirés

Au-delà du processus général, certains composants des systèmes de photosynthèse artificielle peuvent être

spécifiquement bioinspirés. C'est le cas notamment des catalyseurs. De tels catalyseurs bioinspirés présentent de nombreux avantages. Faciles à synthétiser et peu coûteux à produire à grande échelle car ils ne renferment généralement pas de métaux nobles ou rares (Pt, Pd, Ir, Rh ou Ru), ils peuvent, contrairement aux enzymes dont ils s'inspirent, être utilisés dans de nombreux solvants organiques ou même dans l'eau pour certains et dans une grande gamme de température ou de pression. Ils sont également moins sensibles à l'oxydation à l'air. Parmi les inconvénients, les catalyseurs bioinspirés sont souvent moins actifs, moins stables et moins sélectifs que les enzymes. Solubles, ils souffrent également d'un problème récurrent, à savoir celui de leur intégration dans un procédé technologique. Ainsi, la découverte d'un catalyseur moléculaire prometteur pour une application industrielle appelle souvent son greffage sur un matériau insoluble.

Les hydrogénases

Ces métalloenzymes catalysent la réduction des protons en hydrogène et l'oxydation de l'hydrogène (éq. 1) en fonctionnant au potentiel standard du couple H^+/H_2 sans aucune surtension électrochimique (c'est-à-dire sans nécessiter plus d'énergie que celle strictement requise par la thermodynamique) et avec une grande efficacité (une enzyme hydrogénase produit de 1 500 à 9 000 molécules d'hydrogène par seconde à pH 7 et 37 °C) [13].



Déposées sur des électrodes, elles fonctionnent de façon réversible, ce qui permet d'envisager des dispositifs (électrolyseurs et piles à combustible) utilisant des bioélectrodes à base d'hydrogénases. Il existe deux types d'hydrogénases, en fonction de la nature de leur site actif (figure 1c-d). La première famille contient un site à fer binucléaire. L'un de ces atomes de fer est couplé à un centre [4Fe-4S] par un ligand cystéine commun, tandis qu'un pont dithiolate, une dithiométhylamine dont l'atome d'azote joue un rôle catalytique essentiel pour le transfert des protons, relie les deux atomes de fer (figure 1c). La seconde famille contient un centre hétérobinucléaire, avec un atome de nickel et un atome de fer (figure 1d). Enfin, dans tous ces systèmes, une chaîne de clusters fer-soufre assure le contact électrique entre le site actif et la surface de la protéine où viennent réagir des accepteurs ou des donneurs d'électrons.

Les performances de ces sites actifs ainsi que leur relative simplicité ont conduit au cours des quinze dernières années de nombreux chimistes à synthétiser des complexes mimant leur structure [14]. Certains peuvent être remarquablement actifs. L'un des systèmes synthétiques bioinspirés les plus performants est le matériau à base de nickel mis au point avec V. Artero en 2009 (figure 3) [15]. Il s'agit d'un complexe diposphine de nickel attaché à des nanotubes de carbone qui présente des caractéristiques structurales et fonctionnelles proches de celles du site actif naturel des hydrogénases [15]. En particulier, sur le ligand un atome d'azote pour l'échange de protons, comme celui de la dithiométhylamine dans l'enzyme, est essentiel à l'activité tandis que les nanotubes de carbone, mimant la chaîne de clusters fer-soufre dans l'enzyme, assurent la conduction électrique à « longue » distance.

Depuis, les travaux de V. Artero ont permis d'améliorer considérablement ce catalyseur pour en faire un matériau dont les performances se rapprochent de celles du platine

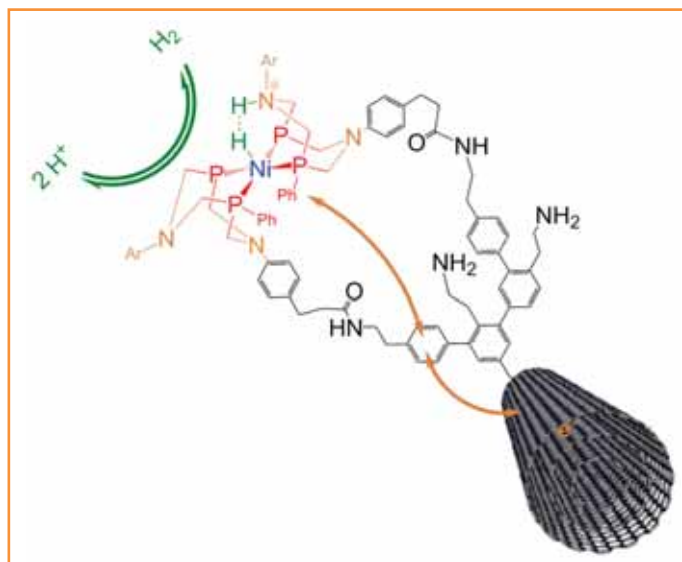
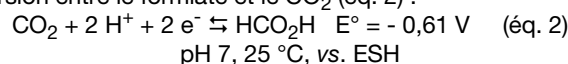


Figure 3 - Représentation schématisée d'un matériau catalytique issu du greffage d'un complexe bioinspiré de nickel sur un nanotube de carbone.

[16]. Il a également été utilisé pour construire la première pile à hydrogène sans métaux nobles [17].

Les formiate-déshydrogénases

Ces métalloenzymes bactériennes catalysent l'interconversion entre le formiate et le CO_2 (éq. 2) :



Certaines formiate-déshydrogénases (FDH) ont dans leur site actif un atome de molybdène, évoluant entre les états redox Mo(IV) et Mo(VI), complexé par un ligand très particulier à fonction dithiolène, la molybdoptérine (figure 4). D'autres FDH contiennent du tungstène à la place du molybdène.

En 2008, J. Hirst à Cambridge en Angleterre a pour la première fois utilisé une FDH, issue d'une bactérie anaérobie, *Syntrophobacter fumaroxidans*, comme matériau d'électrode pour l'électroréduction du CO_2 [18]. Adsorbée à la surface d'une électrode de graphite, l'enzyme se comporte comme un remarquable électrocatalyseur, fonctionnant à l'équilibre thermodynamique. Les réactions à l'électrode se font avec des vitesses importantes (supérieures à tous les catalyseurs

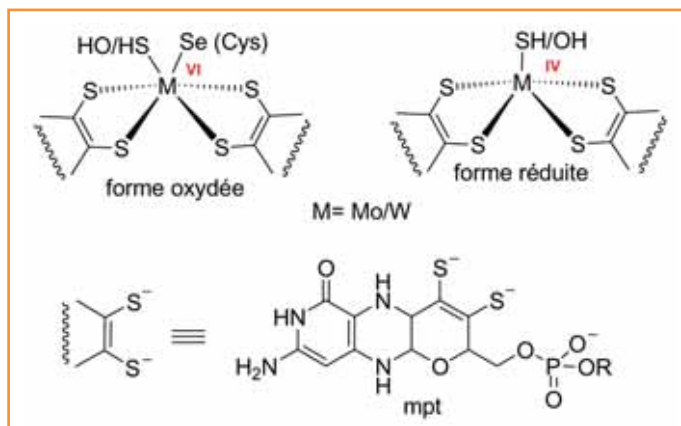


Figure 4 - Structure du site actif des formiate-déshydrogénases (mpt : ligand molybdoptérine).

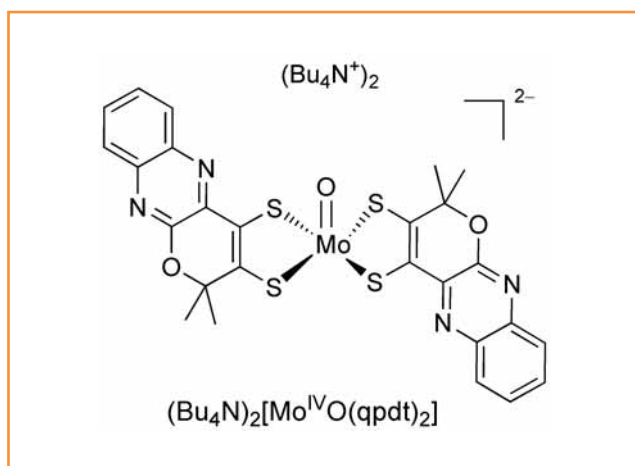


Figure 5 - Structure d'un complexe dithiolène de molybdène, mimant le site actif des formiate-déshydrogénases.

moléculaires testés dans les mêmes conditions) et des rendements faradiques de 100 %. Dans des conditions d'électrolyse, la réaction est très sélective, ne produisant que de l'acide formique (40 000 cycles catalytiques par heure et par enzyme adsorbée à pH 6,0 avec un potentiel de - 0,8 V vs. ESH, 25 °C). Ce résultat ouvre des perspectives pour le développement de bioélectrodes, même si la complexité, la fragilité et le coût de production de ces enzymes constituent évidemment de sérieux handicaps.

Par ailleurs, il permet d'envisager la préparation de catalyseurs biomimétiques et bioinspirés à base de molybdène et de tungstène et de ligands dithiolènes mimant le ligand naturel. C'est l'approche que nous suivons au laboratoire depuis peu. Pour la première fois, nous avons préparé un complexe bis-dithiolène de molybdène bioinspiré, présentant des caractéristiques structurales très proches de celles des sites actifs des FDH (figure 5) [19]. Même si ce complexe ne catalyse pas la réduction du CO₂, il présente d'excellentes activités de catalyseur pour l'électroréduction des protons en hydrogène [20]. Ces travaux ouvrent la voie vers de nouveaux catalyseurs pour des réactions multiélectroniques et multi-protoniques complexes.

Conclusion

Depuis F. Wöhler, qui réalisa la première synthèse de l'urée, pour le chimiste, reproduire un morceau de la matière vivante, en quelque sorte reconstruire un fragment de vie, ou plutôt d'une autre vie, puisqu'en effet la chimie bioinspirée nous emmène dans des mondes matériels que le monde vivant n'a pas explorés ou n'a pas retenus, est une source de bonheur inégalé. Avec la photosynthèse artificielle, il s'agit de saisir, maîtriser l'énergie solaire et l'enfermer dans nos moteurs, nos maisons et nos usines. Il faudra réussir ce projet en moins de temps que ne l'a fait la nature vivante, qui a mis des milliards d'années pour transformer la lumière qui nous inonde en carburants cellulaires.

Références

- [1] Fontecave M., Editorial: Sustainable chemistry for energizing the planet, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2015**, 54(24), p. 6946.
- [2] Grand D., Le Brun C., Vidil R., *Realistic Energy*, **2015**, www.realisticenergy.info
- [3] Tran P.D., Artero V., Fontecave M., Water electrolysis and photoelectrolysis on electrodes engineered using biological and bio-inspired molecular systems, *Energy Environ. Sci.*, **2010**, 3(6), p. 727.
- [4] Andreiadis E.S., Chavarot-Kerlidou M., Fontecave M., Artero V., Artificial photosynthesis: from molecular catalysts for light-driven water splitting to photoelectrochemical cells, *Photochem. Photobiol.*, **2011**, 87(5), p. 946.
- [5] Faunce T., Styring S., Wasielewski M.R., Brudvig G.W., Rutherford A.W., Messinger J., Lee A.F., Hill C.L., deGroot H., Fontecave M. et al., Artificial photosynthesis as a frontier technology for energy sustainability, *Energy Environ. Sci.*, **2013**, 6(4), p. 1074.
- [6] Michel H., Editorial: The nonsense of biofuels, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, 51(11), p. 2516.
- [7] Kaeffer N., Queyriaux N., Chavarot-Kerlidou M., Fontecave M., Artero V., Les carburants solaires : photosynthèse artificielle et procédés photo-électrochimiques, *L'Act. Chim.*, **2015**, 397-398, p. 63.
- [8] Reece S.Y., Hamel J.A., Sung K., Jarvi T.D., Esswein A.J., Pijpers J.J.H., Nocera D.G., Wireless solar water splitting using silicon-based semiconductors and Earth-abundant catalysts, *Science*, **2011**, 334(6056), p. 645.
- [9] Elgrishi N., Artero V., Fontecave M., Activation du dioxyde de carbone : enzymes, catalyseurs bioinspirés et photosynthèse artificielle, *L'Act. Chim.*, **2013**, 371-372, p. 95.
- [10] Huan T.N., Andreiadis E.S., Heidkamp J., Simon P., Derat E., Cobo S., Royal G., Bergmann A., Strasser P., Dau H. et al., From molecular copper complexes to composite electrocatalytic materials for selective reduction of CO₂ to formic acid, *J. Mater. Chem. A*, **2015**, 3(7), p. 3901.
- [11] Schreier M., Curvat L., Giordano F., Steier L., Abate A., Zakeeruddin S.M., Luo J., Mayer M.T., Grätzel M., Efficient photosynthesis of carbon monoxide from CO₂ using perovskite photovoltaics, *Nat. Commun.*, **2015**, 6, p. 7326.
- [12] Artero V., Guillet N., Fruchart D., Fontecave M., L'hydrogène : une énergie propre pour demain ? *Pour la Science*, **2011**, 405.
- [13] Lubitz W., Ogata H., Rüdiger O., Reijerse E., Hydrogenases, *Chem. Rev.*, **2014**, 114(8), p. 4081.
- [14] Simmons T.R., Berggren G., Bacchi M., Fontecave M., Artero V., Mimicking hydrogenases: from biomimetics to artificial enzymes, *Coord. Chem. Rev.*, **2014**, 270-271, p. 127.
- [15] Le Goff A., Artero V., Jusselme B., Phong D.T., 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(5958), p. 1384.
- [16] Huan T.N., Jane R.T., Benayad A., Guetaz L., Tran P.D., Artero V., Bio-inspired noble metal-free nanomaterials approaching platinum performances for H₂ evolution and uptake, *Energy Environ. Sci.*, **2016**, 9(3), p. 940.
- [17] Tran P.D., Morozan A., Archambault S., Heidkamp J., Chenevier P., Dau H., Fontecave M., Martinet A., Jusselme B., Artero V., A noble metal-free proton-exchange membrane fuel cell based on bio-inspired molecular catalysts, *Chem. Sci.*, **2015**, 6(3), p. 2050.
- [18] Reda T., Plugge C.M., Abram N.J., Hirst J., Reversible interconversion of carbon dioxide and formate by an electroactive enzyme, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **2008**, 105(31), p. 10654.
- [19] Porcher J.-P., Fogeron T., Gomez-Mingot M., Chamoreau L.-M., Li Y., Fontecave M., Synthesis and reactivity of a bio-inspired dithiolene ligand and its Mo oxo complex, *Chem. Eur. J.*, **2016**, 22(13), p. 4447.
- [20] Porcher J.-P., Fogeron T., Gomez-Mingot M., Derat E., Chamoreau L.-M., Li Y., Fontecave M., A bio-inspired molybdenum complex as a catalyst for the photo- and electroreduction of protons, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2015**, 54(47), p. 14090.



M. Fontecave

Marc Fontecave (auteur correspondant) est professeur au Collège de France (Laboratoire de Chimie des Processus Biologiques)*, président de la Fondation du Collège de France et membre de l'Académie des sciences.



M. Gomez-Mingot

Maria Gomez-Mingot est ingénieure de recherche au Collège de France, Laboratoire de Chimie des Processus Biologiques*.

* Collège de France, Laboratoire de Chimie des Processus Biologiques, 11 place Marcelin Berthelot, F-75231 Paris Cedex 05. Courriel : marc.fontecave@college-de-france.fr

L'hydrogène

De la catalyse bioinspirée à la construction de (photo)électrodes moléculaires

Nicolas Queyriaux, Jean-François Lefebvre, Vincent Artero
et Murielle Chavarot-Kerlidou

Résumé	Exploiter des ressources naturelles abondantes, telles que l'eau et le Soleil, pour fabriquer des carburants est l'un des grands défis à relever dans le contexte de la transition énergétique. Dans ce cadre, les chimistes moléculaires puisent leur inspiration dans la Nature afin de développer des catalyseurs et des systèmes photocatalytiques efficaces pour produire de l'hydrogène. L'intégration de ces derniers dans des dispositifs fonctionnels est aujourd'hui émergente.
Mots-clés	Hydrogène, catalyse bioinspirée, photosynthèse, (photo)électrodes.
Abstract	Hydrogen: from bioinspired catalysis to the construction of molecular (photo)electrodes The production of fuels from sustainable and abundant sources, such as sunlight and water, is one of the biggest challenges of the 21 st century to set up a novel energetic scenario. In this context, molecular chemists find inspiration in Nature to develop efficient H ₂ -evolving catalysts and photocatalytic systems. The first functional devices based on the latter are today emerging.
Keywords	Hydrogen, bioinspired catalysis, photosynthesis, (photo)electrodes.

Dans le contexte actuel de développement d'un nouveau mix énergétique, la production d'hydrogène par des approches de chimie bioinspirée et de photosynthèse artificielle [1] (voir l'article de M. Fontecave et M. Gomez-Mingot p. 46) fait l'objet de recherches intensives depuis une dizaine d'années de par le monde, et en particulier par les chimistes moléculaires grenoblois [2].

Catalyseurs de cobalt pour la production d'hydrogène

Depuis plusieurs années, les chercheurs s'inspirent des enzymes hydrogénases pour élaborer de nouveaux catalyseurs moléculaires de production d'hydrogène, sans platine, mais à base de métaux peu coûteux et abondants dans la nature. Bien que le cobalt n'ait pas de pertinence biologique pour la production d'hydrogène, ce métal s'est révélé particulièrement efficace pour le développement de catalyseurs efficaces et stables [3]. L'activité photocatalytique d'une première génération de catalyseurs de cobalt, à base de ligands glyoxime (appelés cobaloximes, *figure 1*), a été initialement décrite par le groupe de J.-M. Lehn en 1983 [4]. Ces complexes pseudo-macrocycliques ont fait l'objet de nombreuses études depuis une dizaine d'années, pour leurs propriétés électrocatalytiques mais aussi en combinaison avec des photosensibilisateurs variés [3].

Cette sphère de coordination souffre néanmoins d'une stabilité limitée en milieu aqueux acide. C'est pourquoi notre groupe a choisi d'évaluer les propriétés d'une autre famille de complexes de cobalt, à base de ligands diimine-dioxime [5]. Cette stratégie s'est révélée efficace puisque les catalyseurs diimine-dioxime de cobalt (*figure 1*) se sont révélés tout aussi

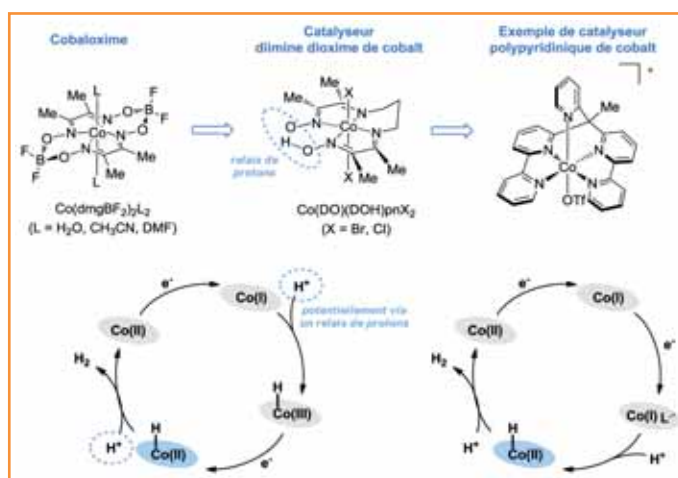


Figure 1 - Catalyseurs moléculaires de réduction des protons à base de cobalt et mécanismes catalytiques associés.

actifs et plus stables en conditions électrocatalytiques, grâce à l'effet chélate du ligand tétradente. Il a été en particulier montré que le pont bis-oximate jouait le rôle de relais de protons, selon un mécanisme similaire à celui rencontré dans les enzymes hydrogénases, diminuant ainsi la surtension requise pour la réduction des protons. Cette deuxième génération de catalyseurs a trouvé elle aussi des applications en photocatalyse de production d'H₂ [6].

L'optimisation de ces systèmes catalytiques passe tout d'abord par le décryptage de leur mécanisme catalytique via des études d'électrocatalyse, avec le support de calculs DFT [7]. Ainsi, pour ces deux premières générations de

catalyseurs, il est aujourd'hui communément admis que l'intermédiaire actif est un hydruure de cobalt(II), Co(II)-H . Le mécanisme implique une séquence de transferts d'électrons et de protons au centre catalytique : un dérivé réduit Co(I) est tout d'abord généré ; cet intermédiaire hautement nucléophile réagit avec un proton pour former un premier hydruure de cobalt(III), Co(III)-H . Il est ensuite nécessaire de le réduire en Co(II)-H pour initier une nouvelle étape de protonation, libérant ainsi H_2 (figure 1). La caractérisation des intermédiaires réactionnels impliqués dans ce cycle catalytique est une autre facette de ces études. Par exemple, les techniques d'absorption des rayons X résolues en temps apportent des informations précises sur le degré d'oxydation et la coordination du centre métallique à différents stades du cycle catalytique [8].

Les recherches s'orientent aujourd'hui vers la conception de ligands polypyridiniques plus robustes (figure 1, droite). Remplacer les fonctions imines ou oximes par des pyridines confère en effet au catalyseur une stabilité accrue vis-à-vis des phénomènes de dégradation identifiés précédemment, telle l'hydrogénation des ligands. Les premiers catalyseurs de troisième génération sont ainsi apparus dans la littérature en 2010 et ont depuis prouvé leur efficacité [9]. La présence de groupements redox-actifs dans la sphère de coordination du cobalt, bipyridine typiquement, permet aussi de mettre en œuvre de nouveaux mécanismes catalytiques assistés par le ligand, impliquant un dérivé qui peut être formellement décrit comme un complexe de Co^0 , mais où un équivalent réducteur est stocké sur le ligand et qui est ainsi accessible à un potentiel plus favorable. Sa protonation conduit alors à l'intermédiaire actif Co(II)-H (figure 1, droite).

De la molécule au matériau actif en milieu aqueux : construction rationnelle de (photo)électrodes par une approche moléculaire

Les connaissances acquises sur les cobaloximes et les complexes diimine-dioxime de cobalt ont récemment permis leur intégration dans de premiers dispositifs électrocatalytiques et photo-électrocatalytiques. Le greffage covalent du catalyseur diimine-dioxime de cobalt sur une électrode en nanotubes de carbone a ainsi été réalisé dans notre groupe par une approche convergente, reposant sur une étape de cycloaddition de Huisgen (figure 2). L'activité catalytique en milieu aqueux tamponné de ce nanomatériau s'avère extrêmement stable sur le long terme, l'hétérogénéisation du catalyseur moléculaire renforçant sa robustesse [10].

Les cobaloximes ont, quant à elles, été assemblées avec des photosensibilisateurs moléculaires et immobilisées sur oxyde de nickel (semi-conducteur de type p) [11]. Les activités photo-électrocatalytiques obtenues sont prometteuses et témoignent de la faisabilité de cette approche moléculaire. L'optimisation de ces premiers dispositifs nécessite cependant une compréhension fine des différents paramètres (structuraux, électroniques, cinétiques) contrôlant leur efficacité. La démarche que nous avons entreprise est basée sur une analyse comparative mettant en jeu : i) la nature et la structuration de l'oxyde conducteur constituant le matériau d'électrode ; ii) la nature du photosensibilisateur et son mode de greffage ; iii) le catalyseur de cobalt ; et iv) le mode d'assemblage des deux partenaires (covalent vs co-greffage ; figure 3, haut). Pour cela, des photo-électrodes modèles sont préparées par sensibilisation de différents films d'oxydes

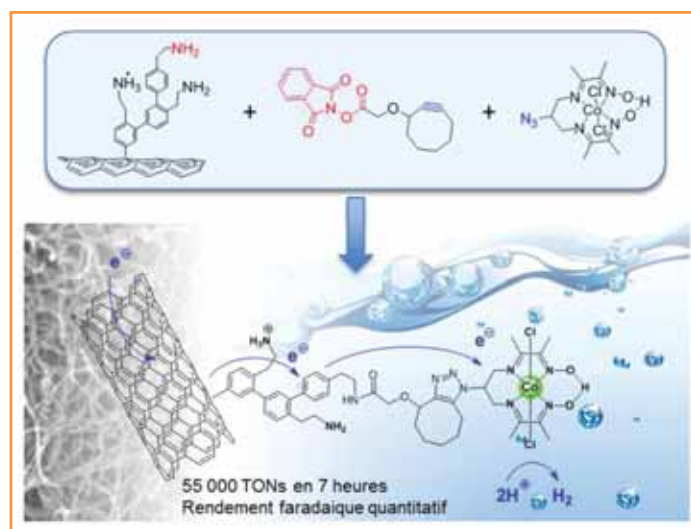


Figure 2 - Ingénierie moléculaire mise en œuvre pour la construction d'une cathode de production d'hydrogène active en milieu aqueux.

conducteurs transparents par des photosensibilisateurs variés, colorants organiques ou complexes de ruthénium photoactifs [12]. Leurs propriétés photo-électrochimiques sont ensuite évaluées dans des conditions aqueuses pertinentes pour la catalyse [12]. Ainsi, sous irradiation dans le visible, des photocourants cathodiques sont générés en tampon acétate à pH 4,5 (pH d'activité du catalyseur diimine-dioxime de cobalt), en présence d'un accepteur d'électrons irréversible en solution, le complexe $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ (figure 3, bas). L'intensité de ces photocourants témoigne de l'efficacité des différents transferts d'électrons initiés après excitation du photosensibilisateur greffé.

Nous nous investissons en parallèle dans la synthèse de complexes hétéroleptiques de ruthénium fonctionnalisés à la fois pour un greffage stable (quatre fonctions de greffage phosphonates) et pour un couplage covalent avec un catalyseur de cobalt, ou possédant des propriétés optimisées pour la stratégie de co-greffage, par exemple ce complexe polypyridinique de ruthénium comportant un ligand dipyrrophenazine (figure 3, bas).

Dans une autre approche inspirée de la photosynthèse, l'introduction de sites pouvant stocker transitoirement les électrons au cours du processus photo(électro)catalytique est aujourd'hui abordée [2]. Cette propriété de photo-accumulation de charge [13] permet de mettre en synergie la nature mono-électronique de l'état de séparation de charge photo-induit avec un processus catalytique multiélectronique concerté, tel que la réduction à deux électrons des protons en H_2 , et pourrait s'avérer stratégique pour optimiser l'activité de ces dispositifs.

Conclusion

Le développement de systèmes électro- et photocatalytiques de production d'hydrogène par des approches de chimie bioinspirée et de photosynthèse artificielle est un domaine de recherche en plein essor. La mise au point de catalyseurs pour les réactions multiélectroniques, l'élaboration de photosensibilisateurs moléculaires incorporant des sites de stockages d'équivalents redox ou l'immobilisation de ces espèces sur des (photo)électrodes sont autant d'aspects qui illustrent combien l'ingénierie moléculaire peut être mise à profit dans un cadre pluridisciplinaire, où l'interface avec

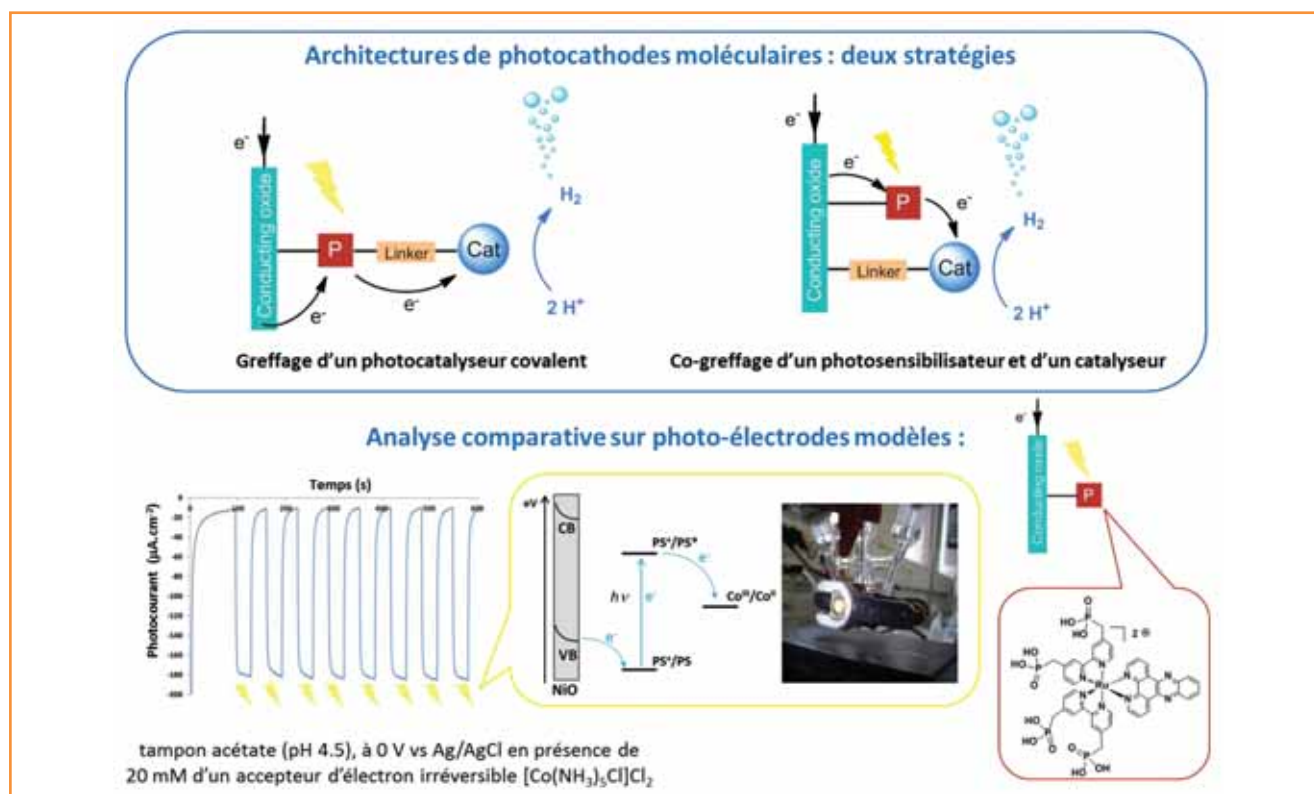


Figure 3 - Représentation schématique des architectures de photocathodes moléculaires de production d'hydrogène décrites dans la littérature (haut) ; évaluation des propriétés photo-électrochimiques de photo-électrodes modèles développées dans notre équipe (bas).

d'autres expertises (spectroscopistes, théoriciens, chimistes des matériaux...) est essentielle.

Les auteurs remercient le LabEx Arcane (ANR-11-LABX-0003-01) pour son soutien via son axe de recherches en chimie bioinspirée, le programme européen COST CM1202 « Perspect-H₂O », ainsi que tous les collaborateurs impliqués dans ces projets.

Références

- Kaeffer N., Queyriaux N., Chavarot-Kerlidou M., Fontecave M., Artero V., Les carburants solaires : photosynthèse artificielle et procédés photo-électrochimiques, *L'Act. Chim.*, **2015**, 397-398, p. 63.
- Laboratoire d'excellence (Labex) « Arcane, une chimie bio-motivée », www.labex-arcane.fr
- Artero V., Chavarot-Kerlidou M., Fontecave M., Splitting water with cobalt, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, 50, p. 7238.
- Hawecker J., Lehn J.-M., Ziessel R., Efficient homogeneous photochemical hydrogen generation and water reduction mediated by cobaloxime or macrocyclic cobalt complexes, *New J. Chem.*, **1993**, 7, p. 271.
- Kaeffer N., Chavarot-Kerlidou M., Artero V., Hydrogen evolution catalyzed by cobalt diimine-dioxime complexes, *Acc. Chem. Res.*, **2015**, 48, p. 1286.
- Probst B., Guttentag M., Rodenberg A., Hamm P., Alberto R., Photocatalytic H₂ production from water with rhenium and cobalt complexes, *Inorg. Chem.*, **2011**, 50, p. 3404 ; Zhang P., Jacques P.-A., Chavarot-Kerlidou M., Wang M., Sun L., Fontecave M., Artero V., Phosphine coordination to a cobalt diimine-dioxime catalyst increases stability during light-driven H₂ production, *Inorg. Chem.*, **2012**, 51, p. 2115.
- Solis B.H., Hammes-Schiffer S., Theoretical analysis of mechanistic pathways for hydrogen evolution catalyzed by cobaloximes, *Inorg. Chem.*, **2011**, 50, p. 11252 ; Bhattacharjee A., Andreiadis E.S., Chavarot-Kerlidou M., Fontecave M., Field M.J., Artero V., A computational study of the mechanism of hydrogen evolution by cobalt(diimine-dioxime) catalysts, *Chem. Eur. J.*, **2013**, 19, p. 15166.
- Smolentsev G., Guda A., Zhang X., Haldrup K., Andreiadis E.S., Chavarot-Kerlidou M., Canton S.E., Nachtegaal M., Artero V., Sundstrom V., Pump-flow-probe X-ray absorption spectroscopy as a tool for studying intermediate states of photocatalytic systems, *J. Phys. Chem. C*, **2013**, 117, p. 17367 ; Smolentsev G., Ceconi B., Guda A., Chavarot-Kerlidou M., van Bokhoven J.A., Nachtegaal M., Artero V., Microsecond X-ray absorption spectroscopy identification of CoI intermediates in cobaloxime-catalyzed hydrogen evolution, *Chem. Eur. J.*, **2015**, 21, p. 15158.
- Queyriaux N., Jane, R.T., Massin J., Artero V., Chavarot-Kerlidou M., Recent developments in hydrogen evolving molecular cobalt(II)-polypyridyl catalysts, *Coord. Chem. Rev.*, **2015**, 304-305, p. 3 ; Zee D.Z., Chantarojsiri T., Long J.R., Chang C.J., Metal-polypyridyl catalysts for electro- and photochemical reduction of water to hydrogen, *Acc. Chem. Res.*, **2015**, 48, p. 2027.
- Andreiadis E.S., Jacques P.-A., Tran P.D., Leyris A., Chavarot-Kerlidou M., Jousseme B., Matheron M., Pécaut J., Palacin S., Fontecave M., Artero V., Molecular engineering of a cobalt-based electrocatalytic nanomaterial for H₂ evolution under fully aqueous conditions, *Nat. Chem.*, **2013**, 5, p. 48.
- Collomb M.N., Fortage J., Photoélectrochimie, photocatalyse et énergie, *L'Act. Chim.*, **2015**, 400-401, p. 23.
- Hamd W., Chavarot-Kerlidou M., Fize J., Muller G., Leyris A., Matheron M., Courtin E., Fontecave M., Sanchez C., Artero V., Laberty-Robert C., Dye-sensitized nanostructured crystalline mesoporous tin-doped indium oxide films with tunable thickness for photoelectrochemical applications, *J. Mater. Chem. A*, **2013**, 1, p. 8217 ; Massin J., Bräutigam M., Kaeffer N., Queyriaux N., Field M.J., Schacher F.H., Popp J., Chavarot-Kerlidou M., Dietzek B., Artero V., Dye-sensitized PS-b-P2VP-templated nickel oxide films for photoelectrochemical applications, *Interface Focus*, **2015**, 5, p. 20140083.
- Pellegrin Y., Odobel F., Molecular devices featuring sequential photoinduced charge separations for the storage of multiple redox equivalents, *Coord. Chem. Rev.*, **2011**, 255, p. 2578.



N. Queyriaux



J.-F. Lefebvre



V. Artero



M. Chavarot-Kerlidou

Nicolas Queyriaux a été doctorant, Jean-François Lefebvre a été postdoctorant, Vincent Artero est directeur de recherche, et Murielle Chavarot-Kerlidou (auteur correspondant) est chargée de recherche au Laboratoire de Chimie et Biologie des Métaux (LCBM)*.

* Laboratoire de Chimie et Biologie des Métaux, UMR 5249, Université Grenoble Alpes/CNRS/CEA, CEA-Grenoble/BIG/CBM, Bat. K', 17 avenue des Martyrs, F-38054 Grenoble Cedex 9.
Courriels : vincent.artero@cea.fr ; murielle.chavarot-kerlidou@cea.fr

De la lumière à l'énergie : de la photosynthèse au photovoltaïque

Daniel Lincot

Résumé

Après un rappel de la ressource solaire, la chaîne de transformation énergétique issue de l'absorption dans les matériaux est présentée en mettant l'accent sur les mécanismes principaux mis en œuvre dans la photosynthèse naturelle et les grandeurs caractéristiques en matière de conversion d'énergie. La comparaison est faite avec les mécanismes conduisant à la conversion photovoltaïque dans les semi-conducteurs. Le foisonnement actuel des différentes filières photovoltaïques est ensuite présenté et analysé en cherchant à dégager des relations entre les deux domaines. Les résultats obtenus sur la filière couches minces CIGS sont plus précisément présentés, avec en particulier un focus sur le concept nouveau de microcellules. L'accent est mis sur une certaine convergence entre l'évolution actuelle de la conversion photovoltaïque et les connaissances issues de la photosynthèse.

Mots-clés

Lumière, photosynthèse, photovoltaïque, silicium, couches minces, microcellules, CIGS.

Abstract

From light to energy: photosynthesis to photovoltaics

After recalling the solar resource characteristics, the energy conversion chain on Earth is presented with emphasis on the main mechanisms involved in natural photosynthesis and related energy conversion efficiency. The comparison is made with the mechanisms leading to the photovoltaic conversion in semiconductor devices. The rapid emergence of new photovoltaic devices and concepts is then presented and analyzed by looking for relations between the two areas. Results on CIGS thin film solar cells are recalled, especially for the new concept of microcells under concentration. Synergies between photovoltaics and photosynthesis are paving the way for the future.

Keywords

Light, photons, photosynthesis, photovoltaics, silicon, thin film solar cells.

Tout commence avec le Soleil, cet immense réacteur nucléaire de 700 000 km de rayon : les atomes d'hydrogène y fusionnent, libérant une quantité considérable d'énergie sous forme de photons. Même à 150 millions de kilomètres, chaque mètre carré de l'espace face au Soleil au niveau de la Terre reçoit une puissance lumineuse continue d'environ 1 350 watt, soit une puissance lumineuse totale de 173 000 TW (voir *tableau*).

La Terre intercepte ainsi en permanence sous forme de lumière l'équivalent de la puissance de plus de 100 millions de réacteurs nucléaires. La lumière du ciel est donc une formidable source d'énergie disponible à la surface de la Terre, de loin beaucoup plus importante que les autres sources non solaires.

La traversée de l'atmosphère s'accompagne d'une diminution d'environ 30 % de cette puissance du fait des pertes par réflexion. Une valeur de 1 000 W par m² est retenue comme la valeur standard au niveau du sol (Soleil au zénith par temps clair avec un angle de 45°). Contrairement à la situation hors atmosphère, la puissance au niveau du sol est variable. Ainsi la ressource énergétique solaire annuelle va de 0,7 à près de 3 MWh par m² dans la majeure partie du globe terrestre, en fonction de la latitude.

Les processus de transformation énergétique

Comme l'indique le *tableau*, l'énergie lumineuse qui arrive à la surface de la Terre est majoritairement convertie en chaleur, conduisant pour une part importante à l'évaporation de l'eau, pour une moindre part à la formation de vent et de vagues (qui redonnent en partie de la chaleur par frottement) et pour une très faible part à la photosynthèse (0,023 %). Notons que la puissance moyenne résultant de l'activité humaine en énergie primaire est d'environ 18 TW (en 2012), soit 6 700 fois moins élevée, mais qu'elle se rapproche de celle de la photosynthèse.

Dans tous les cas, la première étape de transformation résulte de l'absorption des photons par la matière (*figure 1*). Cette absorption se fait par excitation des électrons périphériques ou de liaison, de leur niveau d'équilibre à un niveau d'énergie plus élevé, ce qui correspond à une première transformation ultrarapide (quelques femtosecondes) sous forme d'énergie électrique, les électrons étant portés à un potentiel

Tableau - Bilan énergétique à la surface de la Terre (1 TW = 10¹² watts) (d'après [1]).

Puissance solaire incidente (hors atmosphère) 173 000 TW	
Réflexion directe	52 000 TW (30 %)
Conversion directe en chaleur	78 000 TW (45 %)
Évaporation de l'eau	39 000 TW (22 %)
Vent et vagues	3 600 TW (2 %)
Photosynthèse	40 TW (0,02 %)
Marées : 3 TW	
Géothermie : 32,3 TW	

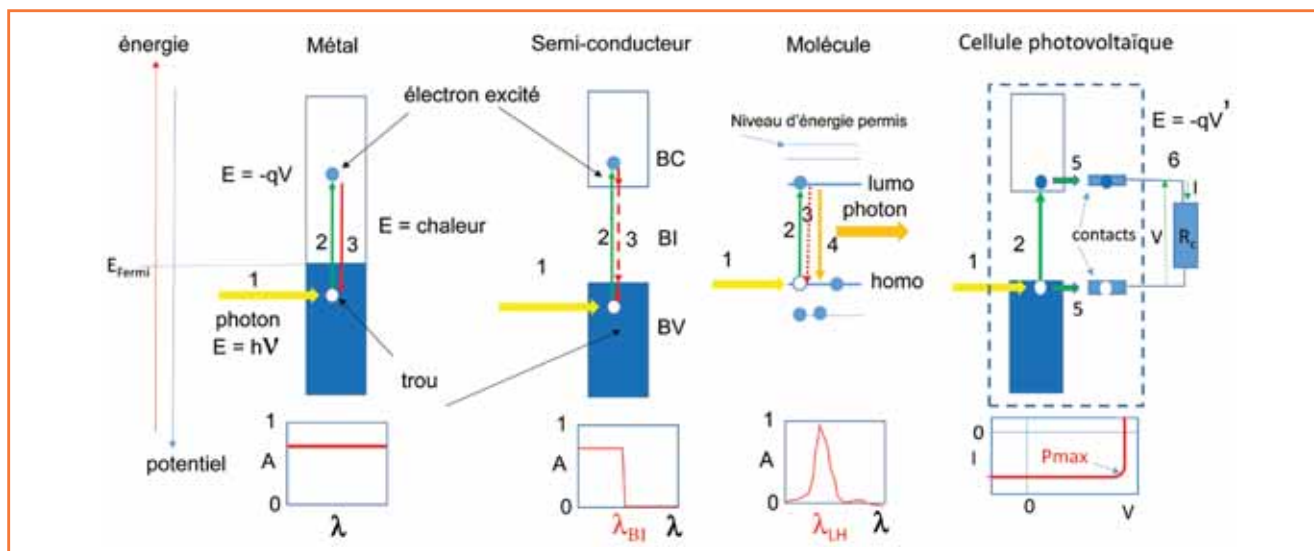


Figure 1 - **Diagramme énergétique du processus d'absorption des photons dans la matière et de restitution de l'énergie dans le cas d'un métal, d'un semi-conducteur et d'une molécule.** Processus élémentaires : 1) photon incident ; 2) création d'une paire électron-trou (exciton) ; 3) recombinaison non radiative en chaleur ; 4) recombinaison radiative (rémission d'un photon) ; 5) transferts électroniques externes (photosynthèse et photovoltaïque). En bas : spectres d'absorption optique (métal, molécule, semi-conducteur) et caractéristique courant-tension d'une cellule photovoltaïque.

plus négatif, tandis que des trous d'électrons (de charge équivalente positive) sont formés au niveau initial (appelés excitons ou paires électron-trou). *Ainsi la première transformation est de nature électrique.* Dans le cas des métaux (figure 1 à gauche), les niveaux d'énergie se présentent sous forme d'un continuum d'énergie permise, occupé jusqu'au niveau de Fermi et vide ensuite. Le spectre d'absorption est alors pratiquement constant sur la gamme des longueurs d'onde du spectre solaire. Le retour à l'équilibre s'effectue principalement par une descente en cascade de l'électron qui cède progressivement son énergie au réseau cristallin par interaction avec les phonons. Ce processus est extrêmement rapide avec des durées de vie pouvant être inférieures à la picoseconde. La conversion d'énergie se fait alors sous forme thermique. Ce processus reste largement majoritaire dans des matériaux qui possèdent des niveaux discrets mais très proches les uns des autres.

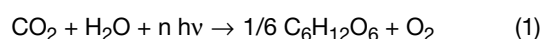
Un mécanisme exceptionnel : la photosynthèse [1-4]

Lorsque les niveaux d'énergie permise s'éloignent en faisant apparaître des zones d'énergie interdite, les processus de relaxation par thermalisation ralentissent au profit de processus de relaxation par émission de photons (fluorescence). C'est le cas en particulier des molécules et des systèmes moléculaires ; on le retrouve également dans le cas intermédiaire des solides de basse dimensionnalité (particules quantiques) où le recouvrement des niveaux énergétiques n'est pas complet. Le ralentissement des cinétiques de recombinaison des électrons et des trous dans ces matériaux, permettant la fluorescence, a pour corollaire le fait que la durée de vie des électrons et des trous à l'état excité est plus longue. Par conséquent, ceux-ci peuvent participer à d'autres réactions de désexcitation par interaction avec l'environnement extérieur de la molécule, et en particulier à des réactions chimiques ou électrochimiques. Ainsi, contrairement à la molécule isolée, un environnement adapté va permettre le transfert des électrons excités vers l'extérieur de

façon très efficace, supprimant même le phénomène de relaxation par fluorescence de la molécule isolée.

Cette configuration, représentée par le mécanisme 5 dans la figure 1, est à la base du mécanisme de photosynthèse, basée sur les molécules de chlorophylle et sur les réactions de réduction électrochimique du CO_2 en présence d'eau et d'oxydation de l'eau. Il s'agit d'un phénomène extraordinairement sophistiqué [2] mettant en fait en œuvre l'absorption de deux photons au sein des photosystèmes I et II (PSI et PSII), les trous créés par l'absorption des photons dans PSI étant ensuite comblés par les électrons issus de l'absorption des photons dans PSII. Ces transitions s'effectuent entre le niveau moléculaire occupé de plus haute énergie (homo) et le niveau moléculaire vide de plus basse énergie (lumo), autour de 700 nm, des molécules de chlorophylle a et b situées dans les photosystèmes I et II des plantes. La chaîne énergétique comporte d'autres étapes successives (transfert d'électrons redox, gradient de protons), complémentaires de la photosynthèse, qui stocke l'énergie, pour assurer la vie cellulaire et les flux de matière associés. Ce processus, connu sous le nom de schéma en Z, est représenté dans la figure 2.

Sur le plan énergétique, les étapes élémentaires de conversion photon/paire électron-trou au sein des photosystèmes PSI et PSII sont très efficaces (95 et 83 % respectivement [2], comme dans les cellules photovoltaïques). Cette conversion alimente l'ensemble de la chaîne énergétique, dont seule une partie conduit à la photosynthèse nette. On définit alors un « rendement quantique de photosynthèse » correspondant au nombre de molécules d'oxygène ($1/n$) formées par photon absorbé suivant la réaction globale :



Il est d'environ 9 % dans le visible (entre 400 et 700 nm) ; il faut donc 10 à 15 photons pour produire une molécule d'oxygène. Si on raisonne en rendement quantique utilisé en photovoltaïque, c'est-à-dire en nombre d'électrons transmis dans le circuit extérieur par photon incident, on arrive à 36 %, ce qui n'est pas mal du tout, le rendement maximum

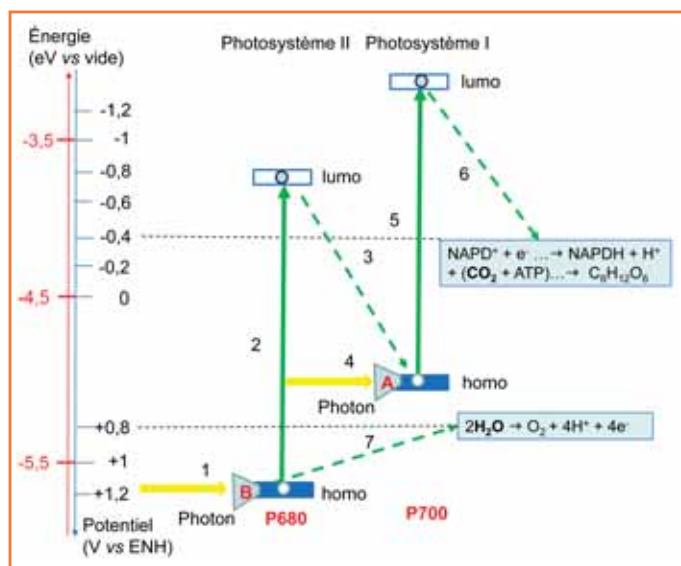


Figure 2 - **Mécanisme en Z de la photosynthèse** (adapté de [2]). Les étapes en pointillés de couleur correspondent à des descentes d'énergie électronique complexe (par médiateurs redox en particulier, créant également des gradients de protons utilisés dans la synthèse de l'ATP). Les échelles en énergie par rapport au vide et leur correspondance en potentiel électrochimique sont établies en considérant que le potentiel normal de l'hydrogène est à - 4,5 eV en énergie. On observe que la vitesse globale du processus résulte de l'étape la plus lente parmi de nombreuses étapes élémentaires en série (photoniques, redox, apport réactifs...). A et B sont les antennes.

étant à 50 % du fait du processus à deux photons du schéma en Z ! La figure 3 montre que le flux de consommation de CO_2 (égal au flux de production de O_2) tend à saturer lorsque la puissance lumineuse solaire incidente augmente et donc que la réaction (1) n'est valable que pour les faibles flux. Il en résulte que le rendement énergétique global, obtenu en considérant que chaque mole de CO_2 transformée fournit 476 kJ (qui se ramènent aisément en puissance en introduisant la durée), passe d'environ 8 % à faible flux à moins de 2 % pour des puissances solaires standard. Il s'agit là du rendement de conversion « normalisé » d'une feuille tout à fait comparable à celui défini pour des cellules photovoltaïques (sauf que dans ce cas, l'énergie produite

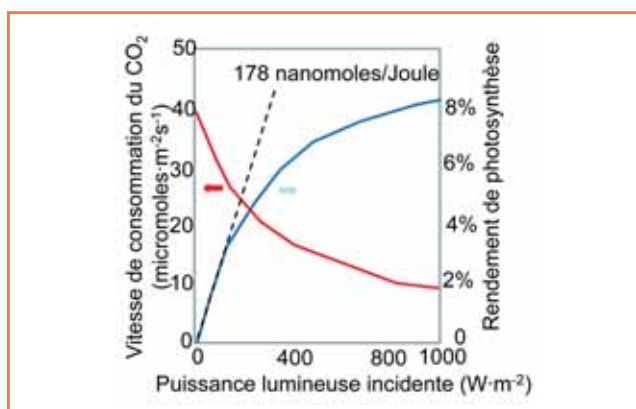


Figure 3 - **Simulation de l'influence du flux lumineux incident sur la transformation de CO_2 par unité de surface et rendement énergétique de conversion correspondant** (d'après [1] p. 516). L'éclairement solaire standard est de 1 000 W/m^2 . La pente à l'origine donne le rendement sans intervention des limitations d'apport de réactifs.

est restée sous forme électrique). Les phénomènes fondamentaux (luminescence, transport...) font l'objet d'études extrêmement poussées comme le montre l'approche quantitative des travaux récents [4].

De la photosynthèse naturelle au photovoltaïque

Une autre catégorie de matériaux que les molécules possède également une bande interdite favorable au ralentissement du processus de recombinaison par thermalisation : ce sont les semi-conducteurs. Le diagramme énergétique d'un semi-conducteur n'est plus constitué de niveaux d'énergie discrets comme dans le cas des atomes ou des molécules, mais de bandes d'énergie permise ou interdite comme indiqué sur la figure 1 avec la bande de valence représentant les niveaux occupés dans les liaisons interatomiques, la bande interdite et enfin la bande de conduction majoritairement inoccupée. Cette structure de bande est directement issue du passage de l'échelle de la molécule à celle du solide tridimensionnel et du recouvrement progressif des niveaux moléculaires. L'absorption des photons se fait entre la bande de valence et la bande de conduction, mais contrairement au cas des molécules, elle ne se traduit pas par un pic au niveau de la transition homo-lumo, mais par une absorption continue pour les énergies supérieures au gap, avec un effet de seuil pour les photons d'énergie inférieure au gap, qui ne sont pas absorbés par le matériau.

Il en résulte que la capacité d'absorption des semi-conducteurs présente un spectre beaucoup plus large que pour les molécules, donc une supériorité en matière de conversion d'énergie. Cependant, du fait de leur caractère tridimensionnel ne permettant pas la création aisée de centres de réaction photosynthétique (photon + électron + réactifs) facilement accessibles, la nature n'a pas choisi cette voie pour extraire les paires électron-trou à l'état excité, bien qu'une grande diversité de semi-conducteurs naturels existe. Une autre raison vient du fait que dans le cas des solides tridimensionnels, de nombreux défauts peuvent être créés (défauts de structure, impuretés, inclusions...), ce qui introduit des niveaux d'énergie additionnels dans la bande interdite, qui sont autant de chemins de recombinaison qui vont réduire la durée de vie des paires électron-trou à l'état excité, et donc la possibilité de les extraire efficacement dans un circuit extérieur. Dans une certaine mesure, on voit là la supériorité des molécules qui offrent beaucoup moins de possibilités pour introduire des défauts dans la bande interdite ! C'est la raison pour laquelle on trouve également beaucoup plus de phénomènes de luminescence dans les molécules que dans les semi-conducteurs naturels.

Il a donc fallu attendre la fabrication de semi-conducteurs ultra purs dans les années 1950, avec l'émergence de l'électronique à semi-conducteurs, pour que les critères de durée de vie des paires électron-trou soient satisfaits. C'est ainsi que les premières cellules photovoltaïques au silicium ou à l'arséniure de gallium (GaAs) ont vu le jour. Contrairement à la photosynthèse, le processus d'extraction était réalisé sous forme électrique avec le transfert des électrons dans le circuit extérieur sous forme de photocourant et sous une tension idéalement égale à la largeur de bande interdite du semi-conducteur (en fait inférieure de 30 % environ du fait des mécanismes de recombinaison résiduels). Une autre différence vient du fait que contrairement à la photosynthèse, la collecte des paires électron-trou générées dans le matériau est assistée par un champ électrique très élevé créé par

la formation d'une jonction p-n (processus de dopage), alors que le champ électrique n'intervient pas dans la photosynthèse. Les rendements record obtenus sous simple jonction atteignent aujourd'hui 29 % pour le GaAs, 25,6 % pour le silicium et 22,3 % pour les cellules en couches minces à base de diséléniure de cuivre de gallium et d'indium (notées CIGS), qui dépassent maintenant de loin leurs consœurs naturelles [5].

La longue évolution des cellules solaires photovoltaïques : l'exemple des cellules CIGS

Pour atteindre ces performances, il a fallu des dizaines d'années de recherche dans chaque filière (Si, CdTe, CIGS), marquées par de brusques améliorations du rendement et des périodes de stagnation. On pourrait presque parler d'un processus d'évolution similaire à celui observé dans la nature, vers une forme et une organisation de mieux en mieux adaptées à la fonction photovoltaïque. Un très bon exemple en est donné par les cellules CIGS issues initialement d'un simple empilement de trois couches (Mo/CuInSe₂ sans gallium/CdS dopé) vers une structure beaucoup plus complexe illustrée dans la *figure 4* et dont le rendement vient d'atteindre 22,3 % (Solar Frontier, Japon). Cela a commencé par l'introduction de gallium pour augmenter la bande interdite, puis l'introduction d'une fine couche interfaciale de sulfure de cadmium, l'introduction de sodium et enfin la modulation de la composition de la couche de CIGS elle-même avec la constitution d'un profil de concentration de gallium. On a alors abouti à un diagramme énergétique optimisé, présenté dans la *figure 5*, qui est d'une certaine mesure l'équivalent du schéma énergétique en Z de la photosynthèse.

Le saut le plus récent qui a permis de franchir la barre des 20 % (en particulier 20,3 % sur du plastique [6]) résulte de l'introduction de potassium dans la dernière étape de croissance de la couche avec la ségrégation en surface d'un composé de type KInSe₂, qui a permis de réduire les phénomènes de recombinaison à l'interface et donc de faciliter les transferts de charge vers les contacts (record à 21,7 puis 22 % à ZSW en Allemagne). On retrouve un effet favorable de l'introduction d'éléments alcalins dans la matrice de CIGS, initié par l'effet du sodium, découvert par hasard au début des années 1990 (il diffusait à partir du substrat de verre sodocalcique à travers la couche mince de molybdène durant le dépôt de la couche de CIGS). Alors que l'effet du sodium résulterait de sa fixation aux joints de grains, l'effet du potassium serait situé à l'intérieur des grains d'où il chasse à la fois le cuivre et le gallium. L'optimisation de l'ajout de soufre et le remplacement de la couche interfaciale de CdS par du ZnS à l'interface est à l'origine du dernier record de 22,3 %. Dans tous les cas, il s'agit d'optimiser le diagramme énergétique de l'ensemble de la jonction, par exemple en créant des gradients de composition Ga/In au sein même de la couche de CIGS, et les ajustements énergétiques aux interfaces [7]. Nous travaillons activement sur toutes ces questions à l'IRDEP.

Un autre exemple : les filières émergentes

Le bouillonnement des recherches sur la conversion photovoltaïque, loin de se limiter à l'optimisation des technologies

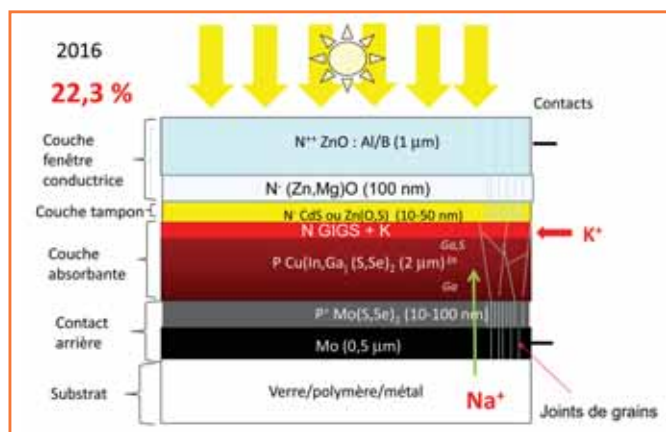


Figure 4 - Illustration de la structure interne des cellules record en couches minces à base de CIGS en faisant apparaître les principales caractéristiques physico-chimiques des matériaux et des processus aux interfaces qui ont marqué les différentes étapes clés de l'optimisation de ces jonctions depuis leur apparition en 1975 et auxquelles le laboratoire participe.

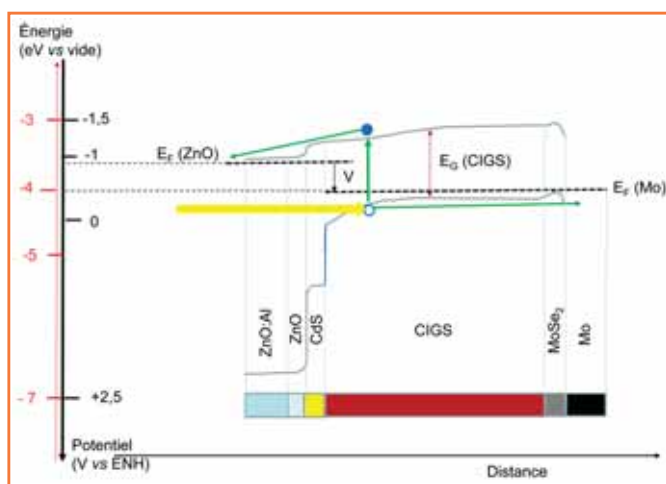


Figure 5 - Diagramme énergétique correspondant aux cellules CIGS actuelles dont la structure optimisée est donnée dans la *figure 4*. On peut noter que le nombre d'étapes pour la conversion d'énergie est beaucoup plus faible que pour la photosynthèse et s'affranchit des étapes limitantes de diffusion de matière. Mis au contact d'électrolytes, les électrons peuvent être également transférés à des espèces redox à partir de la surface du ZnO ou du molybdène (suivant l'échelle redox). Ce couplage est à la base de recherches sur la photosynthèse artificielle.

matures déjà présentes et en compétition très dure sur le marché, comme on aurait pu l'imaginer, s'est au contraire accru ces dernières années dans le secteur des technologies émergentes. Ce ne sont pas moins de six nouvelles filières qui sont répertoriées : cellules à colorants, cellules organiques en simple jonction ou en tandem, cellules CZTS (à base de Cu₂ZnSnS₄ dite kesterite), cellules à particules quantiques, et enfin cellules pérovskites.

Excepté la filière CZTS, ces filières ont généralement en commun l'utilisation de composants organiques, des petites molécules aux polymères, ou hybrides organique-inorganique, et sont basées sur des systèmes interpénétrés de type donneur/accepteur et de matière ultra divisée, contrairement aux cellules classiques basées sur la formation de jonction p-n dans des structures planaires. Cela n'est pas sans rappeler l'organisation de la matière dans les photosystèmes

naturels, et c'est d'ailleurs cette analogie avec la photosynthèse naturelle qui a guidé la mise au point des premières cellules à colorants en 1991 par M. Graetzel et son groupe à l'EPFL, laquelle a servi de déclencheur à toutes ces filières émergentes (sauf CZTS) en introduisant le concept de structures interpénétrées. Celui-ci a été repris avec succès pour les cellules organiques ; il est aussi à l'œuvre dans les structures à base de nanofils et de particules quantiques.

Le développement de ces filières a suscité un exceptionnel renouveau des concepts et matériaux du photovoltaïque, qui se répercute aujourd'hui sur l'ensemble du domaine. Mieux, alors que l'on pensait que la marge de progression resterait cantonnée pendant longtemps en deçà des 15 % de rendement, toute la créativité mise en œuvre dans ces recherches a permis d'accoucher d'une nouvelle filière, issue à la fois de la filière à colorants et de la filière organique : la filière à base de méthylammonium iodure de plomb ($\text{NH}_3\text{CH}_3\text{PbI}_3$), un matériau hybride de structure pérovskite (CaTiO_3), qui crève l'écran avec un rendement record de 21 % obtenu en quelques années seulement [8]. Cela démontre le potentiel exceptionnel de la filière pérovskite qui, sous réserve de résolution des problèmes de stabilité et de passage aux grandes surfaces, pourrait déboucher industriellement dans quelques années.

Au-delà de la faisabilité des cellules, ces recherches débouchent sur des études fondamentales nouvelles sur les propriétés de ces matériaux et les mécanismes mis en œuvre lors de la conversion photovoltaïque au sein des matériaux, mais aussi de leurs interfaces avec les contacts adjacents, dont l'importance est également considérable.

Quelles perspectives pour la recherche photovoltaïque ?

On peut tout d'abord anticiper à court terme la poursuite de la progression des filières actuellement majoritaires sur le marché, aussi bien en termes de performances que de coût. Il faut rappeler que l'objectif est la poursuite de la réduction du coût de l'électricité photovoltaïque (vers quelques centimes d'euros le kWh) et l'augmentation des puissances installées (de 250 GW à 4,5 TW en 2050 d'après l'Agence internationale de l'énergie, AIE). Il s'agira donc de trouver à tout moment le meilleur compromis entre le rendement des cellules, mais surtout des modules (qui est en deçà de celui des cellules mais que l'on cherche à rapprocher de ces dernières), et leur coût de production (coût des matériaux, procédés, effets d'échelle).

Dans le cas des filières classiques silicium ou couches minces, les perspectives de rendement record sont d'aller vers les 30 %, sachant que la limite théorique pour les jonctions simples est d'environ 33 %. Celles qui s'en rapprochent le plus sont les jonctions GaAs avec 28,8 %. On peut penser que les cellules silicium pourront encore gagner quelques pour cent vers les 27-28 %, tandis que pour les couches minces, l'objectif fixé à l'horizon 2020 est de 25 %. Cependant, plus on se rapprochera de la limite théorique, plus on peut imaginer que cela deviendra difficile.

Sur le plan des coûts de fabrication, la place des procédés est très importante, permettant par exemple la réduction du nombre d'étapes pour les cellules au silicium ou même l'arrivée de cellules ultraminces avec un éclairage bifacial. La fabrication de plaquettes par pelage de monocristaux est une possibilité d'élimination de la découpe par sciage. Dans le domaine des couches minces, de nouveaux procédés peuvent apparaître ne nécessitant pas de vide poussé ni

d'investissement considérable. C'est le cas en particulier pour les méthodes de dépôt par impression ou par électrolyse qui permettraient leur fabrication à grande échelle à bas coût. On peut citer les travaux de la société Nexcis, issue de l'IRDEP en 2009, qui détient le record mondial à 17,3 % au niveau cellule et surtout à celui de modules préindustriels de taille standard à 14 % de rendement. Le procédé mis en œuvre consistait à déposer par voie électrochimique sur un substrat verre/molybdène un assemblage de couches de cuivre, d'indium et de gallium, puis à former le CIGS par un recuit réactif sous sélénium-soufre. Récemment, nous avons également mis au point le dépôt de la couche de ZnO par électrolyse, grâce à un procédé de photo-électrolyse. En collaboration avec Nexcis, nous avons ainsi obtenu le record mondial sur une cellule CIGS préparée en solution [9]. Ces résultats montrent que la voie des procédés humides reste très ouverte comme alternative aux méthodes sous vide. Cette capacité d'utilisation des procédés en solution est d'ailleurs aujourd'hui remarquablement illustrée par la filière pérovskite.

La voie des très hauts rendements

Lorsque l'on sait que le rendement théorique limite de la conversion photovoltaïque avoisine 85 %, l'un des enjeux majeurs pour la recherche est d'aller vers ces très hauts rendements. Pour cela, il faut s'extraire de la configuration des monojonctions limitées à 33 % théoriquement. La voie la plus solide est d'utiliser des multijonctions, comme le montre la progression continue des performances sur ce type de cellules qui s'approchent des 50 % avec 46 %. La direction prioritaire est en fait de commencer par une double jonction, appelée tandem, en superposant une cellule de petite bande interdite (1 eV), par exemple au silicium ou au CIGS, avec une cellule de grande bande interdite (1,7 eV), par exemple du GaInP, du CdTe ou des pérovskites. Dans ce cas, le rendement théorique « grimpe » à 43 % d'un seul coup.

La voie des cellules tandem s'impose donc aujourd'hui comme un thème de recherche prioritaire pour le photovoltaïque. L'objectif d'atteindre 30 % de rendement de conversion des modules photovoltaïque en 2030 est maintenant de plus en plus considéré comme crédible. Il fait l'objet de la feuille de route « 30-30-30 pour les modules PV » présentée par l'Institut Photovoltaïque d'Ile-de-France (IPVF) à la COP21 en décembre dernier, avec le soutien d'une quinzaine de personnalités de grands instituts de recherche internationaux. Un nouveau 30 est ajouté, qui introduit également le critère de coût, pour trente centimes de dollar par watt crête [10].

Lorsque photovoltaïque et photosynthèse convergent vers la... photosynthèse

Nous avons pu montrer les rapprochements étonnants enregistrés ces dernières années entre les filières émergentes photovoltaïques à base de nanostructures interpénétrées, incluant des composants organiques, et les mécanismes rencontrés dans les photosystèmes naturels. Cependant, alors que le photovoltaïque se focalise à juste titre sur l'optimisation de la production d'électricité vers l'extérieur, la photosynthèse l'utilise en interne pour la conversion chimique. Or il apparaît de plus en plus que l'augmentation de la production d'électricité photovoltaïque devra être associée à la question

de stockage d'énergie. L'utilisation des batteries commence donc à se développer à grande échelle avec une réduction des coûts.

Cependant à plus grande échelle encore, il faudra déployer des moyens de stockage à d'autres échelles de temps, en particulier au niveau intersaisonnier. Pour cela, la conversion chimique de l'électricité est une voie prioritaire. C'est ainsi que les approches visant à la production d'hydrogène par électrolyse de l'eau ou même de transformation du CO_2 en espèces chimiques réduites (CO , méthanol, acide acétique, hydrocarbure) sont de plus en plus considérées. Au niveau industriel, les premières installations « power-to-gaz » commencent à être mises en œuvre. Elles utilisent cependant de façon séparée la production d'électricité et la transformation chimique.

L'autre voie qui peut être considérée est de faire comme la nature : rapprocher les deux fonctions et donc réaliser directement l'électrolyse au plus près des niveaux d'injection des électrons et des trous au sortir de la cellule. Pour cela, il faut que les niveaux injectants soient énergétiquement compatibles avec les potentiels redox considérés, donc séparés au minimum de 1,3 V pour réaliser la photoélectrolyse de l'eau (voir figure 4). Pendant longtemps, les chercheurs se sont focalisés sur des semi-conducteurs à grande bande interdite dont la position de la bande de valence permettait l'oxydation de l'eau (comme le SrTiO_3 utilisé dans l'article séminal de K. Honda dans *Nature* en 1979). Malheureusement, le photocourant généré dans ces matériaux est loin d'être optimal, tandis que l'utilisation de semi-conducteurs à plus petite bande interdite ne permettait pas l'oxydation de l'eau, ou alors en présence d'une réaction parasite de photocorrosion.

La solution à ces problèmes est en fait d'utiliser, non pas une configuration photovoltaïque à une jonction, mais à deux jonctions, en particulier dans une configuration tandem, ou triple jonction. Dans ce cas, l'addition des tensions permet d'atteindre des tensions de sortie supérieures à 1,5 V, nécessaires à l'électrolyse de l'eau (en tenant compte des surtensions), et ce sans perdre de rendement par rapport

à la configuration photovoltaïque. La réduction des surtensions pour l'électrolyse nécessitera le développement des recherches sur les catalyseurs. On peut noter que l'addition des tensions peut être également obtenue en superposant des cellules du même matériau. Cependant, on reste dans ce cas avec la limite de rendement des simples jonctions. Enfin, une autre possibilité est de mettre les jonctions en série par groupes de deux ou de trois comme le montrent les travaux de M. Graetzel avec les jonctions à base de pérovskites, soit pour la photoélectrolyse de l'eau, soit pour la réduction directe du CO_2 . Avec un rendement de 9 %, cette expérience de photosynthèse artificielle dépasse déjà la photosynthèse naturelle. Notons enfin que la nature utilisait déjà l'addition des tensions dans la mise en tandem des photosystèmes I et II !

Vers l'économie des atomes rares dans le photovoltaïque

L'évolution actuelle vers des micro(nano)cellules solaires fait aussi penser aux centres spécialisés PSI et PSII et leurs antennes de collecte (A et B dans la figure 2). L'intérêt de ce concept que nous avons introduit pour les cellules CIGS il y a quelques années [10-13], illustré dans la figure 6, est qu'il minimise l'utilisation du composant actif comprenant de l'indium (rare) en concentrant la lumière sur les microcellules, ce qui augmente également leur rendement. Du fait de leurs très faibles dimensions, celles-ci peuvent supporter des concentrations lumineuses très élevées sans échauffement. Nous avons pu établir une preuve expérimentale de concept et étudions maintenant les possibilités de développements industriels [14].

Ainsi comme dans la nature, nous allons de plus en plus vers l'économie d'atomes, changeant le paradigme de la rareté des éléments en celui de « l'abondance » dans les technologies de l'énergie, en diminuant de 100 à 500 l'utilisation d'indium dans les modules CIGS (autour de 50 kg/GW au lieu de 20 à 30 tonnes). Si l'on pense au fait que les

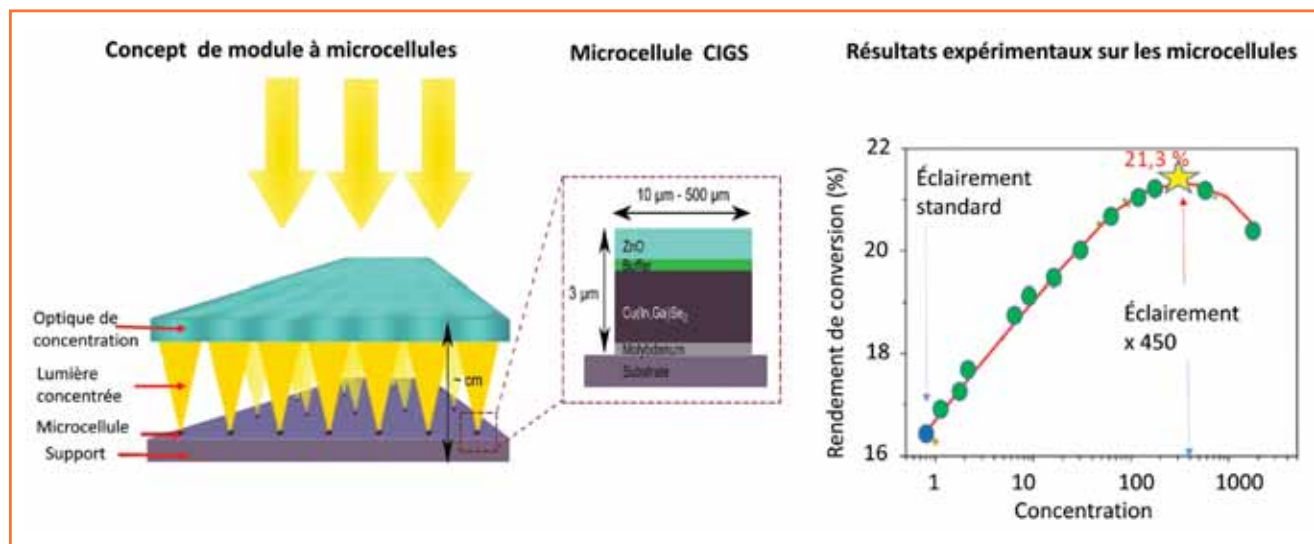


Figure 6 - Illustration du concept de microcellules photovoltaïques en couches développé au laboratoire [10-13]. Il permet théoriquement de diminuer la consommation d'indium de façon considérable (de 100 à 1 000), tout en augmentant le rendement de conversion du fait de la concentration. À droite sont portés les premiers résultats expérimentaux sur des microcellules de 50 microns de diamètre (adapté de [13]). La concentration optimale de 450 constitue un record mondial sur ces cellules. Notons que du fait de la réduction de la taille des cellules, l'échauffement est très faible : seulement quelques degrés (20° pour une concentration de 1 000 !). Il s'agit d'un avantage résultant directement du passage à l'échelle micro/nanométrique.

oligoéléments métalliques (Mo, Zn, Mg...) sont utilisés à l'échelle de l'atome, on voit que la nature met la barre très haut !

L'auteur remercie Marc Fontecave pour ses remarques concernant la photosynthèse et l'ensemble des chercheurs de l'IRDEP, du LPN, de l'ILV qui ont participé à ces recherches.

Références

- [1] Vieira da Rosa A., *Fundamentals of Renewable Energy Processes*, Elsevier, **2005**.
- [2] Farineau J., Morot-Gaudry J.F., *La Photosynthèse, Processus physiques, moléculaires et physiologiques*, Éditions Quæ, **2011**.
- [3] Kaeffer N., Queyriaux N., Chavarot-Kerlidou M., Fontecave M., Artero V., Les carburants solaires : photosynthèse artificielle et procédés photo-électrochimiques, *L'Act. Chim.*, Numéro thématique « La chimie fête la lumière », **2015**, 397-398, p. 63 (voir également dans ce numéro les articles sur la photocatalyse et sur la conversion photovoltaïque).
- [4] van Grondelle R., Novoderezhkin V.I., Quantum effects in photosynthesis, *Procedia Chemistry*, **2011**, 3, p. 198.
- [5] National Renewable Energy Laboratory (NREL), www.nrel.gov
- [6] Chirila A. et al., Highly efficient Cu(In,Ga)Se₂ solar cells grown on flexible polymer films, *Nature Materials*, **2011**, 10, p. 857.
- [7] Klinkert T., Hildebrandt T., Jubault M., Donsanti F., Guillemoles J.F., Naghavi N., Adaptation of the near surface Ga content of CIGS for CdS and ZnS buffers, *Thin Solid Films*, **2015**, 582, p. 295.
- [8] Graetzel M. et al., Communication lors du congrès SCF'15, 4-9 juil. **2015**, Lille ; voir aussi l'article de J. Even et coll. sur les pérovskites hybrides dans ce numéro (p. 68).
- [9] Tsin F. et al., Electrodeposition of ZnO window layer for an all atmospheric fabrication process of CIGS solar cells, *Scientific Reports*, **2015**, 5, p. 8961.
- [10] www.ipvf.fr
- [11] Paire M., Lombez L., Guillemoles J.F., Lincot D., Toward microscale Cu(In,Ga)Se₂ solar cells for efficient conversion and optimized material usage: theoretical evaluation, *J. Appl. Phys.*, **2010**, 108, p. 034907.
- [12] Paire M., Shams A., Lombez L., Pere-Laperne N., Collin S., Pelouard J.L., Guillemoles J.F., Lincot D., Resistive and thermal scale effects for Cu(In,Ga)Se₂ polycrystalline thin film microcells under concentration, *Energy and Environmental Science*, **2011**, 4, p. 4972.
- [13] Paire M., Lombez L., Donsanti F., Jubault M., Collin S., Pelouard J.L., Guillemoles J.F., Lincot D., Cu(In,Ga)Se₂ microcells: high efficiency and low material consumption, *Journal of Renewable and Sustainable Energy*, **2013**, 5, p. 011202.
- [14] Juttau S., Paire M., Proise F., Lombez L., Guillemoles J.-F., Microsolar concentrators: design and fabrication for microcells arrays, AIP Conference Proceedings, **2015**, proc. 1679, p. 130001.



Daniel Lincot

est directeur de recherche au CNRS, directeur de l'Institut de recherche et développement sur l'énergie photovoltaïque (IRDEP), UMR CNRS/Chimie ParisTech/EDF, et directeur scientifique de l'Institut Photovoltaïque d'Ile-de-France (IPVF)*.

* IRDEP, UMR CNRS/EDF/Chimie ParisTech, 6 quai Watier, F-78401 Chatou.
Courriel : daniel.lincot@chimie-paristech.fr



La Chimie et les Grandes Villes

Mercredi 9 novembre 2016

Maison de la Chimie, Paris

Inscription gratuite mais obligatoire

• <http://actions.maisondelachimie.com/index-p-colloque-i-33.html>





Les cellules photovoltaïques hybrides à colorant de type p

Stratégies pour augmenter la tension de circuit ouvert

Yann Pellegrin et Fabrice Odobel

Résumé Les cellules tandem hybrides à colorant sont une belle opportunité pour obtenir des cellules photovoltaïques à bas coût et efficaces. Ce type de montage requiert une photoanode et une photocathode performantes, mais cette dernière demeure insaisissable ; c'est pourquoi une partie de la communauté scientifique s'est penchée sur le développement de cellules hybrides à colorant de type p afin d'en augmenter le rendement. Ce court article présente les diverses méthodes qui ont notamment permis d'améliorer significativement le photopotential délivré par ces cellules photovoltaïques originales.

Mots-clés Cellule photovoltaïque hybride à colorant, énergie solaire, tension de circuit ouvert, recombinaison de charges.

Abstract **P-type dye sensitized solar cells: strategies to increase the open circuit potential**
Dye sensitized tandem solar cells are challenging and promising devices for low cost efficient applications. A typical prototype is based on the assembly of an efficient photo-anode and an equally efficient photocathode, but the latter is still quite elusive. This is why a part of the scientific community is working on the development of efficient p-type dye sensitized solar cells. In particular, significant work is devoted to improving the open circuit potential. This short review presents a snapshot of the various strategies aiming at increasing the output photo-voltage.

Keywords Dye sensitized solar cells, solar energy, open circuit potential, charge recombination.

Les cellules photovoltaïques sont des dispositifs capables de convertir directement la lumière en énergie électrique, permettant ainsi d'exploiter l'énorme potentiel de l'énergie solaire pour générer une énergie propre, renouvelable et disponible pratiquement partout sur le globe terrestre. Les cellules les plus efficaces reposent sur la technologie du silicium, et bien que cet élément soit largement abondant sur Terre, sa purification (pureté 99,99999 %) et sa mise en forme pour l'élaboration de cellules photovoltaïques (qualité photovoltaïque) réclament une quantité d'énergie importante. Il faut plusieurs années de fonctionnement à plein régime pour qu'une cellule photovoltaïque au silicium « rembourse » l'énergie qu'elle a requise pour sa fabrication.

Afin de pallier ce problème de coût, de nouvelles technologies ont progressivement vu le jour. Parmi elles, les cellules photovoltaïques hybrides à colorant, largement développées par Michaël Grätzel [1], représentent une intéressante alternative puisqu'elles sont beaucoup moins difficiles à produire et donc moins chères (remboursement de l'énergie qu'a coûtée sa fabrication : quelques jours), tout en proposant des efficacités de conversion photovoltaïque intéressantes (12-14 %).

Ces cellules sont fondées sur l'usage d'un semi-conducteur de type n à large bande interdite, tel que le TiO_2 (gap de 3,2 eV), sous forme d'un film de nanoparticules recouvertes d'une monocouche de colorants organiques ou inorganiques chimisorbés en surface, constituant une photoélectrode (photoanode). Sous l'action de la lumière, le colorant passe à l'état excité et se trouve thermodynamiquement en mesure d'injecter un électron dans la bande de conduction (BC) du TiO_2 . Le colorant photo-oxydé est ensuite régénéré par un électrolyte composé d'un couple redox en solution (ou en

phase solide amorphe dans certains cas), qui est lui-même régénéré à la contre-électrode fermant le circuit électrique (figure 1). On peut ainsi constater qu'un courant est généré sous l'action de la lumière sans que ne soit consommé le moindre produit chimique.

Ces cellules photovoltaïques hybrides ont connu un fort essor au cours des deux dernières décennies [2] et leurs performances photovoltaïques sont aujourd'hui situées autour de 12-14 % en laboratoire. Mais il est théoriquement possible d'aller encore plus loin grâce au concept de cellules tandem [3] : dans ces dernières, la contre-électrode inerte du montage classique de Grätzel est remplacée par une photoélectrode (photocathode). Ainsi, en adaptant soigneusement les spectres d'absorption des deux photoélectrodes, des performances photovoltaïques grandement améliorées sont envisageables, avec en particulier des tensions de sortie exaltées. Cependant, si les photoanodes efficaces sont monnaie courante depuis plusieurs années, il n'en va pas de même pour les photocathodes (SCp sensibilisé, cf. ci-après). Or, c'est la moins performante des deux photoélectrodes qui impose les performances de la cellule tandem. Il est donc nécessaire de développer des photocathodes efficaces,

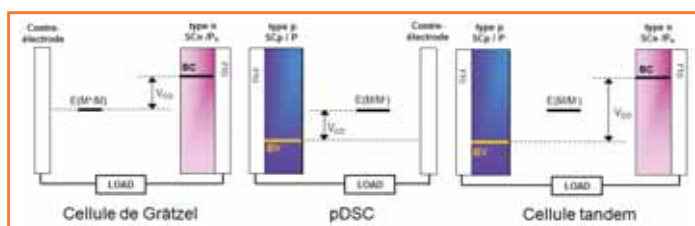


Figure 1 - Structure schématique des cellules photovoltaïques hybrides.

et pour ce faire plusieurs équipes dans le monde s'attellent à construire des cellules hybrides à colorant de type p mono-jonction (« p-type dye sensitized solar cell », pDSC) (figure 1).

Celles-ci fonctionnent exactement comme les cellules traditionnelles de Grätzel, mais le colorant excité par la lumière solaire injecte une lacune électronique dans la bande de valence (BV) du semi-conducteur de type p (SCp). Le colorant photoréduit est ensuite régénéré par un couple redox (M/M^+), lui-même régénéré à la contre-électrode. Plusieurs prototypes ont été construits depuis les années 2000, et leurs performances sont évaluées en mesurant la densité de courant de court-circuit (J_{CC}), la tension de circuit ouvert (V_{CO}) et le facteur de forme (FF). Le produit de ces trois paramètres divisé par la puissance solaire incidente (choisie par convention à $1\,000\text{ W/m}^2$) donne le rendement de photoconversion η . Celui-ci reste largement en deçà des rendements pour les cellules de Grätzel (record à 2,5 %) [4]. Les verrous qu'il convient de lever afin d'augmenter le rendement des pDSC ont été cependant identifiés. Parmi eux, la tension V_{CO} est particulièrement mentionnée comme un paramètre à améliorer ; celle-ci est la plupart du temps de l'ordre de la centaine de mV (contre plus de 900 mV pour certaines cellules de Grätzel).

V_{CO} est déterminée par des facteurs thermodynamiques (eq. 1), mais aussi par les cinétiques de transferts de charges dans la cellule (eq. 2) :

$$V_{CO} = E_{BV} - E(M/M^+) \quad (1)$$

où E_{BV} est le potentiel de la bande de valence du SCp et $E(M/M^+)$ le potentiel du couple médiateur redox M/M^+ dans l'électrolyte. Le plus souvent, le SCp employé est NiO ($E_{BV}(\text{NiO}) = 0,3\text{ V/ECS}$), et le médiateur redox le couple I_3^-/I^- ($E(I_3^-/I^-) = 0,15\text{ V/ECS}$).

$$V_{CO} = nkT/q \times \ln(I_L/I_0 + 1) \quad (2)$$

où n est le facteur d'idéalité, k la constante de Boltzmann, T la température, I_L est le courant photogénéré et I_0 le courant de fuite. Dans cette expression, on repère que V_{CO} est en effet diminuée lorsque les courants de fuite augmentent. Ces courants de fuite sont la conséquence de réactions contre-productives de recombinaison de charges (RC), c'est-à-dire entre le colorant photoréduit et les lacunes situées dans la BV du SCp (RC dites « géminées »), ou entre ces dernières et le membre réducteur M^+ du couple M/M^+ (RC dites « interfaciales ») (figure 2).

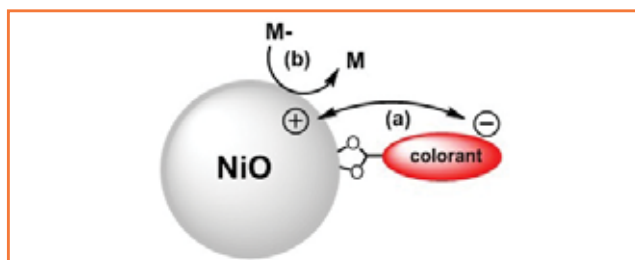


Figure 2 - Illustration schématique des recombinaisons de charge géminées (a) et interfaciales (b).

Ainsi, nous pouvons agir sur trois leviers afin d'améliorer V_{CO} : $E(M/M^+)$, E_{BV} et les réactions de recombinaison de charges. Notons néanmoins que ces leviers ne sont pas indépendants les uns des autres.

Action sur la bande de valence du semi-conducteur de type p

L'oxyde de nickel (NiO) est de loin le plus utilisé des SCp, grâce notamment aux nombreuses morphologies

accessibles et aux multiples méthodes de synthèse, mais il est doté de défauts intrinsèques qui nuisent énormément aux performances photovoltaïques des pDSC associées : il est fortement coloré (compétition avec le colorant pour la récolte de la lumière), peu conducteur ($4 \times 10^{-8}\text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) [5] et sa bande de valence est très peu profonde ($E_{BV} = 0,3\text{ V/ECS}$). Afin de rendre E_{BV} plus anodique tout en conservant les avantages morphologiques de NiO, le dopage de ce dernier avec des oxydes de métaux divalents ou monovalents (MgO, Li₂O) a été réalisé [6]. L'augmentation de E_{BV} est dépendante du pourcentage en dopage. Ainsi, $E_{BV}(\text{NiO})$ augmente d'une centaine de mV pour des dopages en Li de 0,5 à 2 %, en Co de 2 à 10 % ou en Mg de 5 à 20 %, ce qui est à corrélérer à une augmentation de V_{CO} d'une dizaine de mV jusqu'à 50 mV pour les pDSC correspondantes.

L'augmentation de V_{CO} est moindre par rapport à celle de E_{BV} , car d'autres paramètres sont altérés au cours du dopage, en particulier au niveau des réactions de recombinaison qui altèrent elles aussi V_{CO} par l'équation (2). De plus, les forces motrices d'injection photoinduite de lacune électronique sont naturellement de plus en plus faibles à mesure que E_{BV} devient plus anodique et entraînent une chute importante du rendement d'injection de lacune et donc de J_{CC} . Rechercher des SCp originaux tels que $E_{BV} \gg 0,3\text{ V/ECS}$ devrait également mener selon l'équation (1) à des V_{CO} supérieures, toute chose étant égale par ailleurs.

Plusieurs nouveaux SCp ont ainsi été synthétisés sous forme de nanoparticules. Ceci est une tâche complexe mais nécessaire ; en effet, des matériaux dotés d'une faible surface active ne peuvent accueillir de grandes quantités de colorant, entraînant une faible absorbance de la photocathode. Ces SCp ont été testés dans des pDSC, avec un électrolyte iodé, mais E_{BV} reste dans tous les cas relativement proche, voire inférieur à la valeur de 0,3 V/ECS mesurée pour NiO. Les delafossites à base de cuivre (CuBO_2 , CuGaO_2 , CuAlO_2 , CuCrO_2 , et diversement dopés) sont les SCp les plus prometteurs actuellement ; une revue est d'ailleurs dédiée à ces matériaux [7]. En effet, les matériaux de type CuXO_2 sont des SCp peu colorés, dotés d'une conductivité lacunaire significative (10^{-2} à $10^2\text{ S} \cdot \text{cm}^{-2}$) et d'une bonne transparence optique. De plus, E_{BV} a été évalué à environ 0,5-0,6 V/ECS pour CuAlO_2 , CuBO_2 , CuGaO_2 et CuCrO_2 , ce qui est supérieur à $E_{BV}(\text{NiO})$. Les pDSC correspondantes déploient des V_{CO} améliorées, avec une valeur de 333 mV contre 215 seulement dans les mêmes conditions pour CuAlO_2 teinté par le colorant PMI-6T-TPA (figure 3). Ce colorant joue un rôle important dans l'efficacité de la pDSC évoquée ci-avant. Hormis ses qualités d'absorption et ses paramètres thermodynamiques remarquables, il est également doté de chaînes grasses passivant la surface du SCp et empêchant les RC entre le couple médiateur redox M/M^+ et les lacunes électroniques photo-injectées. Les RC affectent

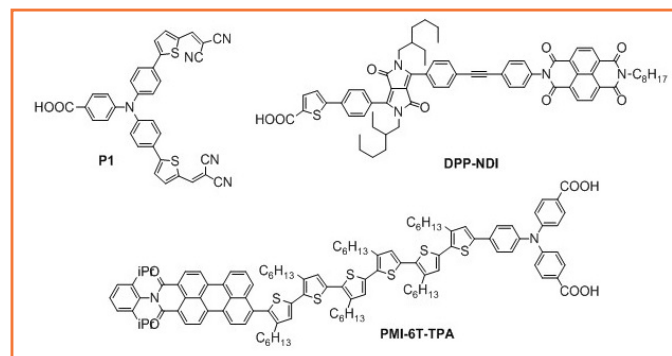


Figure 3 - Structures de quelques colorants conçus pour les pDSC.

en effet fortement V_{CO} comme en témoigne la faible valeur de 100 mV obtenue par Wu pour une pDSC montée pourtant avec $CuAlO_2$. Ce paramètre sera évoqué ci-après.

Modification de $E(M/M^+)$

Le couple médiateur redox historique pour les pDSC est I_3^-/I^- , hérité des cellules conventionnelles de Grätzel. $E(I_3^-/I^-)$ est cependant peu adapté, surtout en conjonction avec le plus fréquent des SCp, le NiO. En effet, $E(I_3^-/I^-) = 0,15$ V/ECS et $E_{BV}(NiO) = 0,3$ V/ECS : comme V_{CO} est théoriquement limitée à $E_{BV}(NiO) - E(I_3^-/I^-)$, une valeur théorique de seulement 150 mV est accessible dans de tels dispositifs. De plus, les RC sont largement favorisées entre les lacunes de NiO et I^- . De nouveaux couples redox ont donc été testés. Citons le couple T_2/T^- (figure 4), dont le potentiel est inférieur à $E(I_3^-/I^-)$, utilisé avec succès avec des photocathodes de NiO teinté par PMI-6T-TPA [8]. Des V_{CO} de 285 et 310 mV ont respectivement été obtenues, ce qui représente des améliorations de 70 et 170 mV par rapport à l'électrolyte iodé. Il est très important de noter ici que l'électrolyte T_2/T^- est compatible avec les photoanodes : des cellules tandem sont dans ce cas particulièrement pertinentes et envisageables.

Recombinaisons aux interfaces

Comme mentionné ci-dessus, il existe deux types de RC. La RC dite « géminée » correspond à la recombinaison entre le colorant photoréduit et les lacunes photo-injectées (figure 2). Des études photophysiques ont montré que ce processus était particulièrement prééminent dans les pDSC, avec une grande variété de colorants. Pour lutter contre ce problème, une fine couche isolante d'alumine a été déposée sur le NiO avant chimisorption du colorant, afin de diminuer l'interaction électronique colorant|NiO [9]. Les résultats montrent que cette stratégie est efficace. Cependant, si la RC géminée est en effet freinée, l'injection de charge l'est elle aussi, entraînant une chute de J_{CC} et de η si la couche isolante est trop épaisse.

Toujours afin de diminuer l'interaction entre le colorant photoréduit et NiO, des colorants de type dyade accepteur-donneur comme le DPP-NDI ont été synthétisés (figure 3) [10]. Ceux-ci sont conçus de telle sorte que le groupe accepteur NDI soit situé le plus loin possible de la surface du semi-conducteur. Après l'injection de lacune dans la bande de valence de NiO, l'électron réside transitoirement sur le fragment DPP puis est transféré rapidement vers le fragment NDI, menant ainsi à un état à charges séparées $NiO(+)|DPP-NDI^-$ sur une plus grande distance et doté d'une durée de vie très largement supérieure (140 μs) à celle de $NiO(+)|DPP^-$ (quelques ns).

Plusieurs colorants de la sorte ont été synthétisés, dont PMI-6T-TPA évoqué plus haut, détenteur du record actuel de photoconversion (2,5 %) [4]. Pour des colorants « non dyade », la très courte durée de vie de l'état à charges séparées signifie que l'électron sur le colorant et la lacune dans NiO recombinent avant que ne puisse se produire la réaction de régénération du colorant photoréduit par le médiateur M (figure 2, processus (a)). À l'inverse, la régénération a tout le temps nécessaire pour se produire avec un bon rendement avec les colorants de type dyade, même si la cinétique est lente. Ainsi, de nouveaux couples M/M^+ ont vu le jour, tels que le complexe $Co^{3+/2+}$ (figure 4). Ce dernier est si encombré par les groupes tertbutyle que la réaction de régénération avec le colorant photoréduit est très lente, mais la RC entre Co^{12+} et les lacunes circulant dans NiO l'est encore plus : grâce à cette structure au fort encombrement stérique, combiné à la longue durée de vie de l'état à charges

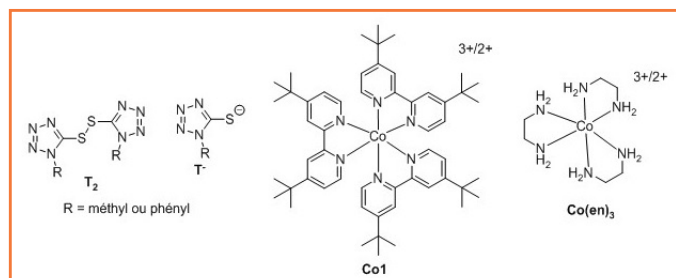


Figure 4 - Exemples de couples médiateurs redox.

séparées, une augmentation massive de la tension (au-delà de 350 mV) a pu être mesurée pour une pDSC fondée sur DPP-NDI, NiO et un électrolyte à base de $Co^{13+/2+}$. Un record de V_{CO} (724 mV) a été obtenu en combinant le colorant PMI-6T-TPA adsorbé sur NiO avec un électrolyte formulé avec le couple $Co(en)_3^{3+/2+}$ (figure 4) [4]. Celui-ci défavorise la RC interfaciale tout en exhibant un potentiel redox plus cathodique que $E(Co^{13+}/Co^{12+})$ ou $E(I_3^-/I^-)$, combinant facteurs cinétiques et thermodynamiques.

Conclusion

De gros progrès sont encore à accomplir dans le domaine des pDSC afin de construire des cellules tandem efficaces. Celles-ci sont théoriquement capables de fournir des tensions de sortie élevées ($V_{CO} \gg 1$ V), dépendant seulement des niveaux de Fermi de chaque semi-conducteur, justifiant la recherche de nouveaux SCp avec des bandes de valence plus profondes que celle de NiO. Indépendamment de cela, les RC entraînent des chutes catastrophiques de V_{CO} et il est important de parvenir à les limiter, notamment en développant des colorants de type dyade (RC géminée, figure 2 processus (a)), et en recouvrant la surface des SCp avec des couches isolantes (RC interfaciale, figure 2, processus (b)).

Références

- [1] O'Regan B., Grätzel M., A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO_2 films, *Nature*, **1991**, 353, p. 737.
- [2] Audebert P., Deleporte E., Even J., Katan C., Odobel F., Cellules photovoltaïques organiques et hybrides : évolutions récentes et naissance d'une nouvelle filière pérovskite, *L'Act. Chim.*, **2015**, 397-398, p. 56.
- [3] Odobel F., Pellegrin Y., Gibson E.A., Hagfeldt A., Smeigh A.L., Hammarstrom L., Recent advances and future directions to optimize the performances of p-type dye-sensitized solar cells, *Coord. Chem. Rev.*, **2012**, 256, p. 2414.
- [4] Perera I.R., Daeneke T., Makuta S., Yu Z., Tachibana Y. et al., Application of the tris(acetylacetonato)iron(III)/II redox couple in p-type dye-sensitized solar cells, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2015**, 54, p. 3758.
- [5] Mori S., Fukuda S., Sumikura S., Takeda Y. et al., Charge-transfer processes in dye-sensitized NiO solar cells, *J. Phys. Chem. C*, **2008**, 112, p. 16134.
- [6] Wei L., Jiang L., Yuan S., Ren X. et al., Valence band edge shifts and charge-transfer dynamics in Li-doped NiO based p-type DSSCs, *Electrochim. Acta*, **2016**, 188, p. 309.
- [7] Yu M., Draskovic T., Wu Y., Cu(I)-based delafossite compounds as photocathodes in p-type dye-sensitized solar cells, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2014**, 16, p. 5026.
- [8] Powar S., Bhargava R., Daeneke T., Geiger T. et al., Thiolate/disulfide based electrolytes for p-type and tandem dye-sensitized solar cells, *Electrochim. Acta*, **2015**, 182, p. 458.
- [9] Bian Z., Tachikawa T., Cui S.C., Fujitsuka M., Majima T., Single-molecule charge transfer dynamics in dye-sensitized p-type NiO solar cells: influences of insulating Al_2O_3 layers, *Chemical Science*, **2012**, 3, p. 370 ; Uehara S., Sumikura S., Suzuki E., Mori S., Retardation of electron injection at NiO/dye/electrolyte interface by aluminium alkoxide treatment, *Energy & Environmental Science*, **2010**, 3, p. 641.
- [10] Farré Y., Zhang L., Pellegrin Y., Planchat A., Odobel F. et al., Second generation of diketopyrrolopyrrole dyes for NiO-based dye-sensitized solar cells, *J. Phys. Chem. C*, **2016**, 120, p. 7923.



Y. Pellegrin

Yann Pellegrin (auteur correspondant) est chargé de recherche et **Fabrice Odobel**, directeur de recherche, au Laboratoire CEISAM, UFR des Sciences et Techniques, Université de Nantes*.



F. Odobel

* CEISAM (Chimie Et Interdisciplinarité : Synthèse, Analyse et Modélisation), UMR 6230, Bât. 22, UFR des Sciences et Techniques, Université de Nantes, F-44322 Nantes Cedex. Courriels : yann.pellegrin@univ-nantes.fr ; fabrice.odobel@univ-nantes.fr

Réduction du CO₂ dans des matériaux à charpentes hybrides

Contrôle de l'absorption de lumière et incorporation de catalyseurs moléculaires

Grégoire Paille, Marc Fontecave et Caroline Mellot-Draznieks

Résumé	Dans le contexte de la recherche de systèmes artificiels de réduction photocatalytique du CO ₂ , les solides hybrides poreux constituent une classe de matériaux potentiellement intéressants en vue d'une catalyse hétérogène, sujets d'un effort de recherches en plein essor. Cet article présente différents solides d'intérêt, en termes de capture de lumière et de propriétés catalytiques, en soulignant leur nature intrinsèque ou les stratégies de « design » qui y conduisent.
Mots-clés	MOF (metal-organic framework), dioxyde de carbone, catalyse hétérogène, ligands fonctionnalisés, titane.
Abstract	Reduction of CO₂ with hybrid frameworks: control of light absorption and incorporation of molecular catalysts In the context of artificial photocatalytic systems for CO ₂ reduction, metal-organic frameworks (MOF) are a potentially interesting class of materials for the development of heterogeneous catalysts. Recent research efforts are dedicated to the development of MOF-based photocatalysts. In this article, different systems of interest are presented that highlight their light capture and catalytic properties, as a result of fortuitous intrinsic properties or "design" strategies.
Keywords	MOF (metal-organic framework), carbon dioxide, heterogeneous catalysis, functionalized ligands, titanium.

Les solides à charpente organique-inorganique constituent une très large classe de polymères de coordination cristallins, parmi lesquels les MOF (« metal-organic framework ») désignent les structures poreuses. Les MOF constituent une plateforme intéressante pour concevoir des systèmes photosynthétiques artificiels. En principe, ils peuvent intégrer des sites catalytiques et photosensibles au sein d'une même structure cristalline. Ils présentent aussi certains avantages : i) leur porosité modulable facilite la diffusion des réactifs et des produits ; ii) la fonctionnalisation du ligand organique, lors de la synthèse ou « post-synthèse », permet la mise en œuvre de stratégies de « design » ; iii) ce type de solides autorise une catalyse hétérogène, plus avantageuse en termes de stabilité et cyclabilité que la catalyse homogène ; iv) disposant de structures cristallines résolues, les études théoriques et les approches mécanistiques sont facilitées.

L'étude des MOF pour la réduction photocatalytique du CO₂ est très récente [1]. De façon très schématique, on peut distinguer deux types de MOF en photocatalyse. Certains possèdent des propriétés photocatalytiques intrinsèques, le plus souvent dans l'UV [2]. L'absorption de lumière provient d'un transfert de type LMCT (« ligand-to-metal charge transfer ») ou de la transition $\pi-\pi^*$ du ligand organique. Les autres sont issus d'un « design » qui procède à l'incorporation d'un (photo)catalyseur moléculaire en tant que ligand organique constitutif du MOF. Nous illustrerons pour ces deux types de systèmes quelques solides auxquels nous nous sommes

intéressés, en mentionnant, quand elle existe, leur capacité à réduire le CO₂.

Les MOF au titane : une opportunité pour capter la lumière

Les systèmes photocatalytiques à base de dioxyde de titane sont parmi les plus étudiés du fait de la réduction aisée de Ti^{IV} en Ti^{III}, et à la capacité de TiO₂ à catalyser sous irradiation ultraviolette (UV) la dissociation de l'eau en H₂ et O₂. De ce fait, les solides hybrides à base de titane constituent une famille potentiellement intéressante et on s'attend à ce qu'ils possèdent des propriétés photocatalytiques intrinsèques.

C'est le cas du solide hybride Ti-MIL-125, Ti^{IV}₈O₈(OH)₄(bdc)₆, (bdc : 1,4 benzène-dicarboxylique) (*figure 1a*) qui absorbe dans l'UV (ca. 3,2 eV/345 nm). C'est un photocatalyseur d'oxydation d'alcool en aldéhyde, l'irradiation dans l'UV provoquant une transition photochromique attribuée à la réduction Ti^{IV}/Ti^{III} [3]. Un transfert de charge de type LMCT photoinduit dans l'UV entre le ligand organique et le titane Ti^{IV} confère au Ti-MIL-125 une activité photocatalytique intrinsèque (*figure 1c*), de réduction ou d'oxydation selon le potentiel redox de la molécule « sonde ».

Les caractéristiques électroniques du Ti-MIL-125 rendent l'amélioration de ses propriétés photocatalytiques difficiles, puisqu'elles résultent d'une contribution des clusters Ti-oxo à la fois à la catalyse et à la capture de lumière. Toutefois,

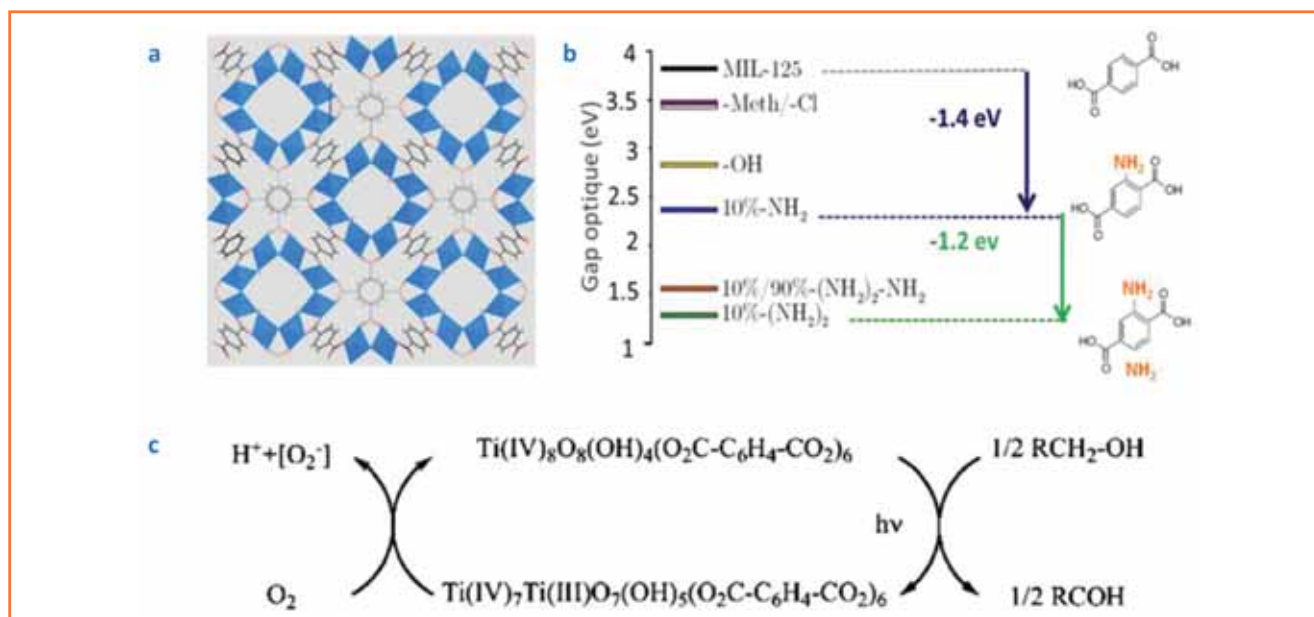


Figure 1 - a) Structure cristalline du Ti-MIL-125 selon [100]. b) Modulation du « gap » optique de Ti-MIL-125-R selon le ligand organique bdc-R (R = CH₃, Cl, OH, NH₂). c) Mécanisme réactionnel d'oxydation des alcools par Ti-MIL-125.

synthétisé avec un ligand mono-aminé (bdc-NH₂), le matériau isostructural, Ti-MIL-125-NH₂, absorbe dans le visible (ca. 2,6 eV/475 nm) et photocatalyse la réduction du CO₂ (~ 8 μmol en 10 h, 50 mg MOF, MeCN/TEOA (5:1), 420-800 nm), ainsi que la réduction de protons [4]. L'emploi de téréphthalate mono-aminé s'est de fait largement répandu pour déplacer la capture de lumière de MOF vers le visible et permettre de réduire le CO₂ sans ajout de photosensibilisateur.

Des calculs DFT (« density functional theory ») nous ont permis de comprendre l'impact de groupements fonctionnels du ligand organique (bdc-R) sur les propriétés optiques de ces solides [5]. L'emploi de bdc-NH₂ est responsable de l'absorption dans le visible et permet de réduire le « gap » optique du solide (i.e. HOMO-LUMO) en élevant le niveau de la bande de valence de 1,4 eV, la bande de conduction restant inchangée. Un ligand di-aminé permet d'amplifier cet effet électrodonneur, avec une réduction supplémentaire de ~ 1,2 eV du gap optique du Ti-MIL-125-(NH₂)₂ par rapport au Ti-MIL-125-NH₂ (figure 1b). Ces calculs ont été corroborés par la synthèse ciblée d'un solide à ligands mixtes (10 %-bdc-(NH₂)₂/90 %-bdc-NH₂) possédant les propriétés optiques attendues. Des groupements fonctionnels moins électrodonneurs permettent de moduler le gap optique du matériau (CH₃/Cl < OH < NH₂). Notons ici que malgré l'analogie souvent faite entre les MOF et les semi-conducteurs à cause de leurs faibles « gaps » optiques, les MOF se différencient de ceux-ci par leurs états électroniques localisés et leur faible conductivité électrique.

Les MOF à base de titane constituent encore une famille restreinte, la chimie du titane étant particulièrement complexe. Une stratégie intéressante consiste à échanger les centres métalliques d'un MOF à ligand aminé par Ti⁴⁺ lors d'un traitement post-synthèse. Par exemple, le matériau à ligand aminé, Zr-UiO-66-NH₂, absorbe dans le visible et réduit le CO₂ en formiate (13,2 μmol en 10 h, 50 mg MOF, MeCN/TEOA (5:1), 60 mL, > 420 nm). En combinant la substitution Zr⁴⁺/Ti⁴⁺ à l'emploi de ligands mono- et di-aminés, le solide à ligands mixtes, Zr_{4,3}Ti_{1,7}O₄(OH)₄(bdc-NH₂)_{5,17}(bdc-(NH₂)₂)_{0,83}, présente une meilleure activité

photocatalytique (31,6 μmol de formiate, 5 mg MOF, MeCN/TEOA (4:1), 0,1 M BNAH, dans 5 mL) [6]. Le développement récent de nouvelles stratégies d'insertion de titane « post-synthèse » dans les MOF [7] devrait contribuer à l'élaboration de nouveaux photocatalyseurs. Le bénéfice du dopage en titane semble toutefois encore modeste quant aux performances des MOF concernés.

Les MOF à base de zirconium : vers le design de photocatalyseurs

Découverts en 2008, les UiO (University of Oslo) constituent une famille de solides hybrides poreux de formule générique [Zr₆{R(CO₂)₂}₁₂O₄(OH)₄], où R(CO₂)₂ est un dicarboxylate polyaromatique de longueur variable (figure 2) [8]. Ces solides hybrides suscitent un engouement sans

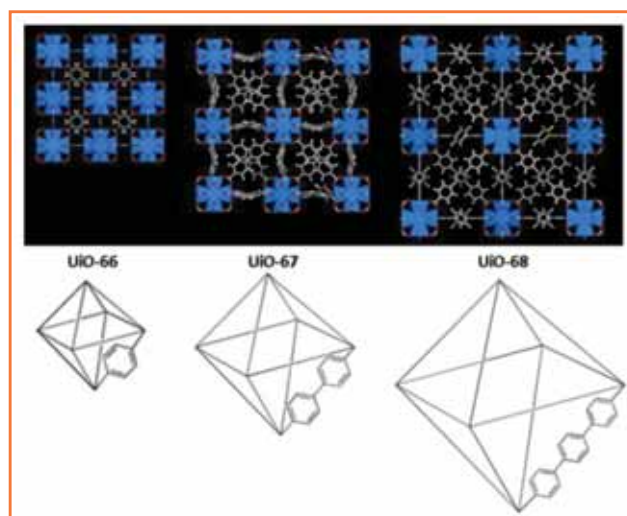


Figure 2 - Structures cristallines des UiO (Zr : polyèdres bleus ; O : rouge ; C/H : gris). UiO-66 est obtenu avec le 1,4-benzène-dicarboxylate (bdc) ; UiO-67, avec le 4,4'-biphényl-dicarboxylate (bpdc) ; UiO-68, avec le terphényl-dicarboxylate (tpdc).

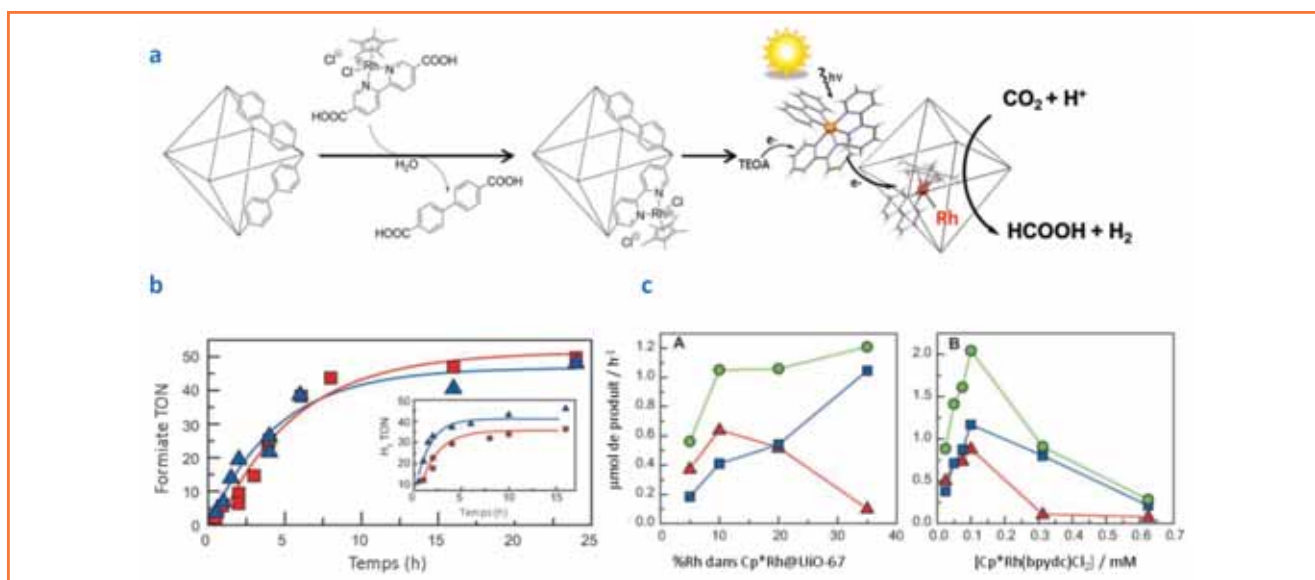


Figure 3 - a) Hétérogénéisation du catalyseur $\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{bpydc})\text{Cl}_2$ dans l'UiO-67 pour la réduction du CO_2 . b) Cinétique de la réduction du CO_2 en formiate et H_2 dans 10% $\text{Cp}^*\text{Rh}@\text{UiO-67}$. c) Impact de la teneur en Rh en catalyse hétérogène (A) et homogène (B) sur l'activité globale (vert), la production de H_2 (bleu) et de formiate (rouge).

précédent en raison de leur porosité modulable, de leur grande stabilité thermique et chimique, ainsi que de leur résistance exceptionnelle à l'eau. Cette famille est une plateforme idéale pour la conception de systèmes photocatalytiques. Par exemple, le remplacement du biphenyl dicarboxylate (bpdc) par le 5,5'-dicarboxylate-2,2'-bipyridine (bpydc) de même longueur (stratégie « mix-and-match ») constitue le point de départ d'études visant à rendre l'UiO-67 actif en photocatalyse.

Le tout premier solide de type UiO conçu par design pour la réduction photocatalytique du CO_2 a été proposé par Lin *et coll.* [9]. L'UiO-67 est utilisé pour incorporer dans le réseau hybride le complexe $\text{Re}(\text{bpydc})(\text{CO})_3\text{Cl}$, qui est à la fois catalyseur et photosensibilisateur. Le matériau obtenu réduit le CO_2 en CO sous irradiation à 300 nm (MeCN/TEA, TON de 10,9 sur 20 h). Le recyclage révèle toutefois une inactivation due au passage en solution des centres métalliques. Ces travaux constituent le point de départ de travaux d'hétérogénéisation de complexes moléculaires (photo)catalytiques dans des MOF. C'est une stratégie qui permet d'éviter les inconvénients propres à la catalyse homogène (séparation des produits, recyclage, désactivation des complexes en solution), tout en préservant le catalyseur moléculaire, immobilisé de façon covalente, isolé (catalyse « single-site ») et accessible par le réseau poreux du MOF.

Nous avons récemment adopté une variante de cette stratégie qui vise à dissocier l'activité catalytique de l'activité photosensible du MOF, grâce à l'incorporation d'un catalyseur moléculaire d'une part, et à l'emploi d'un photosensibilisateur soluble qui puisse diffuser dans le réseau poreux de l'UiO-67 d'autre part [10]. Notre choix s'est porté sur le complexe $\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{bpy})\text{Cl}_2$ (Cp^* : pentaméthylcyclopentadiène), connu en tant que catalyseur de la réduction électrochimique du CO_2 en HCOO^- et H_2 . Le ligand catalytique, $\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{bpydc})\text{Cl}_2$, est immobilisé dans le réseau de l'UiO-67 par échange post-synthèse du ligand bpdc par le bpydc suivant des teneurs croissantes (5, 10, 20 et 35 %) (figure 3a).

Les activités en catalyse hétérogène et homogène sont comparables (figure 3b). La perte d'activité du MOF au cours de la photolyse provient de la dégradation du PS, et non de

celle du solide. Le solide est de plus recyclable et garde 80 % de son activité après quatre jours de photolyses successives. Le MOF procure donc une stabilisation supplémentaire du complexe catalytique en évitant sa dimérisation à l'œuvre en phase homogène. L'étude révèle toutefois une teneur optimale en Rh au-delà de laquelle la décomposition du formiate en H_2 provoque une inversion de la sélectivité HCOO^-/H_2 (figure 3c). Cette étude met en exergue l'importance du taux de fonctionnalisation du MOF sur les performances photocatalytiques. Cette même stratégie a été récemment adoptée par Cohen *et coll.* pour fonctionnaliser l'UiO-67 avec un catalyseur moléculaire au manganèse, $\text{Mn}(\text{bpydc})(\text{CO})_3\text{Br}$, et réduire le CO_2 en formiate en présence de $[\text{Ru}(\text{dmb})_3]^{2+}$ (dmb : 4,4'-diméthyl-2,2'-bipyridine) et BNAH (1-benzyl-1,4-dihydronicotinamide) (TON : 100 sur 18 h, 470 nm) [11] (figure 4).

En appui de la conception de nouveaux matériaux hybrides, la caractérisation de MOF à ligands multiples est cruciale afin d'établir l'incorporation effective, i.e. covalente, du catalyseur introduit dans le réseau hybride lors de la synthèse ou par échange post-synthèse. En principe, certaines techniques de RMN du solide sont efficaces pour cartographier des ligands multiples dans un MOF, mais leur mise en œuvre demeure complexe et limitée aux systèmes diamagnétiques. Le diagnostic reste donc souvent délicat à établir. Cherchant une signature simple de l'incorporation effective d'un ligand, nous avons étudié l'échange du bpdc par le bpydc dans l'UiO-67, le bpydc étant fréquemment utilisé sous forme métallée comme centre catalytique. Des calculs DFT sur une série de modèles à ligands mixtes bpdc/bpydc montrent que le remplacement du bpdc par le bpydc provoque une contraction de la maille cristalline de l'UiO-67 ainsi qu'une réduction du « gap » optique du solide, attribuable à la transition $\pi-\pi^*$ du bpydc. Toutes deux sont linéairement corrélées à la quantité de bpydc introduite dans la charpente du solide. Ces tendances ont été confirmées expérimentalement par diffraction sur poudre et spectroscopie UV-visible, fournissant une manière simple et non destructive de confirmer l'incorporation effective du bpydc dans le réseau hybride [12].

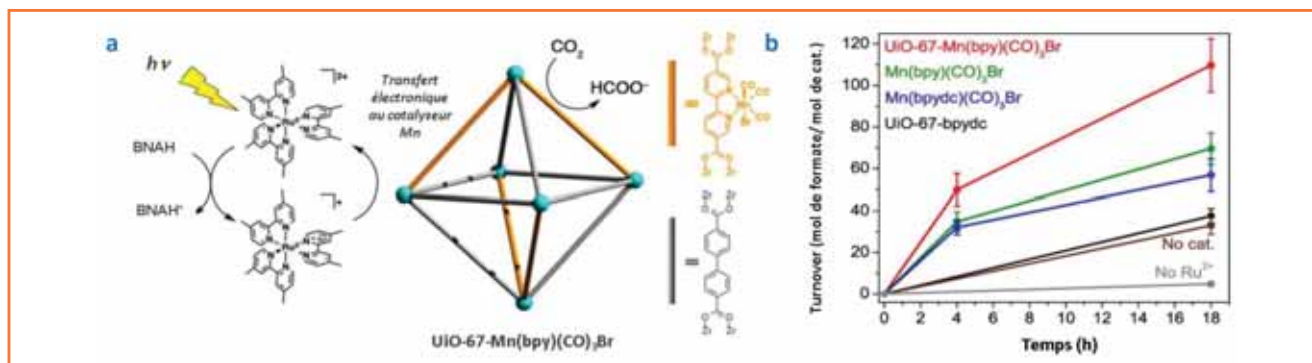


Figure 4 - a) Schéma de l'activité catalytique de l'UiO-67-Mn(bpydc)(CO₃)₂Br. b) Comparaison des activités photocatalytiques entre les solides et les catalyseurs moléculaires.

Conclusion

L'incorporation de photosensibilisateurs en tant que ligands constitutifs des MOF connaît un essor particulier. On compte depuis peu quelques MOF à base de porphyrines ou d'anthracène capables de réduire le CO₂ sous irradiation. D'autres stratégies voient le jour visant à améliorer la photostabilité de MOF en incorporant le ligand actif dans des réseaux interpénétrés, reconnus pour assurer une meilleure durabilité et recyclabilité du solide. On peut penser qu'en marge de la découverte de nouveaux MOF possédant des propriétés photocatalytiques intrinsèques, les recherches s'orienteront vers la conception de MOF à ligands multiples porteurs de fonctionnalités différentes et spatialement contrôlées, ouvrant la voie à une catalyse hétérogène plus performante pour la photoréduction du CO₂ malgré les nombreux défis à relever.

Références

- [1] Zhang T., Lin W., Metal-organic frameworks for artificial photosynthesis and photocatalysis, *Chem. Soc. Rev.*, **2014**, 43, p. 5982.
- [2] Wang S., Yao W., Lin J., Ding Z., Wang X., Cobalt imidazolate metal-organic frameworks photospit CO₂ under mild reaction conditions, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**, 53, p. 1034.
- [3] Dan-Hardi M., Serre C., Frot T., Rozes L., Maurin G., Sanchez C., Férey G., A new photoactive crystalline highly porous titanium(IV) dicarboxylate, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, p. 10857.
- [4] Fu Y., Sun D., Chen Y., Huang R., Ding Z., Fu X., Li Z., An amine-functionalized titanium metal-organic framework photocatalyst with visible-light-induced activity for CO₂ reduction, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, 51, p. 3364.
- [5] Hendon C.H., Tiana D., Fontecave M., Sanchez C., D'Arras L., Sassoye C., Rozes L., Mellot-Draznieks C., Engineering the optical response of the titanium-MIL-125 metal-organic framework through ligand functionalization, *J. Amer. Chem. Soc.*, **2013**, 135, p. 10942.
- [6] Lee Y., Kim S., Kang J.K., Cohen S.M., Photocatalytic CO₂ reduction by a mixed metal (Zr/Ti), mixed ligand metal-organic framework under visible light irradiation, *Chem. Commun.*, **2015**, 51, p. 5735.
- [7] Zou L., Feng D., Liu T.F., Chen Y.-P., Yuan S., Wang K., Wang X., Fordham S., Zhou H.-C., A versatile synthetic route for the preparation of titanium metal-organic frameworks, *Chem. Sci.*, **2016**, 7, p. 1063.
- [8] Cavka J.H., Jacobsen S., Olsbye U., Guillou N., Lamberti C., Bordiga S., Lillerud K.P., A new zirconium inorganic building brick forming metal organic frameworks with exceptional stability, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, p. 13850.
- [9] Wang C., Xie Z., deKrafft K.E., Lin W., Doping metal organic frameworks for water oxidation, carbon dioxide reduction, and organic photocatalysis, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133, p. 13445.
- [10] Chambers M.B., Wang X., Elgrishi N., Hendon C.H., Walsh A., Bonnefoy J., Canivet J., Quadrelli E.A., Farrusseng D., Mellot-Draznieks C., Fontecave M., Photocatalytic carbon dioxide reduction with rhodium-based catalysts in solution and heterogenized within metal-organic frameworks, *ChemSusChem*, **2015**, 8, p. 603.
- [11] Fei H., Sampson M.D., Lee Y., Kubiak C.P., Cohen S.M., Photocatalytic CO₂ reduction to formate using a Mn(I) molecular catalyst in a robust metal-organic framework, *Inorg. Chem.*, **2015**, 54, p. 6821.
- [12] Hendon C.H., Bonnefoy J., Quadrelli E.A., Canivet J., Chambers M.B., Rousse G., Walsh A., Fontecave M., Mellot-Draznieks C., A simple and non-destructive method for assessing the incorporation of bipyridine dicarboxylates as linkers within metal-organic frameworks, *Chem. Eur. J.*, **2016**, 22, p. 3713.



G. Paille



M. Fontecave



C. Mellot-Draznieks

Grégoire Paille est étudiant en thèse au Laboratoire de Chimie des Processus Biologiques (LCPB), Collège de France*.

Marc Fontecave est professeur au Collège de France (LCPB), président de la Fondation du Collège de France et membre de l'Académie des sciences*.

Caroline Mellot-Draznieks (auteur correspondant) est directrice de recherche CNRS au LCPB*.

* Laboratoire de Chimie des Processus Biologiques (LCPB), CNRS UMR 8229, Collège de France, 11 place Marcelin Berthelot, F-75005 Paris.
Courriel : caroline.mellot-draznieks@college-de-france.fr

Journée Scientifique et Professionnelle, le 6 octobre 2016:
« Cosmétiques et Parfums: naturels ? d'origine naturelle ? »
 Centre Pierre Guillaumat, rue du Docteur Schweitzer - 60200 Compiègne
 Coordonnées GPS : 49°24'00.98" N / 2°47'59.19" E



Programme et Plan d'accès
<http://chimie-experts.org/>

Bulletin d'inscription
<https://www.weezevent.com/naturalite>





Les pérovskites hybrides

De la chimie des matériaux aux applications photovoltaïques et optoélectroniques

Jacky Even, Claudine Katan, Matthieu Manceau et Nicolas Mercier

Résumé

Ces quatre dernières années ont marqué un tournant pour la famille de matériaux connue sous le nom de « pérovskites hybrides » et cet article se propose d'en brosser un portrait d'ensemble succinct. Dans le contexte de la transition énergétique, la filière des cellules solaires pérovskites est particulièrement attractive, promettant des modes de synthèse faciles, à bas coût et faisant appel à des éléments chimiques dont l'abondance naturelle est indéniable. D'autres champs d'applications potentielles existent, notamment en matière de photo- et d'électroluminescence. Parmi les verrous technologiques qui subsistent, la problématique de la stabilité des matériaux et des performances dans le temps, de même que le passage du dispositif de démonstration à une production industrielle représentent des enjeux cruciaux.

Mots-clés

Photovoltaïque, cellules solaires, photoluminescence, électroluminescence, pérovskites.

Abstract

Hybrid perovskites: from material chemistry to photovoltaic and optoelectronic applications

The last four years have been pivotal for "hybrid perovskites", namely materials mixing an inorganic anionic framework comparable to that of CaTiO_3 and organic cations. This paper aims at giving a brief overview of the current research and open issues in the context of energy transition. The perovskite fever stems from its major breakthrough for photovoltaic devices, with other possible applications such as photo- and electroluminescence related technologies. Meanwhile, there are still a couple of open issues such as stable operation in air and under solar illumination or up-scaling from laboratory devices to industrial scale technologies.

Keywords

Photovoltaics, solar cells, photoluminescence, electroluminescence, perovskite.

Les pérovskites hybrides (PH) sont constituées d'un réseau inorganique anionique d'octaèdres $\text{M}^{(II)}\text{X}^{(-I)}_6$ ($\text{M} = \text{Pb}, \text{Sn}, \text{Cu}, \text{Cd}, \text{Mn} \dots$; $\text{X} = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$) liés par sommets, et de cations organiques (figure 1). Le réseau inorganique peut être 3D (tridimensionnel) ; c'est le cas de $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$ dont la structure est comparable à celle de la première espèce minérale (CaTiO_3) décrite en 1839 par le minéralogiste allemand Gustav Rose. Le réseau peut être 2D (bidimensionnel) ; on parlera de feuillets pérovskites mono- ($n = 1$) ou multicouches ($n > 1$), et même 1D [1-2].

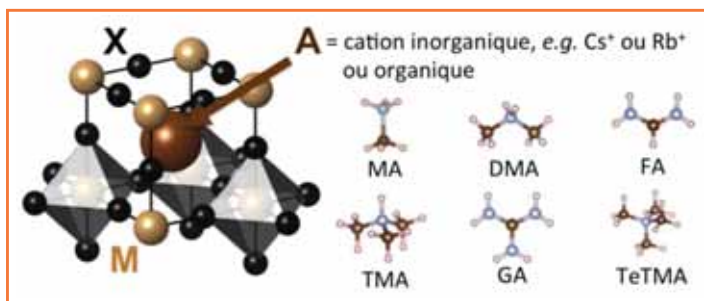


Figure 1 - Structure d'une pérovskite 3D alliant un réseau inorganique anionique d'octaèdres $\text{M}^{(II)}\text{X}^{(-I)}_6$ ($\text{M} = \text{Pb}, \text{Sn}, \text{Cu}, \text{Cd}, \text{Mn} \dots$; $\text{X} = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$) liées par sommets, et des cations (A) qui sont organiques dans le cas des PH. Les cations de petite taille utilisés sont typiquement les ions méthylammonium $\text{MA}^+ = \text{CH}_3\text{NH}_3^+$, formamidinium $\text{FA}^+ = \text{C}(\text{NH}_2)_2^+$, diméthylammonium $\text{DMA}^+ = (\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+$, triméthylammonium $\text{TMA}^+ = (\text{CH}_3)_3\text{NH}^+$, tétraméthylammonium $\text{TeTMA}^+ = (\text{CH}_3)_4\text{N}^+$ et guanidinium $\text{GA}^+ = \text{C}(\text{NH}_2)_3^+$.

Ce sont les systèmes 2D qui ont suscité pendant longtemps le plus d'intérêt. Dès les années 1970, les PH à base de monocouches CuX_4^{2-} ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) sont apparues comme des composés modèles pour l'étude de propriétés magnétiques de systèmes de basse dimensionnalité. À partir de 1990, le domaine des PH a pris un véritable essor avec l'étude des propriétés de luminescence des PH 2D [1-2] et avec la découverte de propriétés électroniques remarquables de PH à réseau iodostannate. Dans ce domaine, deux résultats ont été marquants : i) la découverte du comportement semi-conducteur à métallique quand le nombre de couches des feuillets pérovskites augmente ; ii) la réalisation de transistors à effet de champ à base de PH à réseau SnI_4^{2-} ayant des mobilités de porteurs de charge élevées.

Élaboration des pérovskites hybrides

Un aspect essentiel de ces matériaux concerne leur synthèse et leur préparation sous forme de couches minces. La synthèse est menée généralement dans des solvants organiques polaires (alcools, DMF, acétone), soit à température constante par des techniques de type diffusion liquide-liquide, liquide-gaz ou évaporation contrôlée, soit en appliquant un gradient de température (méthode solvothermale). L'obtention de monocristaux (figure 2) assez aisée est très utile pour la détermination des structures cristallines (diffraction des rayons X) et *in fine* pour la connaissance des relations structure-propriétés [3]. L'autre aspect clé, lié à une utilisation potentielle des PH dans des dispositifs électroniques, est la

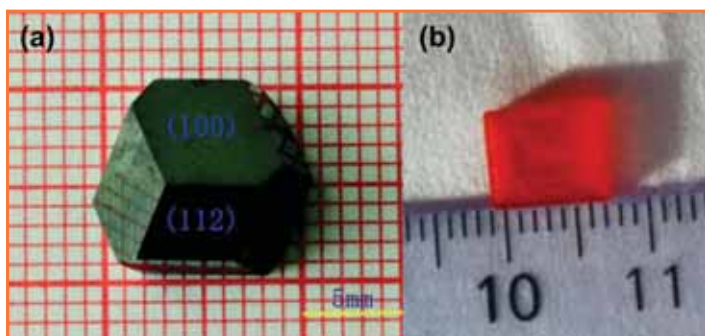


Figure 2 - Photographies de cristaux millimétriques de (a) MAPbI₃ (reproduit avec la permission de [3]) et (b) MAPbBr₃ (Serge Paofai, ISCR).

possibilité de les préparer sous forme de couches minces cristallisées par des techniques en solution à température ambiante comme le dépôt par centrifugation (« spin-coating »), ou le dépôt par immersion (« dip-coating »), mais aussi par évaporation sous vide à température modérée, ou par un procédé de fusion/solidification lorsque le matériau possède une fusion congruente.

Quels cations stabilisent le(s) réseau(x) pérovskite(s) ? Il faut rappeler qu'un anion pérovskite est un anion halométallate particulier parmi une grande variété existante ; le choix du cation est donc essentiel. Pour le réseau pérovskite 3D, ce sont des cations de petite taille, comme CH₃NH₃⁺ (MA⁺) et HC(NH₂)₂⁺ (FA⁺), qui permettent sa formation (figure 1). En ce qui concerne les PH 2D, les cations organiques séparant les feuillets pérovskites peuvent être de grande taille, mais ils doivent être peu encombrants et porter une charge positive en position terminale : ce sont principalement des cations de type ammonium primaire qui sont utilisés (ex : CH₃(CH₂)_nNH₃⁺). Ainsi, le feuillet pérovskite se formera (cas majoritaire des feuillets orientés <100>) si la surface définie par les halogénures terminaux de quatre octaèdres adjacents correspond à la surface moyenne occupée par la tête ammonium des cations organiques auto-assemblés. Il faut enfin noter, au-delà de la formation de systèmes 2D multicouches, la richesse de composition chimique de ces systèmes en raison de substitutions potentielles sur le site de l'halogène, comme dans la solution solide (CH₃NH₃)PbI_{3-x}Cl_x, mais aussi sur le site du métal, ou même celui du cation organique.

Applications photovoltaïques

La filière des cellules pérovskites pour le photovoltaïque continue son ascension irrésistible en ce début d'année [4-5], alors qu'un fléchissement des performances paraissait prévisible une fois la barre mythique des 20 % franchie, au début de l'année 2015. Le dernier record certifié en date (22,1 %) démontre à nouveau que les PH possèdent encore un potentiel important et des propriétés intrinsèques supérieures à des matériaux de référence comme le silicium polycristallin, et au même niveau que les meilleures filières en films minces telles que CdTe (22,1 %) ou l'alliage CIGS (22,3 %). Cette évolution foudroyante, sans aucun équivalent dans le domaine du photovoltaïque, a laissé de côté quelques problèmes technologiques importants comme la mise à l'échelle industrielle (« up-scaling ») garantissant le passage à des surfaces de cellules plus en regard des standards actuels (> 1-10 cm²), une robustesse significative sur le long terme (> 1 000-10 000 h) aux agressions dues à

l'environnement externe (humidité...) ou aux conditions propres au fonctionnement de la cellule elle-même (influence du rayonnement lumineux, des variations de température, du point de fonctionnement électrique...) [6].

Si jusqu'à présent la grande majorité des dispositifs pérovskites sont encore réalisés sur substrat verre et présentent des surfaces réduites (< 1 cm²), les derniers mois ont néanmoins été marqués par la publication de différents travaux dédiés aux problématiques touchant à l'up-scaling [7]. Sur ce front aussi, les progrès affichés sont d'ores et déjà considérables puisque des rendements dépassant les 13 % ont été atteints sur des modules de 16 cm². En parallèle, plusieurs groupes de recherche s'intéressent également à la transposition des dispositifs sur des substrats souples [8], comme par exemple du PET (figure 3). Ce type de substrat présente en effet l'immense avantage d'être compatible avec une mise en œuvre dite au déroulé permettant d'envisager une production de masse *via* des techniques d'impression usuelles (impression jet d'encre, sérigraphie...).

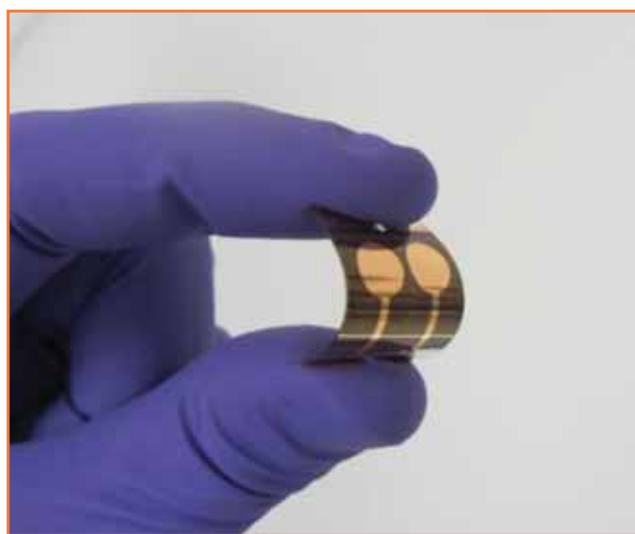


Figure 3 - Cliché d'une cellule photovoltaïque pérovskite souple sur substrat PET (CEA-LITEN).

La principale contrainte liée à l'utilisation de tels substrats réside cependant dans leur faible tenue thermique, laquelle interdit tout traitement supérieur à 140 °C. Ceci restreint donc considérablement les possibilités au niveau des matériaux d'interface, notamment concernant l'emploi d'oxydes métalliques. À l'heure actuelle, il n'est par exemple pas envisageable d'intégrer des couches mésoporeuses de TiO₂ – l'archétype du matériau sélecteur d'électrons –, dont la mise en œuvre requiert un traitement thermique de l'ordre de 500 °C. Mais là encore, de la mise en œuvre des oxydes à basse température à leur substitution par des matériaux organiques (e.g. dérivés du fullerène) en passant par l'inversion de l'architecture des dispositifs, les voies d'étude et de progrès sont nombreuses. Ainsi, au cours de l'année écoulée, des rendements proches de 15 % ont déjà pu être atteints à l'échelle du laboratoire et les premiers dispositifs réalisés entièrement par voie solvant ont aussi été reportés.

Enfin, pour ce qui est de la stabilité des dispositifs, il est bien évidemment trop tôt pour établir une quelconque comparaison avec les technologies déjà existantes tant les défis à relever restent nombreux (stabilité thermique de la phase pérovskite, sensibilité à l'humidité, photodégradation, hystérèse, résistance mécanique...).

Perspectives dans le domaine de l'optoélectronique

Si les pérovskites hybrides sont aujourd'hui sur le devant de la scène dans le domaine des cellules solaires, un regain d'intérêt croissant pour les PH comme matériaux émetteurs de lumière est constaté. Les propriétés de luminescence des PH 2D avaient déjà attiré l'attention il y a une vingtaine d'années en raison d'une photoluminescence forte à température ambiante, et en raison de la modulation de la longueur d'onde d'émission dans tout le domaine visible en jouant sur la nature du métal (Pb, Sn, Ge) ou de l'halogène (I, Br, Cl) et sur l'épaisseur du feuillet pérovskite. Aujourd'hui, deux directions sont particulièrement explorées : la photoémission de lumière blanche et la conception de diodes électroluminescentes de type pérovskite (PrLED). Des articles publiés récemment démontrent la capacité des PH 2D à réseaux chloro- ou bromoplumbates d'émettre de la lumière blanche avec des rendements quantiques de photoluminescence (PLQE) atteignant 9 % [9]. L'ingénierie des diodes électroluminescentes quant à elle progresse et a conduit à l'obtention de PrLED fonctionnant à température ambiante avec des luminances fortes ($> 400 \text{ Cd}\cdot\text{m}^{-2}$) et des rendements quantiques (EQE) supérieurs à 1 % [10].

Références

- [1] Mitzi D.B., Feild C.A., Harrison W.T.A., Guloy A.M., Conducting tin halides with a layered organic-based perovskite structure, *Nature*, **1994**, 369, p. 467.
- [2] Mercier N., Louvain N., Bi W., Structural diversity and retro-crystal engineering analysis of iodometalate hybrids, *CrystEngComm*, **2009**, 11, p. 720.
- [3] Dang Y. et al., Bulk crystal growth of hybrid perovskite material $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, *CrystEngComm*, **2015**, 17, p. 665.
- [4] Green M.A., Ho-Baillie A., Snaith H.J., The emergence of perovskite solar cells, *Nature Photonics*, **2014**, 8, p. 506.
- [5] www.nrel.gov/ncpv/images/efficiency_chart.jpg
- [6] Nie W., Blancon J.-C., Neukirch A.J., Appavoo K., Tsai H., Chhowalla M., Alam M.A., Sfeir M.Y., Katan C., Even J., Treiak S., Crochet J.J., Gupta G., Aditya D., Mohite A.D., Light-activated photocurrent degradation and self-healing in perovskite solar cells, *Nature Comm.*, **2016**, 7, p. 11574.

- [7] Chen W. et al., Efficient and stable large-area perovskite solar cells with inorganic charge extraction layers, *Science*, **2015**, 350, p. 944.
- [8] Kaltenbrunner M. et al., Flexible high power-per-weight perovskite solar cells with chromium oxide-metal contacts for improved stability in air, *Nat. Mater.*, **2015**, 14, p. 1032.
- [9] Dohner E.R., Jaffe A., Bradshaw L.R., Karunadasa H.I., Intrinsic white-light emission from layered hybrid perovskites, *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, 136, p. 13154.
- [10] Kim Y.-H. et al., Multicolored organic-inorganic hybrid perovskite light-emitting diodes, *Adv. Mater.*, **2015**, 27, p. 1248.



J. Even



C. Katan



M. Manceau



N. Mercier

Jacky Even est professeur au Laboratoire Fonction Optiques pour les Technologies de l'Information (FOTON), INSA de Rennes¹.

Claudine Katan est chargée de recherche CNRS à l'Institut des sciences chimiques de Rennes (ISCR), Université de Rennes².

Matthieu Manceau est ingénieur-chercheur au Laboratoire des Modules Photovoltaïques Organiques (LMPO) au sein du Département des Technologies Solaires (DTS) du CEA-LITEN³.

Nicolas Mercier est professeur au Laboratoire MOLTECH-Anjou, de l'Université d'Angers⁴.

¹ FOTON, UMR CNRS 6082, 20 avenue des Buttes de Coësmes, CS 70839, F-35708 Rennes Cedex 7.

Courriel : jacky.even@insa-rennes.fr

² ISCR, UMR CNRS 6226, Campus de Beaulieu, bât. 10B, Case 1009, F-35042 Rennes Cedex.

Courriel : claudine.katan@univ-rennes1.fr

³ Université Grenoble Alpes, INES, Le Bourget du Lac ; CEA LITEN, Département des Technologies Solaires, F-73375 Le Bourget du Lac.

Courriel : matthieu.manceau@cea.fr

⁴ MOLTECH Anjou UMR CNRS 6200, Université d'Angers, 2 bd Lavoisier, F-49045 Angers Cedex.

Courriel : nicolas.mercier@univ-angers.fr

conferenceseries.com

Chromatography 2016

September 21-23, 2016

Amsterdam, Netherlands

Remise spéciale de 50 %
pour les membres de la SCF

De l'art du feu à la chimie douce !

Jacques Livage et Patrick Maestro

Résumé Depuis la préhistoire, le développement des matériaux est lié à la maîtrise du feu. L'élaboration des verres et des céramiques met en jeu des températures qui dépassent souvent les mille degrés. L'observation de la nature nous montre que le vivant a appris à élaborer les biomatériaux à température ambiante en partant de précurseurs en solution aqueuse plutôt que de minerais solides. Les deux voies empruntées par le vivant, la précipitation de sels minéraux et la polycondensation d'acide silicique, conduisent à de nouveaux procédés d'élaboration beaucoup moins coûteux en termes d'énergie, ainsi qu'à des matériaux originaux tels que les hybrides organo-minéraux. Des progrès décisifs ont ainsi été obtenus dans un domaine aussi sensible que celui des terres rares !

Mots-clés Chimie douce, sol-gel, matériaux hybrides, luminophores, terres rares, biomatériaux, biocapteurs.

Abstract **From shake and bake chemistry to soft chemistry!**
The development of human civilization can be described by the history of materials, from the Stone Age to the Iron Age. The ability to get new materials mainly depends on temperature. Therefore modern technologies require higher temperatures and sophisticated technologies. However, looking at living organisms shows that biomaterials are made at room temperature from solute precursors rather than solid minerals. Energy saving techniques have then been developed, based on the precipitation of inorganic salts or the polycondensation of silicic acid. Important progresses have then been obtained for the synthesis of inorganic compounds such as rare earth. These "chimie douce" processes could also lead to new advanced materials such as organic-inorganic hybrids.

Keywords Soft chemistry, sol-gel, hybrid materials, luminophores, rare earth, biomaterials, biosensors.

Les matériaux jouent un rôle important dans le développement de l'humanité. Notre histoire est décrite par la nature des matériaux que nous utilisons. C'est ainsi que nous sommes passés de l'âge de la pierre à celui du cuivre, du bronze, puis du fer. On pourrait dire d'ailleurs que nous sommes aujourd'hui à l'âge du silicium. La maîtrise de son élaboration a permis le développement de l'électronique et de l'informatique. Tout notre mode de vie a ainsi été changé au cours des dernières décennies.

Une analyse plus précise de l'évolution de l'humanité montre que l'histoire des matériaux dépend de notre aptitude à réaliser des températures de plus en plus élevées. Il faut près de 1 000 °C pour élaborer le fer dans les hauts fourneaux et plus de 1 500 °C pour réduire la silice en silicium !

Notre histoire est-elle liée à celle du feu, ou bien serait-il possible de développer une « chimie douce » qui s'inspire de l'exemple de la nature ? C'est la question que nous posons il y a près de quarante ans dans *Le Monde* ! [1]. C'est aussi le conseil que nous donnait Leonard de Vinci lorsqu'il écrivait « *Observe la nature, c'est là qu'est notre futur* » !

Contrairement à l'homme, le vivant dans la nature a appris à élaborer ses propres biomatériaux dans des conditions proches de l'ambiante à partir de précurseurs en solution plutôt que de minerais solides (figure 1). Quel gain ce serait pour la transition énergétique si nous savions en faire autant ! En remplaçant le feu par l'eau, les matériaux bioinspirés permettraient d'économiser d'importantes quantités d'énergie. Ils pourraient même contribuer de façon significative à la production de matériaux innovants et d'énergies nouvelles.

C'est grâce à quelques scientifiques, académiques et industriels, qui ont cru ensemble à ces méthodes de chimie

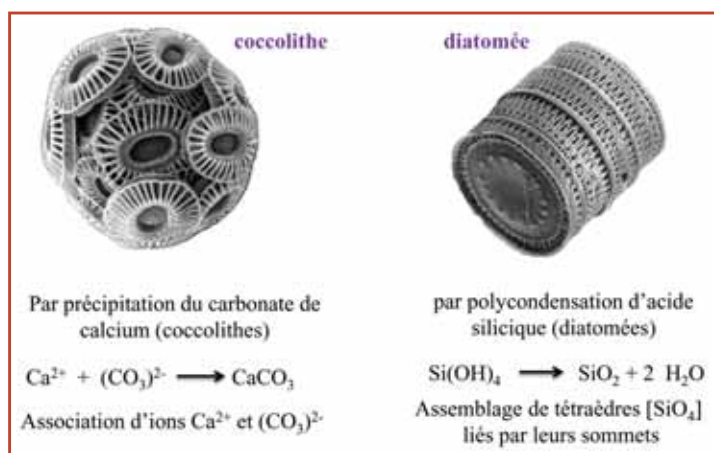


Figure 1 - Chimie douce bioinspirée : les microalgues du phytoplancton élaborent l'exosquelette qui les protège à partir de précurseurs moléculaires dissous dans l'eau.

douce et les ont développées à la fin du siècle dernier, que nous pouvons bénéficier aujourd'hui des outils de synthèse qui permettent de transformer les avancées de la chimie du solide en produits industriels performants.

De la silice biogénique aux procédés « sol-gel »

Le verre est l'un des matériaux les plus courants ; on le trouve dans des domaines les plus variés : sous forme de verre plat pour le vitrage des bâtiments, de verre creux pour la fabrication de bouteilles, de fibres pour les communications optiques, ou encore de laine de verre pour l'isolation.

L'industrie du verre est pourtant l'une des plus consommatrice d'énergie. Elle nécessite de fondre du sable de silice au voisinage de 1 500 °C pendant près de 24 heures afin de bien mélanger les différents constituants qui entrent dans sa composition (silice, carbonate de sodium, chaux...). Il faut ensuite le façonner par coulée ou soufflage de façon à lui donner une forme adaptée à l'utilisation que l'on veut en faire. Là encore, des températures de plusieurs centaines de degrés sont nécessaires pour que la pâte de verre conserve la bonne viscosité.

Cela explique sans doute pourquoi la silice, constituant essentiel de l'écorce terrestre, se retrouve si rarement dans la composition des organismes vivants. Les températures nécessaires pour la mettre en forme sont évidemment incompatibles avec la vie ! Et pourtant, la silice biogénique joue un rôle important dans le cycle de la vie en assimilant la silice dissoute dans les rivières et les océans pour la transformer par biominéralisation en un matériau utile.

L'exemple le plus frappant est sans conteste celui des diatomées qui constituent une part importante du plancton marin [2]. Ces microalgues unicellulaires se protègent en s'entourant d'une carapace de silice que l'on nomme frustule. Cette coque de verre est transparente pour permettre la photosynthèse et percée de nombreux pores de façon à assurer les échanges métaboliques avec le milieu extérieur. On retrouve les diatomées fossiles sous forme de « diatomites » ou « terres de diatomées ». Ces sédiments fortement poreux sont couramment utilisés de nos jours pour la réalisation de filtres ou de charges minérales. Imprégnés de nitroglycérine, ils donnent la dynamite inventée par Alfred Nobel. Indépendamment de ces applications industrielles, les diatomées nous montrent qu'il est possible d'élaborer un verre de silice dans des conditions beaucoup plus douces que celles que nous avons développées depuis près de 5 000 ans ! [3].

Au lieu de partir de précurseurs solides que l'on traite par le feu, les diatomées utilisent les molécules de silice dissoutes dans l'eau sous forme d'acide silicique $\text{Si}(\text{OH})_4$. Une simple réaction de condensation conduit à la formation d'un « oxygène pontant » après élimination d'une molécule d'eau entre deux groupements hydroxyles Si-OH . En poursuivant cette réaction par polycondensation, on obtient une silice hydratée qui le plus souvent se présente sous forme de gel.

Cette voie d'élaboration de matériaux par chimie douce dans laquelle l'eau remplace le feu a connu un essor important sous le nom de « procédés sol-gel » au cours des dernières décennies [4]. Il est intéressant de souligner que dans ce domaine, le développement industriel a largement précédé l'intérêt des scientifiques. Dès 1939, le verrier allemand Schott Glaswerke prenait les premiers brevets et les revêtements sol-gel étaient commercialisés dans les années 50, bien avant que les chercheurs universitaires ne commencent à étudier cette nouvelle méthode d'élaboration. Le premier congrès scientifique n'a eu lieu qu'en 1981 à Padoue. Il était consacré à la réalisation de dépôts de silice et ne réunissait encore qu'une vingtaine d'orateurs. Le champ d'application des procédés sol-gel dépasse aujourd'hui largement celui des verres. Il concerne maintenant les céramiques, les hybrides organo-minéraux et même les biomatériaux. De nombreux congrès ont lieu tous les ans de par le monde et de nouvelles applications industrielles apparaissent chaque jour.

Les procédés sol-gel apportent un gain incontestable en termes d'énergie. Ils présentent cependant un autre intérêt tout aussi important car ils permettent de développer de

nouvelles voies d'élaboration à partir de solutions plutôt que de poudres, ce que les Anglo-saxons appellent le « powderless processing of glasses and ceramics ». Les premiers brevets concernaient l'élaboration de revêtements par trempage (« dip-coating »).

On pouvait ainsi améliorer les propriétés d'un vitrage en le plongeant dans une solution de précurseurs moléculaires. La polymérisation s'effectue spontanément au cours du séchage, lorsque l'on retire le vitrage. Ce procédé peut s'avérer compétitif par rapport aux techniques plus sophistiquées telles que la vaporisation sous vide ou la pulvérisation cathodique. Il a été développé par certains verriers pour déposer des revêtements fonctionnels (coloration, antireflets, filtre UV...). Il permet aussi de déposer des revêtements sur tout type de surfaces : protection anticorrosion sur métal, anti-abrasion sur lentille ophtalmique.

Au croisement de la chimie douce et de la chimie du feu : les méthodes modernes de synthèse des composés de terres rares

Les composés de terres rares sont utilisés, grâce aux propriétés physiques et chimiques extraordinaires de ces éléments, dans de nombreuses applications industrielles, de l'éclairage à la catalyse automobile, du magnétisme au polissage... Mais l'optimisation du développement industriel n'a été rendue possible dans une large mesure que grâce à la possibilité de maîtriser parfaitement la taille et la forme des particules via une chimie de précipitation contrôlée, couplée à la purification des matières premières. Cette chimie a permis en outre de réduire largement les durées et les températures de calcination nécessaires à l'obtention des phases actives. La chimie douce, par précipitation à partir de sels plutôt que par polymérisation sol-gel, a pris toute son importance dans ce cadre.

Les premières applications industrielles importantes des luminophores à base de terres rares datent des années 1960 avec l'apparition de la télévision couleur, puis des années 1970 avec celle des lampes fluorescentes trichromatiques. Dans les deux cas, les propriétés d'émission des terres rares, quasi monochromatiques et modulables sur une large gamme de longueur d'onde, leur ont donné un avantage encore inégalé [5].

Les premiers luminophores furent synthétisés par des méthodes de calcination « brutales », à partir de mélanges d'oxydes, calcinés en présence de fondants, puis broyés, lavés, rebroyés, tamisés, etc. Mais l'amélioration de leurs performances et par conséquent de celles des dispositifs les utilisant ne fut rendue possible que par la mise au point des voies de synthèse par chimie douce, héritées des travaux académiques que l'article du *Monde* laissait déjà entrevoir. La collaboration entre les industriels et les universitaires fut à ce titre exemplaire. Les chimistes du solide définissaient les phases optimales, tandis que les chimistes de synthèse et les industriels développaient les procédés permettant d'élaborer les matériaux à l'échelle de centaines de tonnes.

C'est ainsi que furent mises au point dans les années 1980 les méthodes de co-précipitation/calcination (en particulier par des voies oxalates) qui permirent de préparer des précurseurs de luminophores, dont la calcination finale put s'effectuer avec moins, voire pas du tout, de fondant et à des températures beaucoup plus basses (plusieurs centaines de

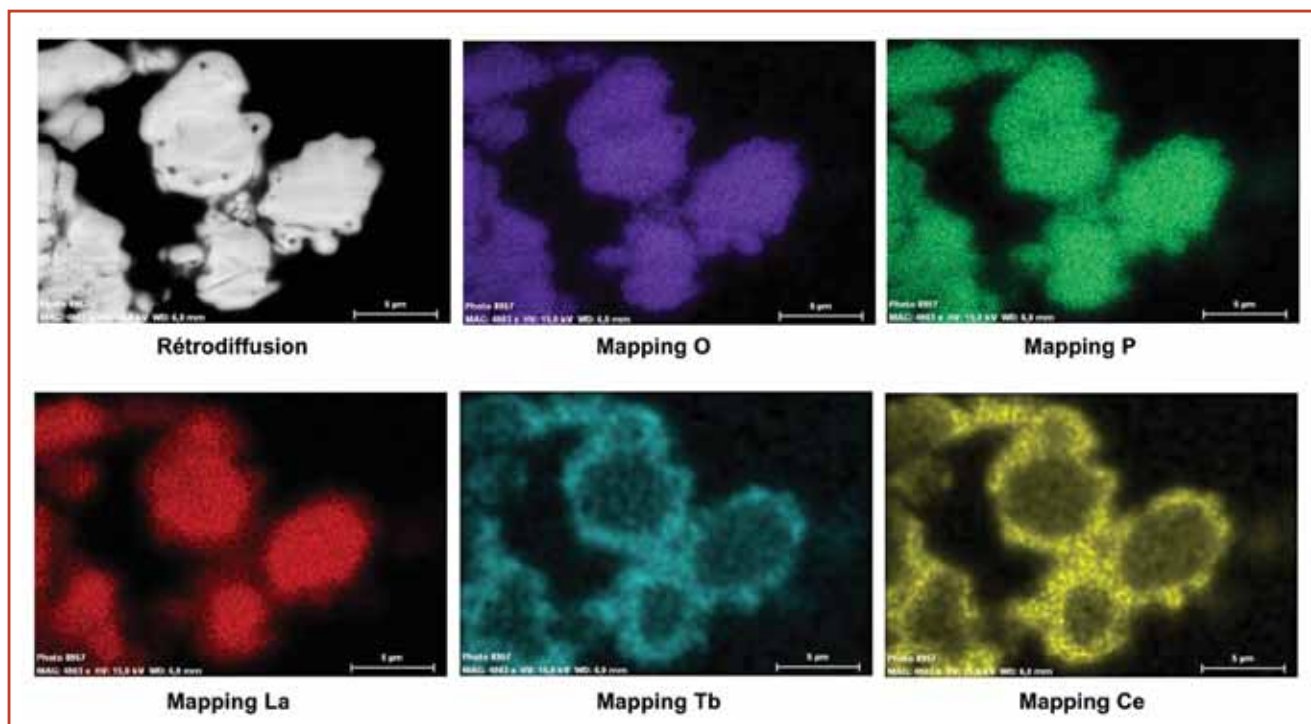


Figure 2 - Contrôle de la localisation des terres rares dans un grain de luminophore. Cérium et terbium sont concentrés à la surface du grain de luminophore.

degrés). Au-delà de l'économie importante sur la consommation énergétique du procédé, on a pu beaucoup mieux contrôler la morphologie, la taille et la distribution des particules (autour de 3 à 5 microns). De même, l'homogénéité chimique du dopage a pu être améliorée, augmentant ainsi l'intensité de la luminescence.

Appliquées à l'origine sur les oxydes mixtes yttrium-europium pour la couleur rouge, ces méthodes ont été étendues aux principaux luminophores et en particulier à l'émetteur vert $\text{La}_{1-x-y}\text{Ce}_x\text{Tb}_y\text{PO}_4$. Ce luminophore, très efficace, est cependant particulièrement sensible à l'état d'oxydation des terres rares. Généralement trivalents, les ions cérium et le terbium peuvent s'oxyder facilement et perdre ainsi leur propriété de luminescence.

À l'origine, les synthèses mettaient en œuvre la calcination de mélanges d'oxydes ou de carbonates des terres rares, suivie d'une phosphatation (par exemple par $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$) en présence de fondants, puis d'une réduction par chauffage sous H_2 pour stabiliser totalement les terres rares sous forme trivalente. Aujourd'hui, une méthode de phosphatation en voie humide a été mise au point, qui conduit à la stabilisation directe d'un phosphate des terres rares trivalentes, précurseur de luminophore. Une simple calcination en milieu inerte permet ensuite d'obtenir la phase monazite pure recherchée.

Par la suite, et pour diminuer encore la teneur en terbium dans le luminophore (impossible dans la phase active car totalement optimisée pour l'émission maximum), des synthèses « cœur-écorce » ont été mises au point [6]. Nous avons en effet constaté que le rayonnement UV de l'excitation lumineuse ne pénétrait qu'une couche très superficielle du luminophore, sur environ une épaisseur d'un micron, alors que la taille optimale des particules était de 3 à 5 microns comme indiqué plus haut. Il était donc tentant de préparer des systèmes à cœur inerte et à écorce active. Ici encore les méthodes de chimie douce, combinées à une maîtrise de la

calcination, ont permis de réaliser l'exploit de préparer à l'échelle industrielle des particules possédant un cœur de LaPO_4 pur, et une écorce micronique de $\text{La}_{1-x-y}\text{Ce}_x\text{Tb}_y$ (figure 2), tout en conservant les propriétés d'émission du luminophore original. Ceci a permis de diminuer de 40 % la teneur en terbium dans le luminophore, tout en conservant la même efficacité d'émission.

L'oxyde de cérium CeO_2 constitue un autre exemple magnifique montrant l'impact de la maîtrise de la synthèse sur les propriétés. La première application industrielle de cet oxyde fut le polissage du verre. La compacité de la structure cérique, combinée à une réactivité chimique avec le verre, conférait à cet oxyde des propriétés de polissage du verre inégalées. Dans les années 1960, des broyages intensifs permettaient de contrôler la taille et la forme des particules de façon à obtenir un bon polissage sans rayures.

Le développement de l'application de l'oxyde de cérium en catalyse de dépollution automobile dans les années 1980 a ensuite imposé un contrôle des tailles, morphologies, réactivités... excessivement précis pour répondre aux exigences du marché. En effet, l'oxyde de cérium, en solution solide avec l'oxyde de zirconium, et plus ou moins co-dopé, est le support de choix pour les métaux précieux. Il assure, grâce à son pouvoir oxydoréducteur (tampon d'oxygène) une efficacité optimale du catalyseur dans les conditions de fonctionnement du véhicule. Son caractère réfractaire permet également une très bonne tenue en température. Il fut donc très vite nécessaire de savoir préparer des phases mixtes, avec un contrôle extrêmement précis des tailles, formes, porosité, surface spécifique, oxydoréductibilité (mobilité de l'oxygène)... pour répondre aux demandes toujours plus pointues du marché de la catalyse automobile.

Ce sont là encore les méthodes de précipitation/calcination « douces » qui ont permis de préparer des oxydes de cérium à tailles très variées mais totalement contrôlées, adaptées aux différentes applications qui existent aujourd'hui [7].

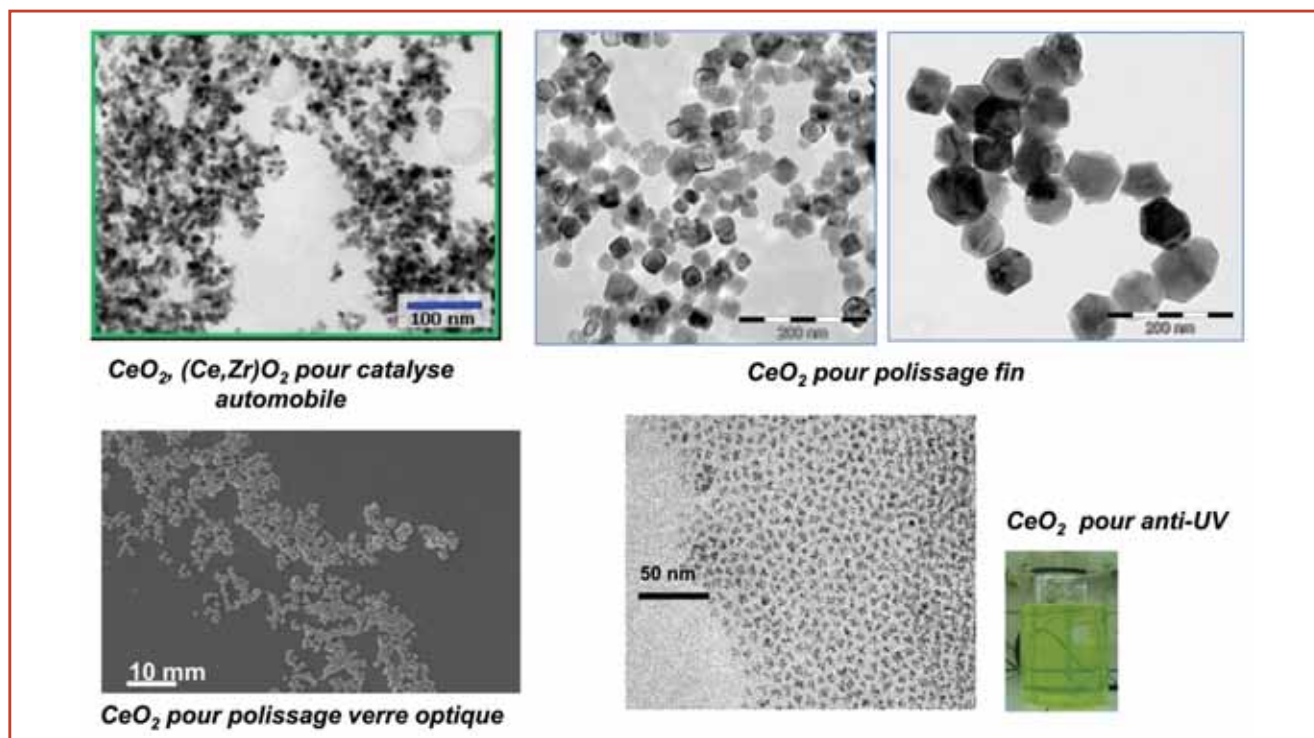


Figure 3 - $\text{CeO}_{2(-x)}$: un CeO_2 , plusieurs propriétés, différentes applications. Contrôle des tailles, porosité, surface spécifique, chimie de surface, réductibilité... des particules.

La figure 3 illustre les types de tailles et de répartitions accessibles industriellement, pour les marchés de l'automobile, du polissage et de l'anti-UV.

Les connaissances sur la synthèse développées pour la catalyse automobile furent également exploitées pour la mise au point d'agents de polissage extrêmement performants, pour l'électronique, au-delà des marchés du verre classique. Il a été ainsi possible de préparer des oxydes de cérium colloïdaux, avec des tailles de particules élémentaires de 10 à 90 nanomètres, mono-disperses, totalement cristallisées, et dont on a même pu contrôler l'orientation préférentielle des faces (figure 4). Et, comme tout est lié, ces particules peuvent trouver des applications nouvelles en catalyse (automobile ou chimique).

Il existe de nombreux autres domaines industriels dans lesquels la chimie de précipitation contrôlée a permis des développements marquants, comme celui des silices

précipitées pour le renfort du caoutchouc. La taille des particules élémentaires, ainsi que celle des agrégats et agglomérats, peut être totalement contrôlée par le procédé à l'échelle de dizaines de milliers de tonnes. Ces silices précipitées ont été des éléments déterminants pour le développement, ces dernières années, des pneus à faible résistance au roulement et à grande durabilité.

Une nouvelle famille de matériaux : les hybrides organo-minéraux

La chimie douce ne permet pas seulement d'économiser de l'énergie en développant des procédés d'élaboration basse température. Elle rend compatible la chimie des molécules organiques et celle des composés minéraux, conduisant à des hybrides organo-minéraux au sein desquels les composantes organiques et minérales sont mélangées à l'échelle moléculaire. La chimie minérale et la chimie organique sont enfin réconciliées ! On obtient ainsi toute une gamme de nouveaux matériaux, véritables nanocomposites dont la composition couvre toute la gamme allant du verre de silice au polymère organique. Là encore, ces matériaux conduisent à de nombreuses applications industrielles qui couvrent la plupart des activités humaines. On trouve maintenant sur le marché de nombreux matériaux hybrides qui remplissent des fonctions variées. La semelle des fers à repasser est rendue plus glissante en la recouvrant d'un film hybride. On peut contrôler la nanostructure des films sol-gel par estampage de façon à leur conférer un relief analogue à celui des feuilles de lotus. On réalise ainsi des surfaces super-hydrophobes utilisées pour réaliser des revêtements autonettoyants tels que celui qui recouvre le dôme du théâtre national de Pékin. Des revêtements anti-abrasion sont sur le marché depuis les années 1980. Destinés à protéger des matériaux polymères, ces films protecteurs sont formés d'alcoxy-silanes fonctionnalisés associés à des composés d'aluminium, de

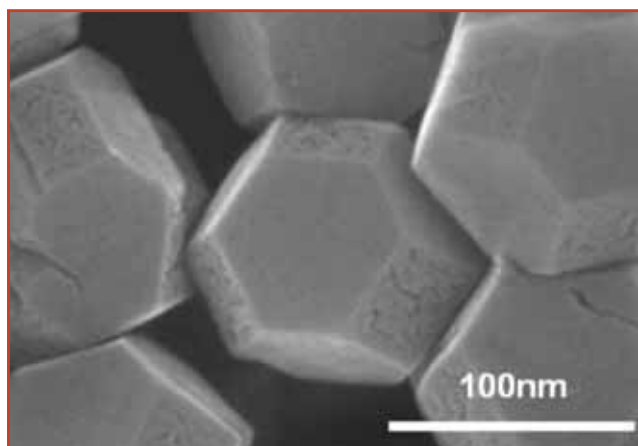


Figure 4 - Oxyde de cérium colloïdal. Plan hexagonal lisse : orientation (111), plan carré rugueux : (100).

titane ou de zirconium. Ils peuvent être déposés par simple trempage ou pulvérisation.

Les hybrides organo-minéraux trouvent maintenant des applications dans de nombreux domaines industriels : matrices hybrides pour lasers accordables, films diélectriques pour composants électroniques, résines dentaires, carrosseries automobiles, textiles, emballages, isolation, cosmétique... [8]. Ils offrent de nouvelles possibilités dans le domaine de l'énergie. Ils permettent d'élaborer des électrolytes polymères dans les batteries au lithium. On remplace ainsi un électrolyte liquide par un polymère hybride PEO-LiX constitué d'oxyde de polyéthylène renforcé par des nanoparticules d'oxyde (TiO_2 , Al_2O_3 , SiO_2) associées à un sel de lithium. Dans les piles à combustible, on peut améliorer les performances du polymère fluoré constituant la membrane en lui associant des nanoparticules d'oxyde (SiO_2 , TiO_2 , SnO_2) qui retiennent les molécules d'eau au sein de la membrane.

De nouvelles applications sont envisagées dans le domaine de la nanomédecine. Des nanoparticules hybrides poreuses pourraient être utilisées comme vecteur pour transporter une drogue au sein de tumeurs. Ces nanoparticules, suffisamment petites pour traverser les membranes cellulaires, peuvent être fonctionnalisées afin de reconnaître de façon spécifique les cellules cancéreuses. Cette nouvelle voie, qui porte le nom de « théranostique », permettra de réaliser simultanément le diagnostic et la thérapie de tumeurs cancéreuses.

Les hybrides organo-minéraux sont en général amorphes, mais certains d'entre eux peuvent être cristallisés. Ce sont les polymères de coordination, mieux connus sous le sigle MOF (« metal organic framework »). Ils sont formés de clusters inorganiques liés entre eux par des ponts organiques [9]. Ils présentent une porosité tout à fait remarquable et peuvent adsorber d'importantes quantités de gaz. Ils pourraient permettre, lorsqu'il sera démontré que leurs propriétés restent stables et réversibles dans le temps, de stocker des gaz à effet de serre, voire même de l'hydrogène afin d'alimenter une pile à combustible.

Vers des matériaux « vivants » !

Les conditions dans lesquelles s'effectuent les nouvelles réactions de polymérisation minérale sont suffisamment douces pour être compatibles avec des molécules biologiques telles que les enzymes. Le développement des biotechnologies nécessite souvent que la biomolécule active soit fixée sur un support solide de façon à pouvoir être récupérée après réaction et réutilisée. Pour des raisons évidentes de biocompatibilité, les supports utilisés actuellement sont essentiellement des polymères naturels ou synthétiques. Des supports minéraux tels que la silice apporteraient pourtant des propriétés intéressantes comme la résistance mécanique ou l'inertie chimique. C'est sans doute là l'une des avancées les plus originales des nouvelles méthodes d'élaboration des matériaux minéraux par chimie douce. Les progrès les plus importants ont été réalisés avec des enzymes. Ces catalyseurs biologiques extrêmement performants sont toutefois très sensibles au milieu ambiant qui peut entraîner leur dénaturation rapide.

L'exemple des lipases est particulièrement significatif. Ces enzymes qui catalysent les réactions d'hydrolyse-estérification interviennent dans de nombreux domaines : pétrochimie, synthèse organique, agroalimentaire. De nombreux esters ne sont toutefois pas miscibles à l'eau, ce qui fait que

la réaction se produit en milieu micellaire, à l'interface eau-huile. La balance hydrophile-hydrophobe du milieu joue alors un rôle essentiel pour l'activation des lipases. Leur activité est très faible lorsqu'elles sont dans un milieu hydrophile comme la silice. Par contre, elle s'accroît considérablement lorsque l'on introduit des groupements organiques hydrophobes. Ces lipases sol-gel, fixées dans des matrices de silice hybrides, sont maintenant commercialisées par Fluka. Elles présentent une activité cent fois supérieure à celle des lipases lyophilisées classiques [10].

L'exemple des microalgues nous montre qu'une cellule, enfermée dans une capsule minérale, peut rester vivante et préserver son activité métabolique, tout en étant protégée des agressions liées au milieu extérieur. Par analogie, on a pu encapsuler des micro-organismes au sein de matrices minérales et conserver leur viabilité pendant plusieurs semaines. On élabore ainsi des « matériaux vivants » pouvant être mis en forme (film, microsphère, fibre, pastille...) pour fabriquer des biocapteurs ou des bioréacteurs ! De tels dispositifs jouent un rôle de liaison entre deux milieux antagonistes : la solution biologique contenant les espèces à analyser, et l'électronique permettant de détecter et amplifier le signal [11].

Il est ainsi possible d'élaborer des biocapteurs permettant de détecter le degré de pollution de l'eau d'une rivière ou d'un étang. Pour cela, on dépose un film de silice contenant des microalgues photosynthétiques (*Chlorella vulgaris*) au bout d'une fibre optique. Il suffit alors de plonger la fibre dans l'eau à analyser ou même simplement de déposer une goutte à son extrémité et de mesurer l'intensité de fluorescence de la sonde. La photoluminescence de la chlorophylle présente dans la microalgue est sensible à la présence de polluants tels que des herbicides. Ces polluants bloquent le fonctionnement de la chaîne photosynthétique et l'intensité de photoluminescence augmente avec la pollution. L'expérience montre qu'un tel biocapteur peut détecter des doses d'atrazine aussi faibles que 0,25 g/L. Il n'est par contre pas sélectif et ne permet pas de déterminer la nature du polluant, mais pourrait servir d'alerte très souple avertissant dès qu'un certain seuil de pollution est dépassé. On peut alors remédier à la pollution en réalisant un biocapteur dans lequel un micro-organisme (champignon, bactérie...) capable de métaboliser le polluant est enfermé dans des microbilles de silice.

Il est enfin possible d'utiliser les matériaux élaborés par le vivant pour réaliser des dispositifs particulièrement performants. L'exemple des diatomées, décrit plus haut, est particulièrement illustratif d'une telle démarche. La forte porosité de leur exosquelette de silice a permis de réaliser des capteurs de gaz particulièrement sensibles en déposant un frustule au bout d'une fibre optique. Les propriétés de photoluminescence de la silice sont modifiées par l'adsorption d'un gaz tel que NO_2 que l'on peut ainsi détecter jusqu'à des teneurs de 0,1 ppm.

Il apparaît que dans certaines espèces de diatomées, les pores forment une structure régulière qui leur confère des propriétés de cristal photonique [12]. Il est alors possible d'utiliser les propriétés optiques remarquables de ce matériau naturel en introduisant des éléments étrangers lors de la culture des diatomées. L'addition d'un sel de germanium dans le bain de culture conduit à la formation d'un frustule dopé au germanium présentant des propriétés d'électroluminescence. Les cellules solaires à colorant élaborées par Michael Graetzel utilisent un pigment pour capter l'énergie lumineuse en excitant un électron vers les orbitales anti-liantes. Cet électron est ensuite injecté dans le circuit

électrique par transfert sur une électrode d'oxyde de titane. L'addition d'un sel de titane lors de la culture des diatomées conduit au dépôt d'un film de TiO_2 à la surface des frustules. On augmente ainsi considérablement l'interface électrode-colorant, et donc les performances du dispositif. De nombreuses publications décrivent actuellement l'utilisation de matériaux créés par le vivant pour réaliser des dispositifs plus performants dans les domaines de l'environnement, de l'énergie ou de la médecine.

À la mémoire de notre ami Régis Poisson, qui fut l'un des pionniers du rapprochement des mondes industriel et académique dans le domaine de la chimie douce [NDLR : Régis Poisson a également alimenté à de nombreuses reprises les pages de L'Actualité Chimique].

Références

- [1] Livage J., Vers une chimie écologique, *Le Monde*, 26 oct. 1977.
- [2] Hildebrand M., Diatoms, biomineralization processes and genomics, *Chem. Rev.*, **2008**, 108, p. 4855.
- [3] Livage J., Les verres biogéniques, *L'Act. Chim.*, **2012**, 367-368, p. 127.
- [4] Livage J., Les procédés sol-gel, *L'Act. Chim.*, oct. 1997, p. 4.
- [5] Buisette V., Le Mercier T., Les luminophores à base de terres rares, *L'Act. Chim.*, **2011**, 355, p. 55.
- [6] Le Mercier T., Buisette V., Précurseurs de luminophores et luminophores cœur-coquille, Brevet EP 2052053 A1, **2012**.
- [7] Yuan Q., Duan H.H., Li L.L., Sun L.D., Zhang Y.W., Yan C.H., Controlled synthesis and assembly of ceria-based nanomaterials, *J. Colloid and Interface Sci.*, **2009**, 335, p. 151.
- [8] Sanchez C., Belleville P., Popall M., Nicole L., Applications of advanced hybrid organic-inorganic nanomaterials: from laboratory to market, *Chem. Soc. Rev.*, **2011**, 40, p. 696.
- [9] Férey G., Les nouveaux solides poreux ou le miracle des trous, *L'Act. Chim.*, **2007**, 304, p. 1.
- [10] Tielmann P., Kierkels H., Zonta A., Ilie A., Reetz M.T., Increasing the activity and enantioselectivity of lipases by sol-gel immobilization: further advancements of practical interest, *Nanoscale*, **2014**, 6, p. 6220.
- [11] Nassif N., Livage J., From diatoms to silica-based biohybrids, *Chem. Soc. Rev.*, **2011**, 40, p. 849.
- [12] Cassaignon S., Maleprade R., Nassif N., Livage J., From living light to living materials, *Materials Today Proceedings*, **15**, **2014**, p. 209.



J. Livage

Jacques Livage

est professeur honoraire au Collège de France*, membre de l'Académie des sciences.

Patrick Maestro

est directeur scientifique chez Solvay, membre de l'Académie des technologies**.



P. Maestro

* Chimie de la matière condensée, Collège de France, 11 place Marcelin Berthelot, F-75005 Paris.

Courriel : jacques.livage@upmc.fr

** Solvay, 310 rue de Ransbeek, B-1120 Bruxelles.
Courriel : patrick.maestro@solvay.com



LMGP : Laboratoire des Matériaux et du Génie Physique sur MINATEC, Grenoble

<http://www.lmgp.grenoble-inp.fr/>

Nos principaux domaines d'expertise en matériaux concernent le domaine biomédical, l'énergie, la microélectronique.

Expert en synthèse de matériaux par différentes méthodes et en caractérisation structurale et fonctionnelle, le LMGP peut réaliser des études ciblées avec des équipements de pointe. Ingénieurs, techniciens et chercheurs du LMGP mettront leur savoir-faire à votre service pour trouver des réponses à vos besoins, notamment en :

- Synthèse par MOCVD et ALD,
- Films de poly-électrolytes fonctionnalisés,
- Tests de biologie moléculaire et cellulaire,
- Diffraction de rayons X,
- Microscopie électronique et à force atomique.
- Microscopie confocale de fluorescence,
- Spectroscopie IR, UV-Vis et Raman

Quel que soit le type de partenariat (contrat d'expertise, contrat de recherche, contrat de collaboration ou de laboratoire commun...), le LMGP est prêt à vous accompagner avec compétence et professionnalisme.

Vers de nouveaux matériaux de stockage pour le solaire à concentration

Déchets recyclés, roches naturelles ou sels fondus ?

Catherine Bessada, Patrick Echegut, Emmanuel Véron, Antoine Meffre, Regis Olives et Xavier Py

Résumé	Le stockage de l'énergie thermique est une opération clé pour les centrales solaires à concentration. Les technologies disponibles actuellement ne sont plus conformes aux nouveaux critères énergétiques, que ce soit pour leur disponibilité, leur coût ou leur bilan environnemental. D'autres approches doivent être identifiées et développées pour garantir l'extension prévue des implémentations de telles centrales. De nombreuses études ont permis de proposer et de tester différents matériaux, depuis les céramiques réfractaires issues du recyclage de déchets industriels jusqu'aux roches naturelles disponibles dans les pays à fort ensoleillement, mais économiquement défavorisés.
Mots-clés	Énergie thermique, stockage, déchets, sels fondus, haute température, énergie solaire.
Abstract	Towards new storage materials for concentrating solar power plants: recycled wastes, natural rocks, or molten salts? The thermal energy storage is a key point for concentrating solar power. Available technologies no longer meet the new criteria whether for their availability, cost or environmental footprint. Other approaches should be identified and developed to guaranty the extension of such plants implementations. Many studies have allowed us to propose and test different materials: from refractory ceramics made from industrial inorganic waste recycling to the natural rocks available in countries with strong sunlight, but economically less favored.
Keywords	Thermal energy, storage, CSP, wastes, molten salts, high temperature, solar energy.

Dans le contexte énergétique et climatique global actuel, les centrales solaires thermodynamiques rencontrent un intérêt croissant. Un de leurs principaux atouts potentiels devant le photovoltaïque tient à la possibilité de stocker l'énergie thermique. Du fait des conditions d'ensoleillement, des saisons, des événements climatiques ou simplement de l'alternance jour/nuit, c'est un des points clés pour la production d'électricité. Le système de stockage accumule le surplus d'énergie reçu pendant le jour pour le restituer en fonction des besoins, et permettre ainsi de limiter l'écart entre la production et les besoins du consommateur. À titre d'exemple, la centrale andalouse Gemasolar⁽¹⁾ produit depuis 2011 une puissance continue et stable de 20 MWe sur le réseau 24 h/24 en exploitant uniquement l'énergie solaire grâce à un stockage de 15 h.

Actuellement, le seul stockage thermique viable et disponible industriellement est le stockage en chaleur sensible sur sel fondu développé pour la centrale solaire Thémis⁽²⁾ au début des années 1980 et déployé aujourd'hui à grande échelle, avec par exemple 28 000 tonnes de sel à Andasol⁽³⁾ pour 7,5 h de stockage [1-2],... mais qui se heurte aux nouvelles contraintes sociétales et environnementales d'aujourd'hui. Ce stockage est limité à des températures inférieures à 600 °C et représente déjà 17 % du coût d'investissement du procédé et 20 % de l'énergie grise et des gaz à effet de

réaliser les objectifs de l'Agence internationale de l'énergie (AIE) en 2050, il faudrait alors mobiliser vingt fois la production mondiale actuelle des sels de nitrates, ce qui impliquerait rapidement un conflit d'usage important avec d'autres secteurs d'activité comme l'agriculture ou la chimie, et surtout un épuisement des ressources.

De plus, dans le cas des centrales cylindro-paraboliques, combiné à l'huile solaire utilisée comme fluide caloporteur dans le champ solaire, ce stockage impose au procédé une classification Seveso rétrograde pour un procédé solaire. Devant cette impasse technologique, différentes alternatives ont été proposées comme le stockage en chaleur sensible dans du béton, limité à 500 °C pour une durée de vie trop courte (dix ans) à l'échelle d'une centrale électrosolaire, ou dans des lits de sable, un procédé trop gourmand en énergie car consommant pas moins de 10 % de l'énergie produite par la centrale.

Un matériau de stockage idéal

L'urgence est donc de trouver un matériau de stockage durable cumulant les propriétés listées par l'AIE en 2008, soit une capacité de stockage thermique élevée, une bonne stabilité jusqu'à 1 000 °C, une compatibilité avec les fluides de transfert potentiels, une durée de vie de plus de trente ans,

une bonne recyclabilité, et un coût faible associé à une grande disponibilité. Deux voies sont proposées pour lever ce verrou technologique majeur : l'utilisation de céramiques de stockage issues de l'inertage de déchets industriels, et la mise en œuvre de roches naturelles.

Dans le cas des déchets, certains de ces matériaux ont subi des traitements à haute température, en particulier par vitrification, et présentent des propriétés de stabilité et de stockage remarquables. D'autre part, le traitement par vitrification aboutit à la production d'une coulée permettant de mettre en forme directement le matériau sous forme d'échangeur/stockeur avec une architecture définie de moules adaptés. Le coût du traitement est financé en amont par le propriétaire du déchet et le matériau obtenu est alors très bon marché (de l'ordre de 10 €/t à comparer avec environ 1 000 €/t pour les sels de nitrates). Par ailleurs, la valorisation du matériau obtenu comme matériau énergétique permet un retour sur investissement énergétique inférieur à deux ans, justifiant pleinement le traitement du déchet par voie thermique.

Cette approche s'est révélée particulièrement attractive et a permis à deux laboratoires du CNRS – PROMES (Perpignan) et le CEMHTI (CNRS, Orléans) – d'acquiescer la maîtrise de ces céramiques, de compositions proches de celles de roches telles que le basalte, tant sur le plan structural que de leurs propriétés thermophysiques et thermomécaniques. Les deux laboratoires disposent des différents outils de caractérisation et de modélisation, mais aussi d'installations pilotes dédiées à ce type de matériaux dans une gamme de températures élevées.

Ces travaux [3-4] ont d'abord été focalisés sur l'utilisation du Cofalit[®], matériau céramique provenant du traitement de déchets amiantés par vitrification par torche plasma, qui garantit la destruction définitive de la fibre d'amiante, procédé mis en œuvre par la société Inertam⁽⁴⁾ du groupe Europlasma, partenaire du projet. Les déchets sont fondus à haute température (1 450 °C), puis coulés et « vitrifiés » dans des moules à température ambiante (figure 1).

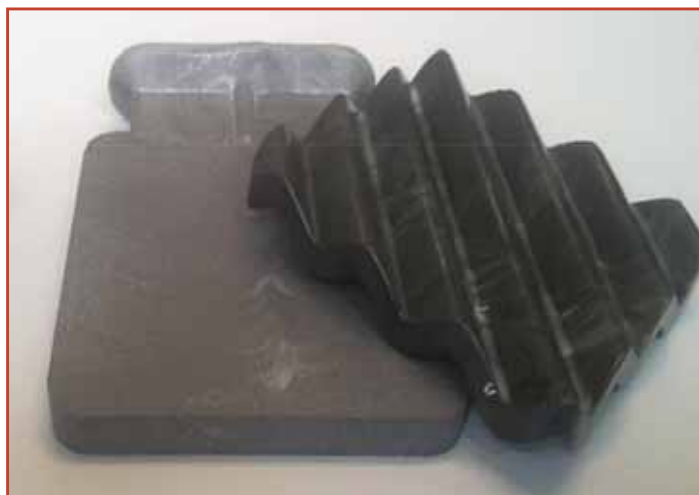


Figure 1 - Plaques de Cofalit[®] cristallisé mises en forme pour échangeurs thermiques.

Différentes études ont confirmé le potentiel de ces matériaux pour des températures d'utilisation comprises entre 500 et 1 000 °C, ainsi que leur bonne résistance à la corrosion par les nitrates fondus dans le cas d'une technologie hybride utilisant le matériau pour un stockage de masse et les sels fondus comme fluide de transfert [5-7] (figure 2). Le Cofalit[®] est parfaitement stable sous air jusqu'à 1 200 °C ; il présente des capacités de stockage comparables aux sels fondus ou aux céramiques réfractaires HT et est extrêmement résistant aux chocs thermiques et parfaitement inerte (voir tableau).

Vers la valorisation d'une grande gamme de déchets industriels

Cette étude a montré aussi la possibilité de valoriser d'autres matériaux en fin de cycle de vie issus du traitement thermique haute température de déchets industriels et

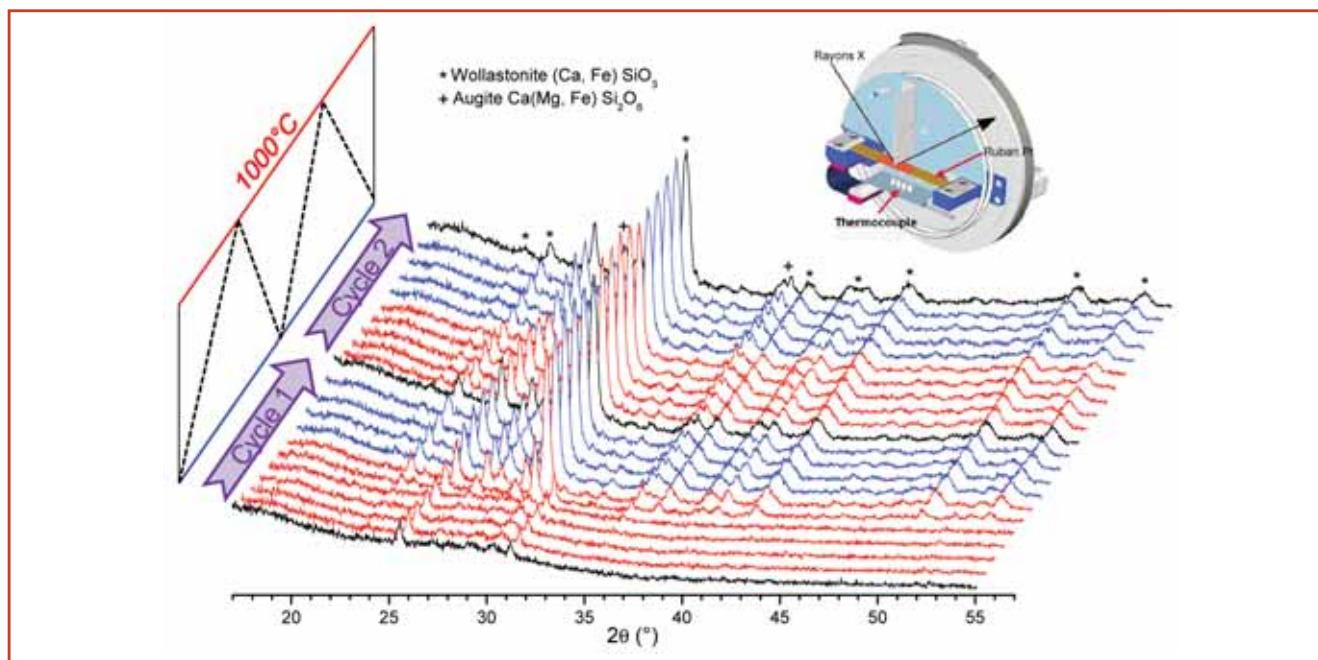


Figure 2 - Étude de la stabilité structurale du Cofalit[®] réalisée par diffraction des rayons X *in situ* en température sur deux cycles thermiques de 20 à 1 000 °C (chauffage et refroidissement à 10 °C/min). Le Cofalit[®] obtenu par refroidissement rapide de l'amiante fondue est partiellement vitreux et devient totalement cristallisé après le premier cycle. Aucune modification n'est ensuite visible.

Tableau - Propriétés thermophysiques de différents matériaux proposés pour le stockage thermique de l'énergie solaire.

ACW : « asbestos containing wastes » ; CTE : « coefficient of thermal expansion » ; HT : haute température ; MSWI FA : « municipal solid waste incineration fly ash » ; TES : « thermal energy storage ».

Matériaux TES	Bétons HT	Sels fondus	Roches naturelles (basalte)	Céramiques HT	Céramiques ACW	Céramiques MSWI FA
Tmax (°C)	500	600	800		> 1 000	
densité (kg/m³)	2 750	900-2 600	2 700	3 500	3 120	2 962-2 896
Cp (J/(kg K))	916	1 500	750-1 100	866	800-1 034	714-1 122
ρ Cp (kJ/(m³ K))	2 519	1 350-3 900	2 970	3 031	2 496-3 226	2 115-3 249
λ (W/(m K))	1,0	0,15-2,0	1,5-2,1	1,35	2,1-1,4	1,16-1,59
CTE 10⁻⁶ (K⁻¹)	9,3	-	7,8	11,8	8,8	8,7
Prix (€/t)	80	500-800	8-10	4 500-9 000	8-10	10-1 200

d'identifier un certain nombre de candidats à forts potentiels [8-10] : les céramiques issues de la vitrification de déchets amiantés, de cendres volantes de centrales thermiques au charbon (CFA, « coal fly ash »), les laitiers de la métallurgie ou les mâchefers issus de l'incinération des ordures ménagères. Les disponibilités de ces matériaux sont très largement supérieures aux besoins d'une seule centrale solaire à concentration (CSP) ; à titre d'exemple, les CFA représentent quelques 750 Mt/an à l'échelle mondiale. Ils présentent des propriétés souvent complémentaires, sources d'un potentiel important en termes de formulation de matériaux composites pour le stockage de l'énergie. La caractérisation de ces matériaux complexes et de leur comportement à haute température menée au CEMHTI est couplée avec la mise au point de nouveaux échangeurs/stockeurs et la construction de prototypes à PROMES.

Céramiques ou roches naturelles ?

La seconde approche utilisant les roches naturelles a été partiellement explorée au cours des années 1980. De fait, elle a été le plus souvent écartée pour deux raisons majeures : généralement ces matériaux bruts se fragmentent lorsqu'ils sont soumis à des cyclages thermiques et ils catalysent souvent la dégradation de l'huile solaire utilisée comme fluide caloporteur dans les champs solaires cylindro-paraboliques. À ce jour, le stockage thermique CSP mettant en œuvre des roches naturelles dont les gisements seraient proches des sites d'implantation des centrales est donc conditionné par l'identification et la définition de prétraitements thermiques nécessaires de ces matériaux permettant d'en assurer l'intégrité sous cyclages thermiques répétés [11].

Aujourd'hui, de nouvelles approches de développement autour de l'utilisation de nouvelles roches naturelles trouvent leur intérêt, notamment pour l'implantation de centrales à concentration pour des pays aux conditions climatiques et économiques spécifiques comme pour ceux du pourtour méditerranéen⁽⁵⁾.

Une grande variété de roches existe à la surface de la Terre, dont les compositions et propriétés dépendent souvent de leur origine : calcaires, silex, roches magmatiques... Certaines de ces roches naturelles se sont formées à haute température dans le manteau terrestre et pourraient être de bons candidats pour une utilisation à haute température (jusqu'à 1 000 °C). Plusieurs études ont montré pour des roches comme le silex ou les roches calcaires la nécessité de prétraitements pour éviter leur fracture au chauffage, ou une utilisation potentielle dans une gamme de température très restreinte. Ce n'est pas le cas pour les roches magmatiques.

Différentes roches basaltiques, sélectionnées sur un large périmètre depuis le nord du Maroc jusqu'aux îles Canaries, ont montré des propriétés structurales et thermiques très similaires en dépit d'une faible variation de composition selon leurs origines. Les études par analyse thermique, DRX en température, mesures de capacité thermique, émissivité et conductivité thermique sur une large gamme de température ont permis de caractériser ces matériaux tout au long de plusieurs cycles thermiques afin de prédire leur durabilité au cours de leur éventuelle utilisation.

La forte teneur en fer ou en oxyde de fer dans les roches basaltiques conduit à une valeur élevée de l'émissivité dans la gamme de température et sa faible variation entre les échantillons n'a pas d'incidence sur les autres propriétés (figure 3). Les roches basaltiques sont donc clairement

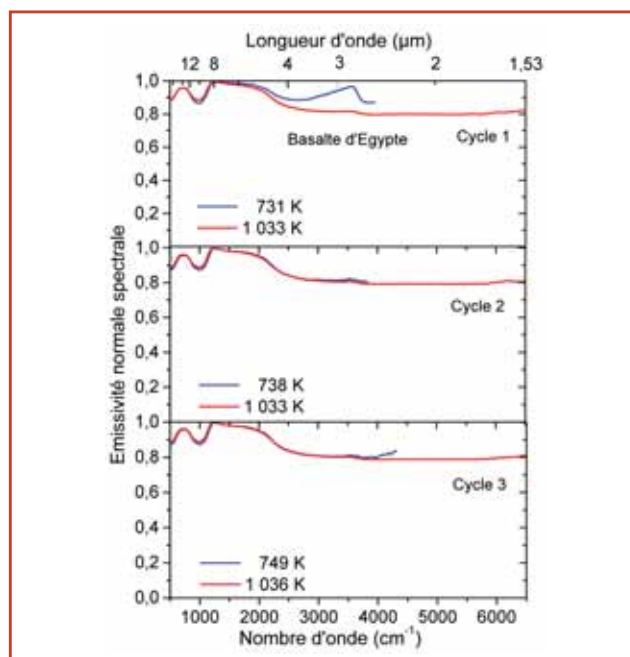


Figure 3 - Émissivité spectrale d'un basalte (Égypte) en fonction du nombre d'onde. La mesure est effectuée dans le domaine de longueur d'onde 20-1,5 μ m, domaine prépondérant pour le calcul des échanges thermiques à environ 1 000 °C et dans lequel l'échange de chaleur par rayonnement vient renforcer le simple échange par convection. Les mesures faites après trois cycles de traitements thermiques montrent la stabilité du composé d'un point de vue chimique comme textural. La seule variation notable après le cycle 1 est la disparition quasi totale des contributions des OH de structure (bande autour de 3 600 cm^{-1} , 2,9 μ m) ; de plus, la réponse est quasi indépendante de la température entre 749 et 1 036 K.

identifiées dans la liste des bons candidats pour le stockage thermique, avec une grande stabilité même après plusieurs cycles de chauffage et refroidissement.

Conclusion

Le développement de nouveaux matériaux à faible coût – céramiques recyclées à partir de déchets industriels ou roches naturelles pour le stockage d'énergie à haute température – permet d'envisager une distribution d'énergie adaptée aux intermittences solaires et une meilleure efficacité des usines de production. Les matériaux inertes issus du traitement de déchets industriels représentent un gisement de plusieurs milliards de tonnes et sont particulièrement avantageux par rapport aux sels de nitrates, car ils n'impliquent pas d'exploitation de ressources naturelles ou de conflit d'usage avec d'autres secteurs économiques. Leur usage « énergétique » permet aussi d'offrir au matériau inerté un amortissement de son empreinte environnementale lors des procédés industriels de vitrification de déchets.

Les résultats et avancées de cette thématique ont bénéficié depuis plusieurs années du soutien de différents programmes nationaux – ANR SOLSTOCK (MATETPRO07 187635), ANR SESO (ANR-09-STOCK-E-09-03), DEFI CNRS ERNS 2013 – et européen – EURO-SUNMED (FP7-ENERGY-2013-1-608593). Ces travaux n'auraient pas existé sans la participation d'autres collègues mais aussi doctorants et postdoctorants que les auteurs remercient : Sandra Ory, Guy Matzen, Valérie Montouillout, Julien Lambert, Luis Gonzales, Benjamin Bouvry (CEMHTI, Orléans), Tamar Nahhas, Guilhem Dejean, Najim Sadiki (PROMES, Perpignan), Jean-Paul Arnouil (Europlasma), Ulysse Michon (SILIMELT).

Notes et références

- (1) Gemasolar, centrale solaire à concentration (CSP) de 20 MWe de la société Torresol Energy à Fuentes de Andalucía (Séville, Espagne).
- (2) Thémis, CSP et centre de recherche du CG 66 à Targassonne (Pyrénées-Orientales).
- (3) Andasol, CSP de 50 MWe (ACS Cobra Energia) à Guadix (Grenade, Espagne).
- (4) www.inertam.com
- (5) Ce sujet est développé dans le cadre du projet européen EUROSUNMED du programme FP7-ENERGY-2013 (www.eurosunmed.eu) dont les objectifs sont basés sur le développement de nouvelles technologies couplant trois types d'énergie solaire : l'énergie photovoltaïque, l'énergie solaire concentrée (CSP) et son intégration dans le réseau, en étroite collaboration avec des instituts de recherche, des universités et des PME d'Europe dans la partie nord de la mer Méditerranée, du Maroc et de l'Égypte.
- [1] Liu M., Tay S.N.H., Bell S., Belusko M., Jacob R., Will G., Saman W., Bruno F., Review on concentrating solar power plants and new developments in high temperature thermal energy storage technologies, *Renew. Sust. Energy Rev.*, **2016**, 53 p. 1411.
- [2] Kuravi S., Trahan J., Goswami Y.D., Rahman M.M., Stefanakos E.K., Thermal energy storage technologies and systems for concentrating solar power plants, *Prog. Energy Combust. Sci.*, **2013**, 39, p. 285.
- [3] Py X., Calvet N., Olives R., Meffre A., Echegut P., Bessada C., Véron E., Ory S., Recycled material for sensible heat based thermal energy storage to be used in concentrated solar thermal power plants., *J. Sol. Energy Eng.*, **2011**, 133, p. 031008.
- [4] Faik A., Guillot S., Lambert J., Véron E., Ory S., Bessada C., Echegut P., Py X., Thermal storage material from inertized wastes: evolution of structural and radiative properties with temperature, *Solar Energy*, **2012**, 86, p. 139.
- [5] Guillot S., Faik A., Rakhatullin A., Lambert J., Véron E., Echegut P., Bessada C., Calvet N., Py X., Corrosion effects between molten salts and thermal storage material for concentrated solar power plants, *Applied Energy*, **2012**, 94, p. 174.

- [6] Calvet N., Gomez J., Faik A., Roddatis V.V., Meffre A., Glatzmaier G.G., Doppiu S., Py X., Compatibility of a post-industrial ceramic with nitrate molten salts for use as filler material in a thermocline storage system, *Applied Energy*, **2013**, 109, p. 387.
- [7] Miró L., Navarro M.E., Suresh P., Gil A., Fernández A.I., Cabeza L.F., Experimental characterization of a solid industrial by-product as material for high temperature sensible thermal energy storage (TES), *Applied Energy*, **2014**, 113, p. 1261.
- [8] Ushak S., Gutierrez A., Galleguillos H., Fernandez A.G., Cabeza L.F., Grágeda M., Thermophysical characterization of a by product from the non-metallic industry as inorganic PCM, *Sol. Energy Mat. Sol. Cells*, **2015**, 132, p. 285.
- [9] Motte F., Falcoz Q., Véron E., Py X., Compatibility tests between solar salt and thermal storage ceramics from inorganic industrial wastes, *Applied Energy*, **2015**, 155, p. 14.
- [10] Meffre A., Py X., Olives R., Bessada C., Véron E., Echegut P., High temperature sensible heat based thermal energy storage materials made of vitrified MSWI fly ashes, *Waste Biomass Valorization*, **2015**, 6(6), p. 1003.
- [11] Allen K.G., Von Backstrom T.W., Kroger D.G., Kisters A.F.M., Rock bed storage for solar thermal power plants: Rock characteristics, suitability, and availability, *Sol. Energy Mat. Sol. Cells*, **2014**, 126, p. 170.



C. Bessada



P. Echegut



E. Véron



A. Meffre



R. Olives

Catherine Bessada (auteur correspondant), directrice de recherche CNRS, dirige le CEMHTI (Conditions Extrêmes et Matériaux : Haute Température et Irradiation) et anime l'équipe « Structure et dynamique : matériaux pour l'énergie et sels fondus ».



X. Py

Patrick Echegut, directeur de recherche CNRS, est directeur adjoint du laboratoire et anime l'équipe « Grandeurs radiatives et propriétés de transport ». **Emmanuel Véron** y est ingénieur de recherche (équipe « Verres d'oxydes : vitrification, cristallisation »).

Antoine Meffre, ancien doctorant de PROMES, est le président directeur général de la société Eco-Tech Ceram² qui met au point des céramiques éco-efficaces à partir de la valorisation de déchets et coproduits industriels.

Regis Olives est maître de conférences (équipe « Stockage pour hélioprocédés photochimiques et énergétiques ») et **Xavier Py**, professeur en génie des procédés et vice-président Recherche à l'Université Perpignan Via Domitia (UPVD), Laboratoire PROMES (Procédés, matériaux et énergie solaire)³.

¹ CNRS, UPR 3079 CEMHTI, Université d'Orléans, 1D avenue de la Recherche Scientifique, F-45071 Orléans Cedex 2.

² Eco-Tech Ceram, Tecnosud, Bât. INSOL, Site Carnot, F-66100 Perpignan. Courriel : antoine.meffre@ecotechceram.com

³ CNRS UMR 8521 PROMES, Université de Perpignan, Tecnosud Rambla de la Thermodynamique, F-66100 Perpignan. Courriels : regis.olives@promes.cnrs.fr ; py@univ-perp.fr



Tout ce que vous avez toujours voulu savoir sur la sonochimie...
Vous le découvrirez dans le numéro de la rentrée !

Films hybrides de semi-conducteurs dopés/polymères conducteurs pour application thermoélectrique

Jonathan Fouineau, Jennifer Peron, Pascal Martin et Lorette Sicard

Résumé

Les systèmes thermoélectriques permettent de générer de l'électricité à partir d'un gradient de température et inversement. Les préoccupations environnementales et les développements scientifiques récents motivent la recherche de nouveaux matériaux pour cette technologie permettant, notamment, de récupérer la chaleur perdue. L'utilisation de matériaux associant des particules semi-conductrices à des polymères conducteurs pour des applications thermoélectriques est une approche prometteuse. Jusqu'à présent, la plupart des travaux ont consisté à incorporer des nanoparticules dans un polymère afin de former un composite sans véritable lien entre les deux composants. Une nouvelle avancée technologique est possible en optimisant les interactions entre les deux parties pour former un matériau hybride. Cet article présente la synthèse de nanoparticules de Bi_2Te_3 substitué, leur fonctionnalisation par des oligomères conducteurs et leur mise en forme pour l'obtention de films hybrides possédant des propriétés thermoélectriques intéressantes.

Mots-clés

Thermoélectricité, polymères conducteurs, nanoparticules de Bi_2Te_3 , matériaux hybrides.

Abstract

Hybrid films of semi-conductors/conducting polymers for thermoelectricity

Thermoelectricity can be used to produce electricity from waste heat. It is also a cooling technology producing no greenhouse gases. With environmental concerns and recent scientific developments, thermoelectricity has been the subject of a renewed interest. The combination of semi-conductor inorganic particles with a conducting polymer represents a promising approach for a new generation of thermoelectric devices. Until now, most of the work has consisted in incorporating nanoparticles into a conducting polymer to form a composite with a weak/no link between the two moieties. Ensuring a good interaction between the two parts to form a hybrid material could entail a new technological leap. This article presents the synthesis of substituted Bi_2Te_3 nanoparticles, their grafting by conducting oligomers and the preparation of hybrid films.

Keywords

Thermoelectricity, conducting polymers, Bi_2Te_3 nanoparticles, hybrid material.

Selon le dernier rapport du Groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat (GIEC), les deux tiers de l'énergie produite dans le monde sont gaspillés sous forme de chaleur [1]. L'utilisation de systèmes permettant la récupération et la conversion de chaleur perdue en travail utile est donc de première importance. Parmi les technologies de co-génération, les plus classiques (moteurs de Stirling et turbines basées sur le cycle Rankine) transforment d'abord l'énergie thermique en énergie mécanique, celle-ci étant ensuite convertie en énergie électrique.

À la différence de ces systèmes, les dispositifs thermoélectriques permettent de convertir directement un différentiel de température en différence de potentiel. Ils présentent de nombreux avantages, liés notamment à l'absence de parties mobiles : pas de vibrations ni de bruit lié à un compresseur, pas de maintenance, longue durée de vie. De plus, ces dispositifs peuvent aussi fonctionner en mode pompe à chaleur ou refroidisseur et n'utilisent pas de gaz à effet de serre. Leur principal problème réside cependant dans leur faible efficacité de conversion. Il faut y ajouter la toxicité et la fragilité des matériaux utilisés, majoritairement à base de tellure de bismuth ou de plomb. Ces désavantages ont pendant très longtemps restreint leur utilisation à des applications de niche, comme par exemple le domaine de l'aérospatial. Pour

un développement à grande échelle de cette technologie, il est important aujourd'hui de développer de nouveaux matériaux moins toxiques, plus faciles à mettre en forme et potentiellement plus flexibles pour pouvoir les adapter à des géométries complexes.

La performance des matériaux thermoélectriques est mesurée par le facteur de mérite adimensionnel lié à la température T , $ZT = (\alpha^2 \sigma / \kappa) T$; un matériau efficace doit donc posséder à la fois une conductivité électrique σ élevée, un coefficient de Seebeck α important et une faible conductivité thermique κ . Le coefficient de Seebeck, relatif à l'apparition d'un courant et à la variation de température entre deux matériaux, est lié au transport d'entropie par les porteurs de charge au sein du matériau (électrons ou trous). Ces propriétés sont antinomiques étant donné que lorsque la concentration en porteurs de charge dans un matériau augmente, σ et κ augmentent ; α diminue quant à lui puisque seuls les électrons d'énergie proche de l'énergie de Fermi sont excités thermiquement et participent au courant de diffusion tandis que tous les électrons participent au courant de conduction retour. L'amélioration de ZT passe par l'optimisation de la concentration des porteurs de charges *via* le dopage avec des atomes donneurs ou accepteurs. Le meilleur compromis est obtenu dans des semi-conducteurs de

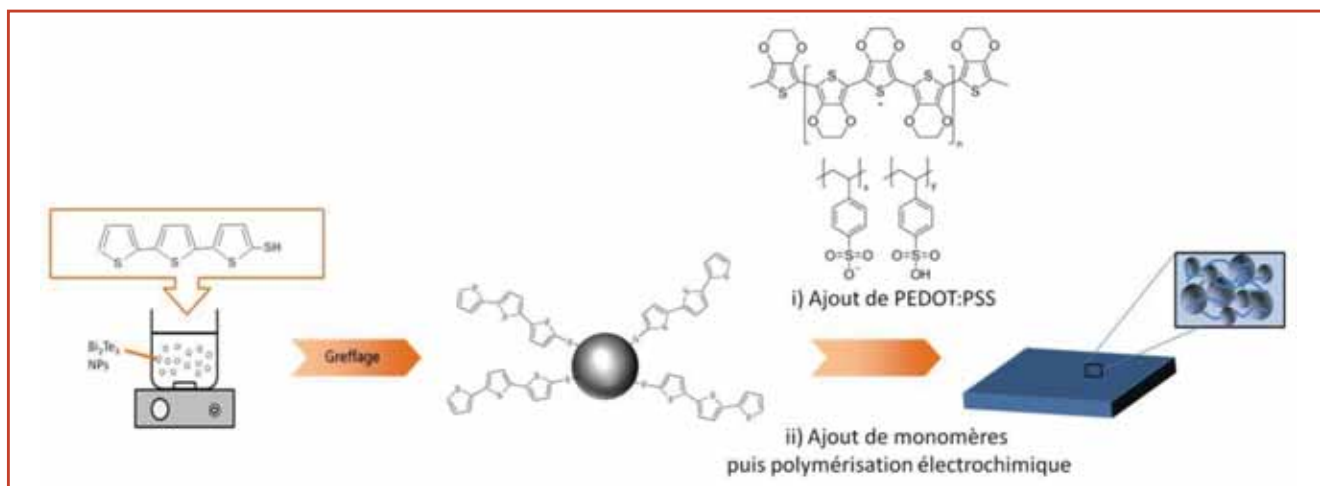


Figure 1 - Stratégies mises en œuvre pour obtenir des matériaux hybrides de PEDOT:PSS contenant des nanoparticules de Bi_2Te_3 .

type Bi_2Te_3 dopés autour de la température ambiante et PbTe vers 400°C .

De nouveaux matériaux inorganiques sont à l'étude pour découpler les paramètres σ , κ et α : structures complexes lacunaires, matériaux à cage insérant des atomes lourds, matériaux nanostructurés. Les polymères conducteurs sont également considérés depuis quelques années comme de bons candidats. En effet, ils présentent une faible conductivité thermique, sont faciles à mettre en forme et permettent de fabriquer des dispositifs flexibles [2]. Il a déjà été démontré que l'efficacité des polymères conducteurs peut être améliorée par insertion de composés carbonés (nanotubes, graphène), permettant notamment de faciliter l'organisation des chaînes [3-6].

Les recherches menées au sein du laboratoire ITODYS reposent sur une stratégie originale qui consiste à créer une interaction forte entre des nanoparticules inorganiques de type Bi_2Te_3 dopé et des polymères conducteurs. L'intérêt de cette interaction est de permettre une meilleure dispersion des particules et de créer une synergie entre les deux parties du matériau hybride synthétisé. Ces dernières années, les meilleures performances thermoélectriques obtenues pour des polymères conducteurs l'ont été à partir de poly(3,4-éthylènedioxythiophène):poly(styrène sulfonate) de sodium (PEDOT:PSS). Ce polymère peut être dispersé sous forme de solution aqueuse, et donc facilement mis en forme, ou être obtenu *in situ* par polymérisation électrochimique. Les deux stratégies mises en œuvre pour l'obtention de matériaux hybrides pour la thermoélectricité sont présentées ci-après, puis les résultats de chacune d'entre elles sont détaillés.

Stratégies mises en œuvre pour l'obtention de matériaux hybrides pour la thermoélectricité

Pour des applications à grande échelle, il est nécessaire d'utiliser une méthode de synthèse simple permettant un bon contrôle de la composition, de la taille et de la forme des nanoparticules. C'est le cas de la synthèse par chimie douce dont fait partie la méthode polyol, initialement développée par F. Fiévet et M. Figlarz [7]. Celle-ci s'effectue dans un α -diol (tel que l'éthylène glycol) ou un éther-glycol (tel que le diéthylène glycol) servant de milieu de croissance, de

complexant et éventuellement de réducteur. Ces solvants présentent plusieurs avantages :

- leur polarité permet une bonne solubilisation des sels en solution ;
- leur point d'ébullition relativement élevé permet de conduire les synthèses à une température qui permet une bonne cristallisation des particules ;
- ce sont des réducteurs doux ;
- leurs propriétés chélatantes leur permettent de former des complexes métalliques en solution et de s'adsorber à la surface des particules, limitant et dirigeant ainsi leur croissance.

Les nanoparticules de tellurure de bismuth pures ou dopées au sélénium ($\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$) ont été préparées à partir de sels de Bi^{3+} , Se^{4+} et Te^{4+} chauffés à reflux dans du diéthylène glycol [8]. Les plaquettes, de quelques dizaines de nanomètres d'épaisseur et d'environ $1\ \mu\text{m}$ de diamètre, sont fonctionnalisées par des dérivés du thiophène ayant une extrémité thiol pouvant interagir avec la surface (figure 1). Les cycles thiophènes sont, quant à eux, capables d'interagir ou de polymériser avec des monomères. Deux stratégies ont été mises en œuvre afin d'obtenir des matériaux hybrides : i) les particules greffées ont été mélangées à une solution aqueuse de PEDOT:PSS commerciale ; ii) les particules ont été dispersées dans une solution de monomères dissous dans l'acétonitrile, le film polymère/particules a alors été obtenu par électropolymérisation sur une électrode d'ITO.

Obtention de matériaux hybrides par dispersion de particules inorganiques au sein d'un polymère préformé

La première stratégie consiste à mélanger des particules de Bi_2Te_3 , fonctionnalisées ou non par le terthiophénethiol, avec une solution aqueuse de PEDOT:PSS commerciale. Le mélange est déposé par enduction laminaire sur une plaque de polypropylène puis décollé du substrat. Les films auto-supportés obtenus ont une épaisseur d'environ $20\ \mu\text{m}$ comme le montrent les images de microscopie électronique à balayage (MEB) de films obtenus avec un mélange PEDOT:PSS/ Bi_2Te_3 à 10, 20 et 30 % en masse de particules (figure 2). Les images a-c correspondent à l'incorporation de particules non greffées, tandis que les images d-f montrent des films obtenus avec des particules fonctionnalisées.

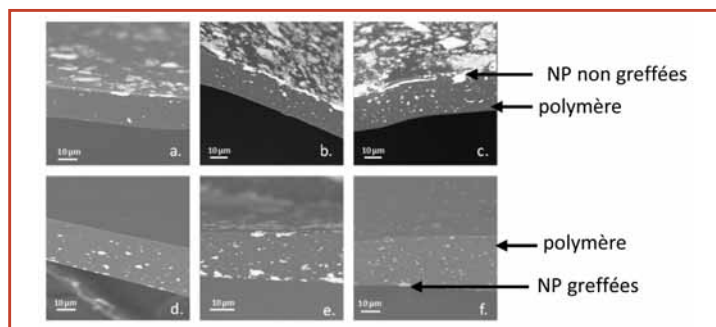


Figure 2 - Images MEB (électrons rétrodiffusés) des films PEDOT:PSS contenant des nanoparticules (NP) non greffées à 10 (a), 20 (b) et 30 % (c) en masse, et de particules greffées par 3TS à 10 (d), 20 (e) et 30 % (f) en masse. La face inférieure est dirigée vers le haut, les particules apparaissent en blanc, le polymère en gris.

Sur les clichés obtenus, il peut être observé que, quelle que soit la teneur en nanoparticules dans les films, les particules non greffées sont agrégées et sédimentent lors du séchage sur la face inférieure des films. Au contraire, les particules greffées sont dispersées de façon plus homogène dans l'épaisseur du film et ne sont plus ségréguées à la surface. La présence de groupements organiques à la surface des nanoparticules de Bi_2Te_3 de structure similaire à la matrice polymère favorise donc une meilleure dispersion des particules. Ces résultats mettent en évidence le rôle de l'interaction entre les particules et le polymère sur la compatibilité entre les phases.

Obtention de matériaux hybrides par polymérisation à la surface des particules inorganiques fonctionnalisées

La deuxième stratégie a pour but de permettre la formation d'une interaction forte entre les briques fonctionnelles et le polymère par copolymérisation des oligomères présents à la surface des particules avec des monomères en solution. La copolymérisation est réalisée par voie électrochimique, méthode simple et rapide qui permet un bon contrôle de l'épaisseur du film avec la durée de traitement.

La polymérisation électrochimique est conduite dans une cellule en utilisant une configuration standard à trois électrodes. L'électrode de travail joue le rôle de substrat pour le dépôt ; elle doit être à la fois conductrice et chimiquement inerte. Une plaque d'ITO de 1 cm^2 a été utilisée. Pour l'application thermoélectrique, le film doit pouvoir être retiré de ce substrat conducteur. Mécaniquement, cela nécessite qu'il fasse au moins quelques micromètres d'épaisseur. Plusieurs monomères ont été testés ; le pyrrole permet d'obtenir des films plus épais : les films obtenus sont d'environ 20-30 μm et autosupportés. Malgré la différence de potentiels d'oxydation entre les monomères apportés en solution (pyrrole : 1,2 V/ESC) et l'oligomère greffé (terthiophène : 1,05 V/ESC [9]), il est possible de les copolymériser. La chronopotentiométrie permet de contrôler l'épaisseur du film afin d'incorporer un maximum de nanoparticules inorganiques. Comme le montre la figure 3a, l'épaisseur du film est fonction de la durée de polymérisation (environ 2,4 $\mu\text{m}/\text{min}$ en l'absence de particules). La durée de polymérisation en présence des particules de $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$ fonctionnalisées par le terthiophène thiol a été fixée à 8 minutes afin d'obtenir des films d'une épaisseur d'environ 30 μm qui se détachent facilement du substrat. Sur le cliché MEB (figure 3b), en observant la

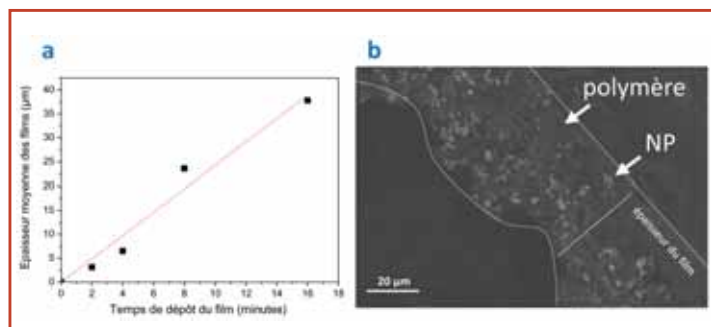


Figure 3 - a) Épaisseur moyenne des films de polypyrrole sans particules en fonction du temps de dépôt du film. b) Image MEB de la tranche du film de polypyrrole/ $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$ -terthiophénethiol obtenu par chronopotentiométrie. Les nanoparticules (NP) apparaissent plus claires que le polymère.

tranche du film, il est possible d'observer la répartition des particules. Celles-ci sont clairement visibles et sont réparties de manière homogène dans l'épaisseur du film.

Conclusion

Les deux stratégies mises en œuvre – ajout de particules à une solution de polymère préformé et polymérisation à la surface des particules fonctionnalisées – ont permis d'obtenir des films hybrides autosupportés. L'importance de l'interaction entre les particules et la phase organique a été mise en évidence : la fonctionnalisation des particules permet d'assurer une bonne compatibilité entre les deux phases et conduit à une répartition plus homogène des particules dans le film polymère. Des mesures thermoélectriques sont en cours de façon à étudier l'influence de la fonctionnalisation sur les propriétés de transport.

Références

- [1] Schock R.N. *et al.*, Energy supply, *Clim. Chang.* 2007 Mitigation. *Contrib. Work. Gr. III to Fourth Assess. Rep. Intergov. Panel Clim. Chang.*, 2007, p. 72.
- [2] Bubnova O., Crispin X., Towards polymer-based organic thermoelectric generators, *Energy Environ. Sci.*, 2012, 5, p. 9345.
- [3] See K.C., Feser J.P., Chen C.E., Majumdar A., Urban J.J., Segalman R.A., Water-processable polymer-nanocrystal hybrids for thermoelectrics, *Nano Lett.*, 2010, 10, p. 4664.
- [4] Meng C., Liu C., Fan S., A promising approach to enhanced thermoelectric properties using carbon nanotube networks, *Adv. Mater.*, 2010, 22, p. 535.
- [5] Yao Q., Chen L., Zhang, W., Liufu S., Chen X., Enhanced thermoelectric performance of single-walled carbon nanotubes/polyaniline hybrid nanocomposites, *ACS Nano*, 2010, 4, p. 2445.
- [6] Du Y., Shen S.Z., Yang W., Donelson R., Cai K., Casey P.S., Simultaneous increase in conductivity and seebeck coefficient in a polyaniline/graphene nanosheets thermoelectric nanocomposite, *Synth. Met.*, 2011, 161, p. 2688.
- [7] Fievet F., Lagier J.P., Figlarz M., Preparing monodisperse metal powders in micrometer and submicrometer sizes by the polyol process, *MRS Bull.*, 1989, 14, p. 29.
- [8] Soni A., Yanyuan Z., Ligen Y., Aik M.K.K., Dresselhaus M.S., Xiong Q., Enhanced thermoelectric properties of solution grown $\text{Bi}_2\text{Te}_{(3-x)}\text{Se}_x$ nanoplatelet composites, *Nano Lett.*, 2012, 12, p. 1203.
- [9] Gurunathan K., Murugan A.V., Marimuthu R., Mulik U., Amalnerkar D.P., Electrochemically synthesised conducting polymeric materials for applications towards technology in electronics, optoelectronics and energy storage devices, *Mater. Chem. Phys.*, 1999, 61, p. 173.



J. Fouineau

J. Peron

P. Martin

L. Sicard

Jonathan Fouineau est docteur, Jennifer Peron, Pascal Martin et Lorette Sicard (auteur correspondant), maîtres de conférences, au Laboratoire ITODYS, Université Paris Diderot*.

* Université Paris Diderot, Sorbonne Paris Cité, ITODYS, UMR CNRS 7086, 15 rue J.-A. de Baïf, F-75205 Paris Cedex 13.
Courriels : fouineau.jonathan@gmail.com ; jennifer.peron@univ-paris-diderot.fr ; pascal.martin@univ-paris-diderot.fr ; lorette.sicard@univ-paris-diderot.fr

De nouveaux aimants permanents sans terre rare à base de nanoparticules métalliques anisotropes

Evangelia Anagnostopoulou, Marc Pousthomis, Lise-Marie Lacroix, Frédéric Ott, Jean-Yves Piquemal et Guillaume Viau

Résumé Le caractère stratégique des terres rares et les dommages écologiques causés par leur extraction incitent à développer de nouveaux matériaux avec des éléments de substitution. C'est le cas des aimants permanents très utilisés dans les énergies propres. Cet article montre que la chimie des nanoparticules et l'assemblage sous forme de matériaux denses peut apporter des solutions originales. Les matériaux anisotropes nanostructurés proposés présentent des performances supérieures aux aimants classiques sans terre rare (AlNiCo ou ferrites). L'approche bottom-up suivie a de plus l'avantage de permettre une miniaturisation adaptée aux systèmes micro-électromécaniques et à des applications biomédicales.

Mots-clés Aimants permanents, nanobâtonnets, cobalt, approche bottom-up.

Abstract New rare earth free permanent magnets based of anisotropic particles

The strategic nature of rare earths and the damages to environment caused by their extraction prompt to develop new materials with alternative elements. This is the case of permanent magnets that are widely used for clean energy. The chemical synthesis of nanoparticles and their assembly into dense materials can bring new solutions. This article shows that nanostructured anisotropic materials can exhibit higher performances than the classical rare earth free magnets (AlNiCo or ferrites). The bottom-up approach presents also the advantage to be well suited for small magnets, such as those required in microelectromechanical systems (MEMS) or biomedical applications.

Keywords Permanent magnet, nanorods, cobalt, bottom-up approach.

Un aimant est un matériau magnétique qui présente à la fois une forte aimantation interne, lui permettant de rayonner une induction magnétique élevée, et une forte capacité à rester aimanté. Ces deux points sont d'égale importance : pas d'aimants performants sans une forte aimantation par unité de volume.

Le fer, avec une aimantation de $1\,700\text{ kA}\cdot\text{m}^{-1}$, pourrait être un très bon candidat si ce n'était un matériau doux, à savoir que ce métal oppose une très faible résistance à la désaimantation. La capacité à rester aimanter des matériaux magnétiques durs est liée à leur anisotropie magnétique et se traduit sur la courbe d'aimantation $M(H)$ par un champ coercitif, H_c , élevé (figure 1).

La recherche de nouveaux matériaux pour aimants permanents consiste donc à concilier aimantation et anisotropie magnétique élevées. La figure de mérite d'un aimant permanent est la valeur maximum que peut atteindre le produit BH sur la courbe en induction. Ce produit $(BH)_{\max}$ s'exprime en $\text{J}\cdot\text{m}^{-3}$; c'est l'énergie volumique maximum pouvant être stockée dans l'aimant (figure 1). Augmenter ce produit permet donc de diminuer la taille des aimants [1].

Les aimants actuels les plus performants sont les alliages 3d-4f, NdFeB ou SmCo, qui cristallisent dans une structure anisotrope et combinent la forte aimantation des métaux de transition et la forte anisotropie des terres rares [1]. Les applications des aimants permanents sont nombreuses, la plus emblématique étant la production d'énergie électrique éolienne (même si les aimants sont remplaçables par une bobine), la plus consommatrice étant les moteurs (une voiture

actuelle contient plusieurs dizaines de moteurs, une voiture électrique plusieurs kilo d'aimants).

La crise des terres rares au début de la décennie (et l'envol de leur prix lié à un mouvement spéculatif) a rappelé aux pays occidentaux leur dépendance vis-à-vis de la Chine

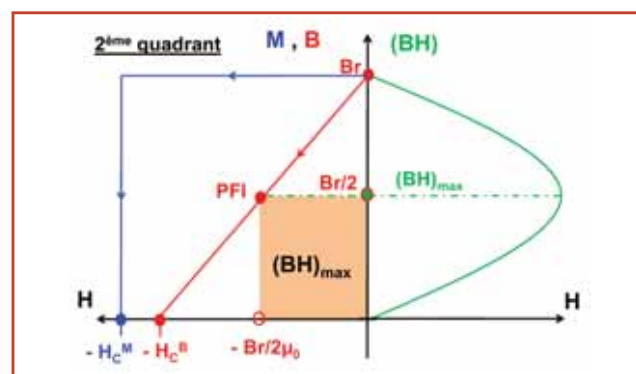


Figure 1 - Deuxième quadrant d'une courbe d'aimantation $M(H)$ idéale (bleu) et de la courbe d'induction $B(H)$ correspondante (rouge). H_c est le champ coercitif, champ qui annule l'aimantation, et Br l'induction rémanente, induction en champ nul. Le produit BH (vert) le long de cette courbe passe par un maximum qui définit le point de fonctionnement idéal (PFI) de l'aimant. Dans le cas représenté, le produit $(BH)_{\max}$ est égal à $B^2/4\mu_0$: c'est la valeur maximale que l'on peut espérer du matériau. On comprend donc l'intérêt d'avoir l'aimantation rémanente la plus élevée possible. Toutefois, dans le cas où le champ coercitif est plus faible, on peut se retrouver dans une situation où le produit $(BH)_{\max}$ est limité par H_c .

quant à ces matières premières. Elle a aussi mis en lumière aux yeux de l'opinion publique le caractère polluant de leur extraction minière puisqu'elles sont mélangées à des éléments radioactifs. L'aspect géopolitique prégnant a ainsi incité l'Europe, les États-Unis et le Japon à financer des programmes de recherche, d'une part pour diminuer la quantité de terres rares dans les aimants actuels, et d'autre part pour proposer des solutions alternatives d'aimants sans terre rare.

L'approche bottom-up

Dans le contexte d'aimant sans terre rare, la question cruciale est d'obtenir une forte anisotropie magnétique avec des matériaux à base de métaux de transition 3d [2]. Deux pistes principales sont poursuivies : la première est l'obtention de nouveaux composés de structure anisotrope, comme des alliages FeCo [3] ou FeNi [4] de structure quadratique, MnAl ou MnBi de structure hexagonale [5] ; la seconde est d'utiliser des nanoparticules combinant anisotropie de forme et anisotropie magnétocristalline. C'est cette voie que nous avons suivie, motivés à la fois par les progrès de la « nanochimie » et par les modélisations micromagnétiques prévoyant des valeurs élevées de $(BH)_{\max}$ pour des alignements densés de nanoparticules anisotropes de cobalt [6].

Dans un bâtonnet de cobalt de structure hexagonale compacte (hc), les anisotropies magnétiques liées à la structure et à la forme de l'objet s'additionnent lorsque l'axe c de la structure hc est parallèle au grand axe des bâtonnets (figure 2a). Les axes de facile aimantation des deux contributions sont confondus, renforçant l'anisotropie globale. Toutefois, la résistance à la désaimantation ne devient grande que si le diamètre du bâtonnet est suffisamment fin. En effet, le retournement de l'aimantation nucléée à une extrémité du bâtonnet et se propage sous la forme d'une paroi magnétique. Plus le volume de nucléation est petit, plus l'énergie à fournir est grande, et donc plus le cycle d'aimantation est ouvert. L'approche « bottom-up » consiste alors à synthétiser des nanoparticules anisotropes de cobalt hc, à les aligner sous forme d'assemblées parallèles, et à les compacter pour atteindre la fraction volumique et l'aimantation volumique les plus élevées possibles, sans altérer la morphologie des nanobâtonnets (l'augmentation du diamètre ou la perte de l'anisotropie de forme lors de la compaction entraînera une chute importante du champ coercitif due à la plus grande facilité du retournement de l'aimantation).

Des nanoparticules de forme contrôlée aux propriétés magnétiques optimisées

Le procédé polyol est une méthode de synthèse de nanoparticules métalliques qui consiste à réduire un sel métallique dissous dans un polyol liquide, le plus souvent un α -diol comme l'éthylène glycol ou le 1,2-propane diol. Le polyol joue à la fois le rôle de solvant, d'agent réducteur et de milieu de croissance. Nous avons montré qu'il est possible de faire croître des nanobâtonnets de cobalt grâce à la réduction de carboxylates de cobalt dans des solutions basiques de 1,2-butanediol. Leur diamètre est compris entre 10 et 30 nm et leur rapport d'aspect (rapport longueur/diamètre) varie entre 5 et 20 [7]. Ces particules cristallisent dans la structure hexagonale compacte (hc) du cobalt avec l'axe c parallèle à leur grand axe. Le contrôle précis de la morphologie nécessite un contrôle des étapes de nucléation et de croissance. L'étape de nucléation est assurée par la formation de germes

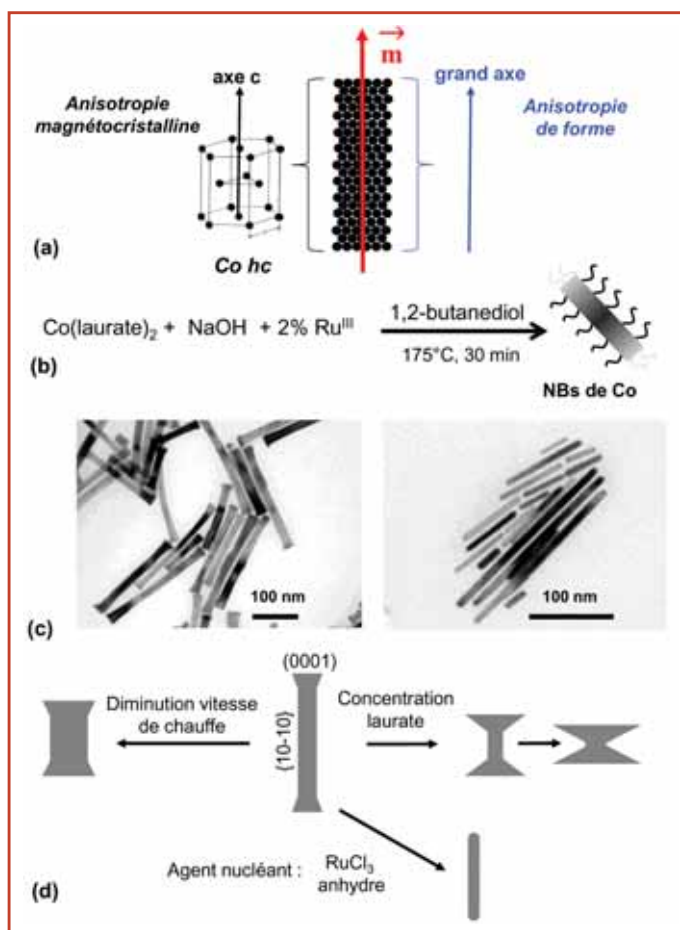


Figure 2 - (a) Représentation schématique d'un bâtonnet de cobalt et des axes de facile aimantation. (b) Réaction de formation des bâtonnets de cobalt par réduction du laurate de cobalt(II) en milieu 1,2-butanediol ; 2 % d'un sel de ruthénium sont ajoutés pour jouer le rôle d'agent nucléant. (c) Images de microscopie électronique en transmission de nanobâtonnets de cobalt. (d) Variété morphologique obtenue en jouant sur les conditions de nucléation/croissance.

de ruthénium issue de la réduction d'un chlorure RuCl_3 ajouté en faible quantité dans le milieu réactionnel (rapport molaire $\text{Ru/Co} = 2\%$).

Nous avons montré récemment que la nature du chlorure de ruthénium modifie le diamètre final des bâtonnets de cobalt [8]. Il est plus petit avec RuCl_3 anhydre qui produit plus de germes dans le milieu que les chlorures hydratés. L'étape de croissance est contrôlée par la présence d'ions laurates en solution libérés par la réduction du laurate de cobalt et qui vont s'adsorber en surface du cobalt métallique. Des calculs théoriques (DFT) ont montré que l'énergie de surface des particules est modulée par la quantité d'ions adsorbés [9]. À faible concentration d'ions laurates, l'adsorption sur les faces {10-10} favorise la croissance de bâtonnets, alors qu'à forte concentration, l'adsorption sur les faces denses (0001) favorise la formation de plaquettes. Avec l'avancement de la réaction, la réduction du cobalt libère progressivement les ions laurates dans le milieu réactionnel, induisant une forme évasée de l'extrémité des bâtonnets (figure 2b) [9]. L'augmentation volontaire de la concentration d'ions laurates libres dans le milieu conduit à des particules sous forme de diabolos (figure 2d). Le contrôle précis du diamètre et de la forme des extrémités des bâtonnets ont permis d'augmenter le champ coercitif des nanobâtonnets. Les champs coercitifs les plus élevés

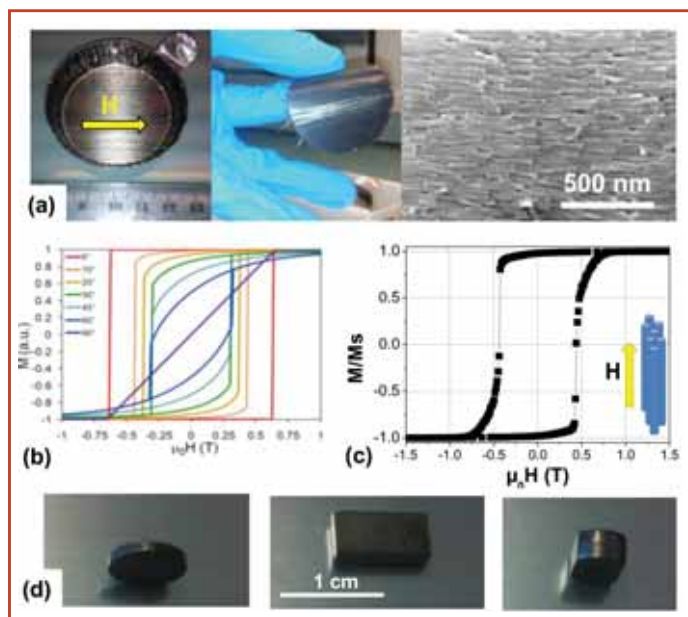


Figure 3 - (a) Exemple d'assemblage de nanobâtonnets de cobalt sous champ magnétique et image de microscopie électronique à balayage de l'assemblée. (b) Courbes d'aimantation théoriques d'un bâtonnet de cobalt pour différentes orientations du champ magnétique appliqué par rapport au grand axe du bâtonnet. (c) Courbe d'aimantation d'une assemblée montrant un cycle très rectangulaire, signe d'un très bon alignement. (d) Aimants macroscopiques obtenus par compaction de nanobâtonnets pré-alignés.

ont été obtenus avec les faibles diamètres et les extrémités arrondies, en accord avec les modèles micromagnétiques, atteignant la valeur $H_c = 620 \text{ kA} \cdot \text{m}^{-1}$ ($\mu_0 H_c = 0,78 \text{ T}$), ce qui peut se révéler suffisant pour des aimants de bonne qualité.

Des nanoparticules à l'aimant

Un des intérêts du procédé polyol est qu'il est adapté à une transposition à plus grande échelle [10], ce qui nous a permis de synthétiser des lots de 10 g de bâtonnets de cobalt et ainsi d'envisager la préparation d'échantillons massifs par compaction. Des assemblées denses de bâtonnets de cobalt alignés ont été obtenues par séchage de suspensions sous champ magnétique (figure 3). La qualité de l'alignement se caractérise aussi par une courbe d'aimantation très rectangulaire. La fraction volumique de matière magnétique dans ces assemblées a été déduite de manière indirecte des analyses thermogravimétriques et magnétiques. Elle se situe généralement dans l'intervalle 45-55 % selon les échantillons, le reste étant constitué d'une fine couche d'oxyde de cobalt présente en surface des bâtonnets (épaisseur moyenne 1,3 nm) et de matière organique (ions laurates adsorbés) [11]. À partir de la fraction volumique du cobalt magnétique, il est ensuite possible de calculer le cycle en induction $B(H)$ et la valeur maximale du produit BH . Les valeurs obtenues sur différents échantillons se situent dans l'intervalle 50-165 $\text{kJ} \cdot \text{m}^{-3}$. Les valeurs les plus élevées correspondent aux échantillons présentant à la fois le meilleur alignement et la fraction volumique magnétique la plus grande [11].

Des échantillons massifs ont aussi été réalisés par compaction à froid (pression jusqu'à 1,5 GPa) ou à chaud (température 180 °C, pression 400 MPa) d'assemblées de bâtonnets pré-alignés. La compaction permet la réalisation d'échantillons consolidés avec différentes formes (figure 3)

dans lesquels la fraction volumique magnétique peut dépasser les 60 %. Toutefois, après compaction, le champ coercitif diminue, probablement à cause d'un frittage partiel des bâtonnets qui voient leur morphologie altérée, et le cycle d'aimantation perd sa rectangularité, la qualité de l'alignement dans les échantillons consolidés n'est jamais aussi bonne que dans les assemblées initiales. Ces deux facteurs contribuent à diminuer le produit énergétique des aimants consolidés. Malgré ces limitations, des valeurs de $(BH)_{\text{max}}$ de 65 $\text{kJ} \cdot \text{m}^{-3}$ ont pu être obtenues.

L'amélioration des performances viendra d'une conservation de l'alignement lors de la compaction et d'une meilleure préservation de la morphologie des bâtonnets dans les matériaux consolidés. Pour améliorer la stabilité des bâtonnets à haute température et haute pression et améliorer ainsi les propriétés des aimants consolidés, une voie suivie est la croissance d'une fine couche non magnétique en surface des bâtonnets de cobalt. Un exemple de modification de surface est donné à la figure 4. La réduction de l'acétate d'antimoine dans une suspension de bâtonnets de cobalt dans l'oleylamine contenant du 1,2-tétradécanediol entre 200 et 250 °C mène à la formation d'une couche continue du composé $\alpha\text{-CoSb}$ en surface des bâtonnets. L'épaisseur de la couche de surface est modulée par le rapport molaire Sb/Co et la température de réaction. Nous avons montré que la compaction de ces bâtonnets cœur-coquille, Co@CoSb , à température ambiante sous une pression de 1,5 GPa ou à 200 °C sous 400 MPa, ne modifie en rien leur champ coercitif, prouvant l'intégrité des bâtonnets.

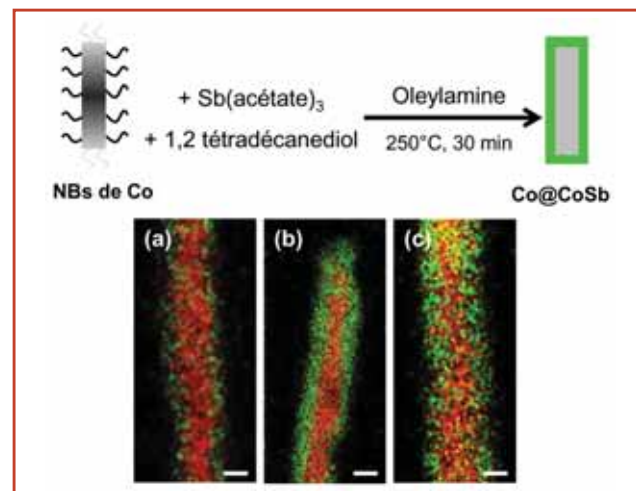


Figure 4 - Réaction d'enrobage de nanobâtonnets de cobalt par une fine couche d'alliage CoSb et cartographie chimique des éléments Co (rouge) et Sb (vert) à l'échelle nanométrique. L'épaisseur de la couche augmente de 5 à 15 nm progressivement lorsque le rapport molaire Sb/Co introduit dans le milieu augmente de 0,17 à 0,75 (la barre d'échelle indique 20 nm).

Conclusion

Ce travail a fait la démonstration que l'on peut obtenir des aimants macroscopiques grâce à un assemblage dense de nanobâtonnets de cobalt. Les performances de ces aimants sans terres rares sont d'ores et déjà meilleures que celles des hexaferrites et des AlNiCo et nous pensons qu'il reste encore une marge de progression. Ces résultats ont été possibles grâce à la bonne connaissance de la croissance des particules de cobalt en milieu polyol. Nous avons aussi

montré l'importance de maîtriser la physico-chimie de l'assemblage des nanobâtonnets pour produire des alignements aussi parfaits que possible.

Des interrogations subsistent quant à la question du coût et de la nature des éléments constituant ces nouveaux aimants. Le cobalt n'est pas un élément très abondant et son prix est très fluctuant, ce qui n'est pas un avantage pour une production de masse. Néanmoins, le savoir-faire acquis pendant ce travail pourra être étendu à la réalisation d'aimants millimétriques ou submillimétriques et à leur intégration dans des capteurs. Il y a un enjeu important à produire des micro-aimants, notamment pour la détection de molécules d'intérêt biologique. La voie métallurgique qui produit les aimants à base de terres rares et leur forte propension à l'oxydation rendent compliquée la miniaturisation. De ce point de vue, l'approche bottom-up possède indéniablement de réels atouts.

Les auteurs remercient I. Panagiotopoulos (Univ. Ioannina), U. Sanyal (LPCNO), P.-F. Fazzini (INSA Toulouse, LPCNO), C. Garcia (CEMES, Toulouse), B. Warot-Fonrose (CEMES, Toulouse), S. Ener (TU Darmstadt), O. Gutfleish (TU Darmstadt). Une partie de ce travail a reçu le soutien de la Commission européenne dans le cadre du projet FP7 REFREPERMAG (EU NMP3-SL-2012-280670).

Références

- [1] Gutfleish O., Willard M.A., Brück E., Chen C.H., Sankar S.G., Ping Liu J., Magnetic materials and devices for the 21st century: stronger, lighter, and more energy efficient, *Adv. Mater.*, **2011**, 23, p. 821.
- [2] Coey J.M.D., Permanent magnets: plugging the gap, *Scr. Mater.*, **2012**, 67, p. 524.
- [3] Niarchos D., Giannopoulos G., Gjoka M. et al., Toward rare-earth-free permanent magnets: a combinatorial approach exploiting the possibilities of modeling, shape anisotropy in elongated nanoparticles, and combinatorial thin-film approach, *JOM*, **2015**, 67, p. 1318.
- [4] Gong M., Ren S., Phase transformation-driven surface reconstruction of FeNi nanostructures, *Chem. Mater.*, **2015**, 27, p. 7795.
- [5] Coey J.M.D., New permanent magnets; manganese compounds, *J. Phys.: Condens. Matter.*, **2014**, 26, p. 064211.
- [6] Panagiotopoulos I., Fang W., Ott F., Boué F., Ait Atmane K., Piquemal J.-Y., Viau G., Packing fraction dependence of the coercivity and the energy product in nanowire based permanent magnets, *J. Appl. Phys.*, **2013**, 114, p. 143902.
- [7] Soumare Y., Garcia C., Maurer T., Chaboussant G., Ott F., Fiévet F., Piquemal J.-Y., Viau G., Kinetically controlled synthesis of cobalt nanorods with high magnetic coercivity, *Adv. Funct. Mater.*, **2009**, 19, p. 1971.
- [8] Pousthomis M., Anagnostopoulou E., Panagiotopoulos I., Boubekri R., Fang W., Ott F., Ait Atmane K., Piquemal J.-Y., Lacroix L.-M., Viau G., Localized magnetization reversal processes in cobalt nanorods with different aspect ratios, *Nano Research*, **2015**, 8, p. 2231.
- [9] Ait Atmane K., Michel C., Piquemal J.-Y., Sautet P., Beaunier P., Giraud M., Sicard M., Nowak S., Losno R., Viau G., Control of the anisotropic shape of cobalt nanorods in the liquid phase: from experiment to theory... and back, *Nanoscale*, **2014**, 6, p. 2682.
- [10] Ouar N., Farhat S., Merccone S., Zighem F., Schoenestein F., Jouini N., Hinkov I., Wang G., Ricolleau C., Magnetic nanowire synthesis: a chemical engineering approach, *AIChE J.*, **2015**, 61, p. 304.
- [11] Anagnostopoulou E., Grindi B., Lacroix L.-M., Ott F., Panagiotopoulos I., Viau G., Dense arrays of cobalt nanorods as rare-earth free permanent magnets, *Nanoscale*, **2016**, 8, p. 4020.



E. Anagnostopoulou



M. Pousthomis



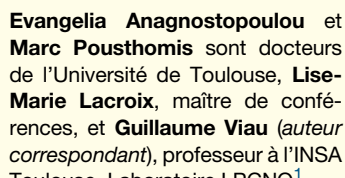
L.-M. Lacroix



F. Ott



J.-Y. Piquemal



Evangelia Anagnostopoulou et Marc Pousthomis



G. Viau

professeur à l'INSA Toulouse, Laboratoire LPCNO¹.

Frédéric Ott est chercheur au

Laboratoire Léon Brillouin, CEA Saclay².

Jean-Yves Piquemal est professeur à l'Université Paris-Diderot, Laboratoire ITODYS³.

¹ Université de Toulouse, LPCNO, UMR 5215 INSA Toulouse/CNRS/UPS, 135 avenue de Rangueil, F-31077 Toulouse Cedex 4.

Courriel : gviau@insa-toulouse.fr

² Laboratoire Léon Brillouin, UMR 12 CEA/CNRS Centre d'Études de Saclay, F-91191 Gif-sur-Yvette Cedex.

³ Université Paris-Diderot, ITODYS, UMR 7086, 5 rue Jean-Antoine de Baïf, F-75205 Paris Cedex 13.

<http://culturesciences.chimie.ens.fr>

Le site CultureSciences-Chimie est conçu pour assurer une formation scientifique de haut niveau, accessible à tout utilisateur, en particulier aux enseignants.

Ce site constitue un centre de ressources pour enseigner la chimie, en lien direct avec l'avancement des connaissances au sein des laboratoires de recherche.

Alors vite à vos souris !



De la réaction chimique catalysée vers la production éco-efficiente des procédés industriels

Adrien Gomez, Alexandra Chaumonnot et Audrey Bonduelle-Skrzypczak

Résumé Les développements de nouveaux catalyseurs plus performants sont résolument orientés vers la sobriété énergétique sur tout leur cycle de vie, de leur fabrication, en passant par leur utilisation et jusqu'à leur éventuel recyclage. Ces développements visent concrètement à diminuer l'intensité des conditions réactionnelles (température, pression), tout en maintenant ou en améliorant la conversion sélective de la matière première. L'optimisation de l'utilisation d'énergie passe par l'optimisation des catalyseurs, des conditions opératoires des trains de séparation, et de la récupération énergétique du procédé *via* son intégration énergétique. Cet article présente les différentes étapes et méthodes permettant de réaliser l'intégration d'un catalyseur au sein d'un procédé industriel.

Mots-clés Catalyseur, éco-efficient, séparation, efficacité énergétique.

Abstract **From catalyzed chemical reaction to eco-efficient production of industrial processes**

The developments of new efficient catalysts are specifically targeted towards energy conservation throughout their life cycle, from manufacture through their use, and to their recycling. These developments are specifically designed to reduce the intensity of the reaction conditions (temperature, pressure), while maintaining or improving the selective conversion of the raw material. Optimizing energy use starts with the optimization of catalysts, of the operating conditions of the separation trains, and finally by optimizing the energy recovery through the process *via* its energy integration. This article outlines the steps and methods to achieve integration of a catalyst in an industrial process.

Keywords Catalyst, eco-efficiency, separation, energy efficiency.

D'ici 2050, la demande mondiale en énergie devrait doubler, et dans le même temps, les émissions de CO₂ devront être réduites drastiquement pour limiter le réchauffement de la planète. Pour y répondre, l'un des moyens est de mettre en œuvre l'efficacité énergétique. En termes scientifiques, l'efficacité énergétique correspond au rapport entre l'énergie qui peut être exploitée utilement par un système sur celle qui a été dépensée pour le faire fonctionner. On la trouve comme paramètre clé dans l'habitat, la construction, le transport, mais aussi dans la plupart des activités de transformation.

Deux aspects de l'efficacité énergétique sont à considérer : l'efficacité énergétique dite passive, qui va concerner tous les moyens à mettre en œuvre pour éviter les déperditions (isolation, calorifugeage, etc.), et l'efficacité énergétique dite active, qui va agir sur l'exploitation et l'optimisation des flux énergétiques *via* l'utilisation d'unités ou d'appareils performants.

La notion d'intégration énergétique, définie comme une approche globale qui analyse l'utilisation de l'énergie et des ressources dans le but d'améliorer l'efficacité énergétique, s'applique en particulier au niveau industriel, notamment dans les domaines du raffinage et de la pétrochimie. Des répercussions comme la réduction des consommations d'énergie, la minimisation des émissions des gaz à effet de serre et de la quantité d'eau utilisée, etc. sont ainsi attendues. Ce concept intervient naturellement dans la mise en œuvre des réactions catalytiques, l'acte catalytique restant

à ce jour un élément clé pour la production de grands intermédiaires, de produits de commodités ou sophistiqués à haute valeur ajoutée, de carburants, etc.

En prenant comme exemple l'élaboration d'un procédé industriel associé à une transformation chimique réalisée par catalyse hétérogène, nous proposons dans cet article de décrire les gains potentiels en termes d'efficacité énergétique générés aux diverses étapes de ce développement. L'origine du procédé est, bien sûr, indissociable de la réaction chimique visée qui s'opère au sein du réacteur catalytique.

À l'échelle d'un premier niveau, une attention particulière est portée sur le choix du système catalytique mis en jeu qui est au cœur de la performance globale du procédé. Dans un jeu de conditions opératoires données, les réactifs et débits entrants étant fixés, et connaissant les performances catalytiques, il va être possible de déterminer les produits et débits associés et d'identifier les recyclages nécessaires. Les éléments de séparation (séparateurs) peuvent alors être conçus, ce qui constitue le deuxième niveau à considérer lors du développement du procédé (deuxième niveau hiérarchique). C'est à ce stade que les bilans matière et les bilans énergétiques de l'ensemble de l'unité sont calculés.

Le réseau d'échangeurs de chaleur peut, à son tour, être créé (troisième niveau hiérarchique). Son objectif est de pouvoir bénéficier de transferts thermiques au sein même du procédé afin de limiter le recours à des sources chaudes ou froides extérieures, ces dernières étant désignées par le

terme « utilités », communément admis dans le métier. Pour finir, la conception de ces utilités constitue le quatrième niveau hiérarchique à réaliser. Elles font généralement partie d'un système de service centralisé appartenant à l'ensemble du site.

Le système catalytique au cœur de la performance du procédé industriel : de la réaction chimique au réacteur

La performance générale du procédé est dépendante de l'activité et de la sélectivité propres au système catalytique et, par conséquent, des conditions opératoires nécessaires à son utilisation (température, pression, etc.). Dans le cadre de la recherche de nouveaux catalyseurs pour l'industrie du raffinage, une stratégie fréquemment envisagée consiste à développer des systèmes permettant les mêmes conversions que les catalyseurs du marché, tout en fonctionnant à des températures plus basses (gain de 5 à 10 °C à l'échelle du réacteur). Opérer une unité déjà existante à plus basse température conduit ainsi à une économie considérable sur la quantité des calories à apporter. Avec un système catalytique plus performant, plutôt que de baisser la température de fonctionnement de son unité, l'opérateur pourra également choisir d'augmenter les débits de charges pétrolières à transformer ou d'engager des charges pétrolières plus difficiles à traiter, tout en maintenant les caractéristiques des produits (teneur en soufre dans les carburants, indice de cétane ou indice d'octane) identiques à celles obtenues avec des charges moins réfractaires (plus simples à traiter) ou *via* l'emploi de débits moins importants.

La sélectivité est également une donnée importante qui va conditionner l'efficacité énergétique du procédé, de par la quantité des éléments de séparation à positionner en aval. Ainsi, imaginons qu'un catalyseur oriente la conversion de cellulose vers la formation d'éthylène glycol (produit désiré) plutôt que vers la formation de propylène glycol (produit non

désiré) dans un rapport 95-5 % respectivement. Sachant que la différence de point d'ébullition entre ces deux composés est inférieure à 10 °C, l'unité de séparation à mettre en œuvre pour récupérer l'éthylène glycol sera, dans le cas d'un système sélectif, bien plus petite et donc bien moins consommatrice en énergie que l'unité de séparation qui aurait été installée si la réaction n'était pas sélective et qu'elle produisait les deux composés dans un rapport 50-50.

Méthodes de séparation : vers le produit ciblé

En fonction des performances catalytiques obtenues, il convient de concevoir un système de séparateurs robuste et le moins onéreux possible. L'étape de séparation est une technique ou une technologie permettant de transformer un mélange de substances en produits purifiés. Ces séparateurs peuvent avoir deux fonctions : purifier en amont l'alimentation des réacteurs (réactifs) afin d'éliminer des molécules inhibitrices de l'activité des catalyseurs, ou éliminer en aval des produits secondaires, afin d'obtenir des produits primaires conformes aux spécifications imposées. Enfin, ils permettent de séparer les réactifs non consommés pour les recycler, afin de limiter l'approvisionnement en matières premières. L'énergie consommée permet de séparer les différents éléments chimiques, compensant leur enthalpie libre de mélange. Le principe d'un procédé de séparation est d'utiliser une différence de propriétés entre le composé d'intérêt et le reste du mélange.

Ainsi, le choix du procédé de séparation commence par une bonne connaissance de la composition du mélange et des propriétés des différents composants. L'ingénieur procédé doit déterminer quel est le principe physique de séparation le plus adapté, et ceci en tenant compte des débits, des constituants présents et de leur concentration. Le *tableau I* présente les différents principes de séparation, par ordre croissant de difficulté (et donc de coût), habituellement rencontrés.

Tableau I - Principaux procédés de séparation utilisés dans l'industrie chimique.

Méthodes de séparation	État de la matière à séparer	Agent de séparation	Phases produites ou ajoutées	Principe de séparation
Flash	Liquide et/ou vapeur	Diminution de pression ou transfert de chaleur	Vapeur ou liquide	Différence de volatilité
Distillation classique	Liquide et/ou vapeur	Transfert de chaleur	Vapeur ou liquide	Différence de volatilité
Absorption des gaz	Vapeur	Absorbant liquide	Liquide	Différence de volatilité
Entrainement à la vapeur	Liquide	Vapeur d'entraînement	Vapeur	Différence de volatilité
Distillation extractive	Liquide et/ou vapeur	Solvant liquide et transfert de chaleur	Vapeur et liquide	Différence de volatilité
Distillation azéotropique	Liquide et/ou vapeur	Liquide d'entraînement et transfert de chaleur	Vapeur et liquide	Différence de volatilité
Extraction liquide-liquide	Liquide	Solvant liquide	2 ^e liquide	Différence de solubilité
Cristallisation	Liquide	Transfert de chaleur	Solide	Différence de solubilité
Adsorption des gaz	Vapeur	Solide adsorbant	Solide	Différence d'adsorption
Adsorption liquide	Liquide	Solide adsorbant	Solide	Différence d'adsorption
Membrane	Liquide ou vapeur	Membrane	Membrane	Différence de perméabilité et/ou de solubilité
Extraction supercritique	Liquide ou vapeur	Solvant supercritique	Fluide supercritique	Différence de solubilité
Lixiviation	Solide	Solvant liquide	Liquide	Différence de solubilité
Déshydratation	Solide et liquide	Transfert de chaleur	Vapeur	Différence de volatilité
Condensation solide	Vapeur	Transfert de chaleur	Solide	Différence de volatilité

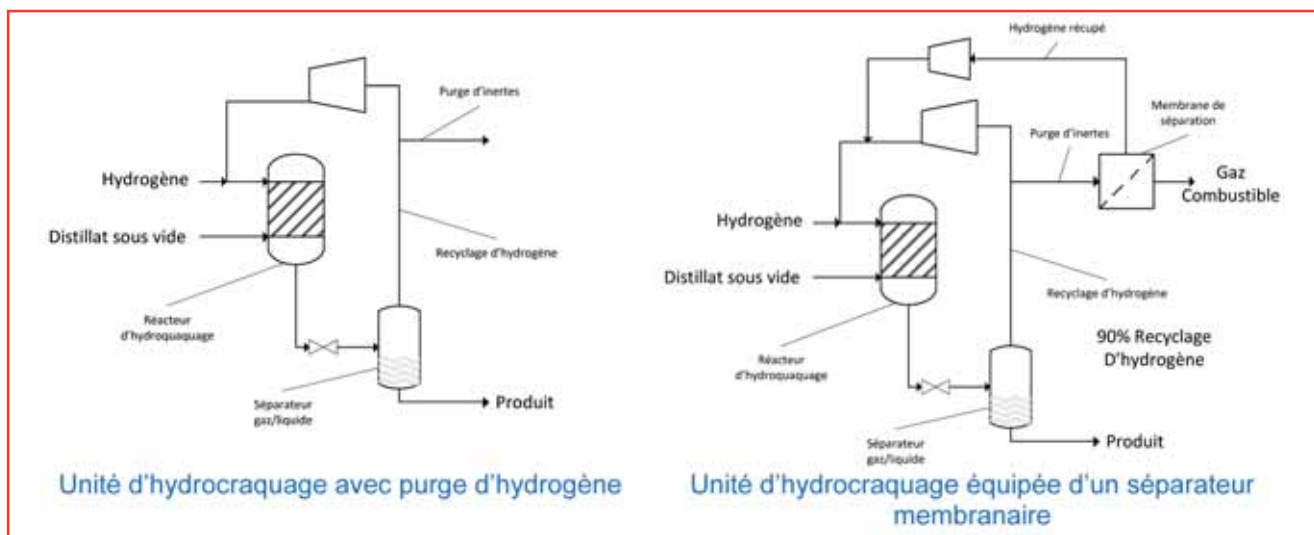


Figure 1 - Exemple d'optimisation d'un procédé industriel d'hydrocraquage par le choix d'une technique de séparation adéquate.

Le choix parmi toutes ces méthodes est difficile. Cependant, les contraintes physiques, économiques et environnementales qui se présentent permettent de réduire les choix possibles. De plus, il est également nécessaire de prendre en compte des aspects pratiques tels que l'opérabilité, qui joue un rôle essentiel dans la productivité (et donc la rentabilité) d'une unité industrielle.

La figure 1 présente un exemple d'optimisation du procédé industriel de raffinage dénommé « hydrocraquage » via un choix adapté des séparateurs. Ce procédé a pour objectif de fragmenter par hydrogénation des liaisons C-C, les molécules d'hydrocarbures lourds en molécules plus légères constitutives des carburants (essence, kérosène et gazole). Ce procédé, qui travaille à des pressions comprises entre 50 et 160 bar, est très demandeur en hydrogène : ce gaz constitue à lui seul une part importante du coût de production des carburants (coût de production élevé et utilisation de compresseurs coûteux). L'ajout d'une membrane de séparation permet d'augmenter la récupération de l'hydrogène non consommé dans le réacteur, et de le recycler dans le procédé [1]. Ce système permet de récupérer 90 % de l'hydrogène initialement perdu par la purge destinée à séparer les gaz indésirables tels que le H_2S ou le NH_3 produits lors des réactions d'hydrotraitement, en sortie du séparateur gaz/effluent liquide.

À l'heure actuelle, les méthodes de conception des schémas de séparation généralistes sont principalement basées sur les logigrammes (représentations schématiques de procédures de conception [2-3] qui permettent de choisir rapidement les techniques de séparation en suivant une procédure basée sur la conception de colonnes à distiller (équipements les plus fréquents). De telles approches utilisent en partie des méthodes graphiques [4-5] et heuristiques ou empiriques [6], ces dernières étant fondées sur l'expérience « métier » des ingénieurs. Dans le domaine des colonnes à distiller, les méthodes par optimisation [7-8] proposent une méthode de modélisation leur permettant d'être traitées comme un problème mathématique par des algorithmes qui nécessitent des moyens de calcul importants.

Un aspect crucial non abordé par ces méthodes est l'intégration énergétique à l'échelle du procédé qui consiste à favoriser les échanges d'énergie internes du procédé pour diminuer la demande d'énergie venant de l'extérieur.

Le paragraphe suivant présente un aperçu des méthodes d'intégration énergétique.

Intégration énergétique des procédés

La principale intégration énergétique envisageable pour un procédé industriel est d'abord thermique, avec pour mission de satisfaire les demandes de chaleur et de froid. Pour cela, les sites industriels disposent d'utilités chaudes (vapeur à plusieurs niveaux de pression, eau chaude, huile chaude, etc.), d'utilités froides (eau de refroidissement, air, gaz, liquide, etc.), et d'un réseau d'échangeurs de chaleur permettant de transférer de l'énergie thermique d'un fluide vers un autre sans les mélanger. Un grand nombre d'industriels considèrent que l'optimisation de leurs réseaux d'échangeurs de chaleur est la meilleure voie pour diminuer leur facture énergétique. De fait, plusieurs méthodes de conception optimale de ces réseaux ont été utilisées avec succès dans un grand nombre de projets d'unités neuves ou de reconfiguration d'unités depuis les cinquante dernières années.

Deux grandes approches sont à ce jour utilisées pour réaliser cette intégration énergétique thermique :

- une approche heuristique : les méthodes associées sont bâties autour d'une procédure détaillée mettant en œuvre des règles d'ingénierie de conception, comme la méthode bien connue dite « du pincement » (ou analyse Pinch) ;
- une approche mathématique des réseaux d'échangeurs de chaleur via le développement de méthodes dites d'optimisation numérique. Cette approche présente l'avantage de pouvoir intégrer des contraintes techniques et économiques plus élaborées mais induit un problème plus complexe.

Ces approches permettent de déterminer, en fonction des températures des fluides et des quantités de chaleur échangées, les objectifs de consommation d'utilités chaudes et froides, et fixent quelques règles pour organiser les appariements de fluides chaud/froid à travers les échangeurs de manière optimale.

Trois étapes sont généralement à considérer pour parvenir à cette optimisation :

- la recherche des cibles de consommation énergétique, qui permet de déterminer le potentiel d'énergie récupérable (possible via l'analyse Pinch) ;

- la conception du réseau d'échangeurs de chaleur, qui consiste à déterminer la structure optimisée (via la méthode du pincement ou d'optimisation numérique) ;
- une étape d'engineering préliminaire pour résoudre les aspects de dimensionnement et de régulation du système et proposer une estimation des coûts.

La méthode du pincement et une méthode d'optimisation numérique récemment développée à IFPEN sont brièvement abordées ci-après, avant quelques exemples concrets d'intégration énergétique appliqués à des procédés industriels.

La méthode du pincement (analyse Pinch)

La méthode du pincement [9] est la méthode d'analyse thermique la plus répandue dans l'industrie et a été appliquée à la conception des réseaux d'échangeurs vers la fin des années 1990 [2]. Cette théorie vise à simplifier l'application des premier et second principes de la thermodynamique en effectuant la synthèse des besoins et des disponibilités en énergie chaleur à l'aide de diagrammes température-enthalpie, appelés courbes « composites », représentées sur la figure 2. Cette figure représente, en théorie, le profil thermique d'un échangeur de chaleur idéal capable à lui seul d'intégrer tous les courants du procédé : ce diagramme ainsi défini permet de quantifier rapidement quelles seront les consommations minimales de chaleur et de froid du procédé, l'objectif étant de se rapprocher le plus possible de ces cibles. Ce diagramme fournit également un renseignement important : la température de pincement, qui permet de localiser la zone et les flux du procédé où les écarts de température seront les plus faibles, et où la récupération de chaleur sera la plus coûteuse.

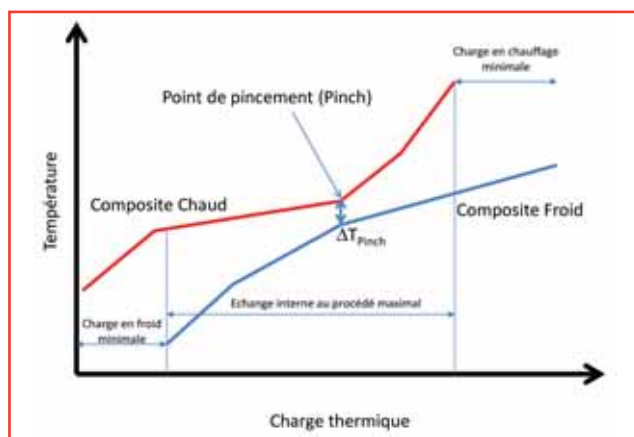


Figure 2 - Courbes composites d'un procédé industriel.

Le retour d'expérience sur l'utilisation de la méthode du pincement montre que la qualité des résultats dépend de l'expérience des ingénieurs, et que cette approche ne permet pas d'identifier systématiquement toutes les modifications nécessaires sur un réseau, ni ne permet de calculer ou de localiser les surfaces d'échange de chaleur à ajouter.

Les modèles d'optimisation numérique de réseaux d'échangeurs de chaleur ont alors été développés de façon à proposer une conception plus systématique et automatisée de ces réseaux.

La méthode d'optimisation numérique

En écrivant toutes les équations sous forme mathématique, et en représentant toutes les combinaisons possibles

en termes d'échanges thermiques, l'espoir est de diminuer drastiquement le temps ingénieur dédié à ces études en améliorant la qualité des réseaux d'échangeurs de chaleur. Un autre avantage de cette méthode est la possibilité de contraindre le système au regard de certaines nécessités, liées à la sécurité par exemple.

Ces problèmes sont généralement formulés comme des problèmes impliquant des variables entières et des modèles non linéaires, ou MINLP (« mixed integer non-linear programming ») [10], mais présentent de nombreuses hypothèses simplificatrices. IFPEN a développé un logiciel interne capable d'intégrer des contraintes industrielles précises.

Pour permettre les économies d'énergie, il faut aussi pouvoir récupérer les gisements de températures non exploités classiquement, dans la gamme de 50 à 150 °C notamment. Ces gisements représentent des pertes colossales d'énergie, qu'il est possible de récupérer (en partie) grâce à des technologies de récupération telles que les pompes à chaleur ou les cycles organiques de Rankine. Le principe de ces deux systèmes est de retransformer une énergie thermique à basse température en une autre énergie réutilisable comme l'électricité, ou un flux plus chaud.

Exemples de résultats d'intégration énergétique appliqués à des procédés industriels

Les recherches menées par IFPEN dans le domaine du raffinage et des biocarburants illustrent l'efficacité de ces méthodes et les gains potentiels que l'on peut en attendre. Le premier exemple est appliqué au procédé HCK [11]. La méthode d'optimisation numérique décrite précédemment a été appliquée, en s'appuyant sur des contraintes industrielles, économiques, technologiques et d'opérabilité. Le réseau d'échangeurs obtenu permet ainsi de diminuer le coût opératoire des utilités de 9,5 %, avec un accroissement du prix des investissements de 4 %. Cependant, le coût de l'énergie augmentant, le temps de retour sur investissement (défini comme le temps nécessaire pour que les économies réalisées puissent payer l'investissement) restera faible.

Un second exemple est basé sur une approche plus globale issue de travaux de thèse sur l'optimisation de procédés de production de bioéthanol à partir de canne à sucre, en collaboration avec l'EPFL (École Polytechnique Fédérale de Lausanne, Suisse) [12]. Cette approche consiste à contrôler simultanément la structure du procédé, c'est-à-dire l'enchaînement des équipements (réacteurs, échangeurs, colonnes à distiller), le réseau d'utilité vapeur et électricité, et les conditions opératoires (températures, pressions, etc.), afin de diminuer la consommation d'énergie de l'unité et de maximiser l'exportation d'électricité. L'objectif est d'exploiter simultanément la canne à sucre et ses feuilles pour produire de l'éthanol et un excédent de production électrique.

Pour cela, il est nécessaire de pouvoir modéliser entièrement le procédé et la production d'utilités sous un simulateur (AspenPlus®) et de pouvoir optimiser des problèmes complexes (28 variables d'optimisation des équipements, 50 courants procédés à intégrer thermiquement et 75 équipements). L'optimisation réalisée est multi-objectif, c'est-à-dire qu'elle permet de restituer toutes les solutions de compromis économique et énergétique liées à une ou des fonctions « objectifs » définie(s) par l'utilisateur. Ces travaux ont permis de montrer qu'il était possible de réaliser un gain d'efficacité énergétique globale de 7 % et une augmentation de la production électrique de 20 %.

Conclusions et perspectives

Le contexte actuel de raréfaction des énergies fossiles ainsi que la volatilité des prix associés incitent fortement notre société à la sobriété énergétique. L'Europe en a même fait une de ses priorités au travers du paquet « Énergie-Climat » voté en décembre 2008 qui fixe comme objectif d'augmenter de 20 % l'efficacité énergétique d'ici 2020 tout en réduisant de 20 % ses émissions de gaz à effet de serre (GES) dans le but de lutter contre le réchauffement climatique. De son côté, la France s'est également engagée à réduire ses émissions de GES via la loi de « Transition énergétique pour la croissance verte ».

Même si des efforts importants ont été réalisés dans le secteur industriel depuis 1973, les scénarios tendanciels DIREME (Direction des ressources énergétiques et minérales) prévoient que la consommation d'énergie en valeur absolue devrait continuer à croître d'ici 2030. D'après une estimation du CEREN (Centre d'études et de recherches économiques sur l'énergie), on estime le potentiel d'économie d'énergie maximum à 12 Mtep (soit environ 23 % de la consommation énergétique du secteur industriel).

Ces économies pourraient être réalisées selon la répartition suivante : environ deux tiers des économies peuvent être réalisées sur les usines en utilisant l'approche locale de l'optimisation, avec des technologies classiques ou expérimentales, le tiers restant peut être réalisé en menant des actions transversales, en utilisant des technologies de valorisation et de transport des énergies résiduelles (transmission de fluides caloporteurs, production de froid, chauffage locaux, moteurs, etc.), pour une valorisation à l'échelle d'un bassin industriel par exemple. De telles économies, si elles se réalisaient, pourraient fortement contribuer à la croissance de la compétitivité des industries, en France notamment.

Des voies technologiques et méthodologiques prometteuses sont en développement afin d'appuyer ces objectifs : les méthodologies d'intégration thermique (comme évoquées dans cet article), les pompes à chaleur, la production de froid, le stockage de l'énergie, les échangeurs de chaleur et la valorisation des calories perdues.

Les développements de nouveaux catalyseurs plus performants sont résolument orientés vers la sobriété énergétique sur tout leur cycle de vie, depuis leur fabrication jusqu'à leur éventuel recyclage, en passant par leur utilisation. Ces développements visent concrètement à diminuer l'intensité des conditions réactionnelles (température, pression), tout en maintenant ou en améliorant la conversion sélective de la matière première. L'optimisation de l'utilisation d'énergie passe par celle des catalyseurs, des conditions opératoires des trains de séparation, et de la récupération énergétique du procédé via son intégration énergétique.

Ce dernier domaine profite d'un engouement à la fois scientifique et financier puisque ce savoir-faire est la clé de la diminution de la consommation énergétique. Les enjeux sont tels que la communauté scientifique travaille sans relâche pour améliorer sans cesse méthodes et outils : les résultats sont probants et les perspectives porteuses pour plusieurs décennies.

Références

- [1] Baker R.W., Future directions of membrane gas separation technology, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2002**, 41, p. 1393.
- [2] Barnicki S.D., Fair J.R., Separation system synthesis: a knowledge based approach. 1. Liquid mixture separations, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1990**, 29, p. 431.
- [3] Douglas J.M., A hierarchical decision for process synthesis, *AIChE Journal*, **1985**, 31, p. 353.
- [4] Ponchon M., *Tech. Modern*, **1921**, 13, p. 20 ; Savarit R., *Arts et Métiers*, **1922**, 3, p. 65.
- [5] McCabe W.L., Thiele E.W., Graphical design of fractionating columns, industrial and engineering chemistry, **1925**, 17, p. 605.
- [6] Glinos K.A., Global approach to the preliminary design and synthesis of distillation trains, Thèse, Univ. of Massachusetts, **1985**.
- [7] Aggarwal A., Floudas C.A., Synthesis of general distillation sequences: nonsharp separations, *Comput. Chem. Eng.*, **1990**, 14, p. 631.
- [8] Bartfeld P., Aguirre P.A., Grossmann I.E., A decomposition method for synthesizing complex column configuration using tray-by-tray GDP models, *Comp. Chem. Eng.*, **2004**, 28, p. 2165.
- [9] Linnhoff B., Use pinch analysis to knock down capital costs and emissions, *Chemical Engineering Progress*, **1994**, 90, p. 32.
- [10] Ciric A.R., Floudas C.A., A comprehensive optimization model of the heat exchanger network retrofit problem, *Heat Recovery Systems and CHP*, **1990**, 10, p. 407.
- [11] Plennevaux T., Digne R., Dreux H., Feugnet F., Utilisation industrielle d'une méthode numérique d'optimisation d'un réseau d'échangeur, dans *Récents Progrès en Génie des Procédés*, Société Française de Génie des Procédés, **2013**, 104.
- [12] Bechara R., Methodology for optimal process design: application to sugarcane conversion, Thèse soutenue le 17/11/2015, EPFL.



A. Gomez



A. Chaumonnot



A. Bonduelle-Skrzypczak

Adrien Gomez (auteur correspondant), ingénieur procédé à IFPEN*, travaille sur plusieurs projets dans le domaine de l'énergétique et du raffinage.

Alexandra Chaumonnot, ingénieure de recherche à IFPEN*, est spécialisée dans la synthèse de matériaux à base d'oxydes pour le développement de catalyseurs industriels.

Audrey Bonduelle-Skrzypczak, ingénieure de recherche à IFPEN*, est spécialisée dans le développement de catalyseurs d'hydrotraitement et d'hydrocraquage.

* IFPEN, Rond-point de l'Échangeur de Solaize, BP 3, F-69360 Solaize.
Courriels : adrien.gomez@ifpen.fr ; alexandra.chaumonnot@ifp.fr ;
audrey.bonduelle@ifpen.fr



Observer la surface d'une nanoparticule pendant l'acte catalytique

Sophie Carencu

Résumé Contrairement aux apparences à l'échelle macroscopique, la surface d'un métal est susceptible de profondes reconstructions lorsqu'on l'expose à des gaz. Ceci reste vrai dans le cas de nanoparticules métalliques ne contenant que quelques milliers d'atomes, qui sont utilisées dans une grande variété de procédés catalytiques. Parmi les outils disponibles pour suivre ces transformations fugaces, la spectroscopie de photoélectrons X sous pression de gaz s'est fortement développée ces dernières années. Cet article présente un cas d'étude sur des nanoparticules cœur-coquille de cobalt et nickel, pour lequel cette spectroscopie a mis en lumière les transformations structurales à l'œuvre lors de l'hydrogénation du dioxyde de carbone.

Mots-clés Nanoparticule, science des surfaces, catalyse, spectroscopie *in situ*, spectroscopie de photoélectrons X, synchrotron.

Abstract **Monitoring nanoparticles surface during catalysis**

At the macroscale, appearances can be deceptive: when exposed to gas, the surface of a metal is actually able to reconstruct. This remains true for nanoparticles used in a catalytic process, though a nanoparticle contains but a few thousand atoms. Amongst the tools developed for monitoring these elusive transformations, x-ray photoelectron spectroscopy under the pressure of gas has been developed strongly over the last years. This article presents the case of core-shell metal nanoparticles containing nickel and cobalt, for which this spectroscopy has highlighted structural transformations during the hydrogenation of carbon dioxide.

Keywords Nanoparticle, surface sciences, catalysis, *in situ* spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy, synchrotron.

La chimie des surfaces, champ d'étude centenaire et interdisciplinaire, s'intéresse aux processus à l'œuvre à l'interface entre deux phases (solide-gaz, solide-liquide, etc.). C'est l'une des clés de la catalyse, un domaine central dans les questions économiques et environnementales. Elle est aussi au cœur de sujets industriels concrets tels que l'adhésion (colles), le mouillage (effet antibrouillard) ou encore la lubrification (moteurs).

Du point de vue d'un chimiste des matériaux, il est essentiel de bien comprendre la nature des surfaces mises en jeu dans un nouveau composé, en fonction de l'environnement de travail. En effet, une surface métallique exposée à un gaz peut subir une reconstruction structurale complexe, même à des pressions très faibles. Cet effet a été mis en évidence par l'étude de surface de monocristaux : leur structure périodique est assez aisément analysée par imagerie (microscopie à effet tunnel sous ultra-haut vide) ou par d'autres méthodes structurales. Sur la *figure 1A* est présentée la structure d'un monocristal de platine coupée selon le plan d'indice de Miller (557). Les atomes sont disposés en terrasse, et les marches sont colorées en orange. L'observation sous ultra-haut vide de cette surface par microscopie à effet tunnel conduit à une image sur laquelle les marches sont contrastées par rapport aux terrasses (*figure 1B*). Les images obtenues avec une

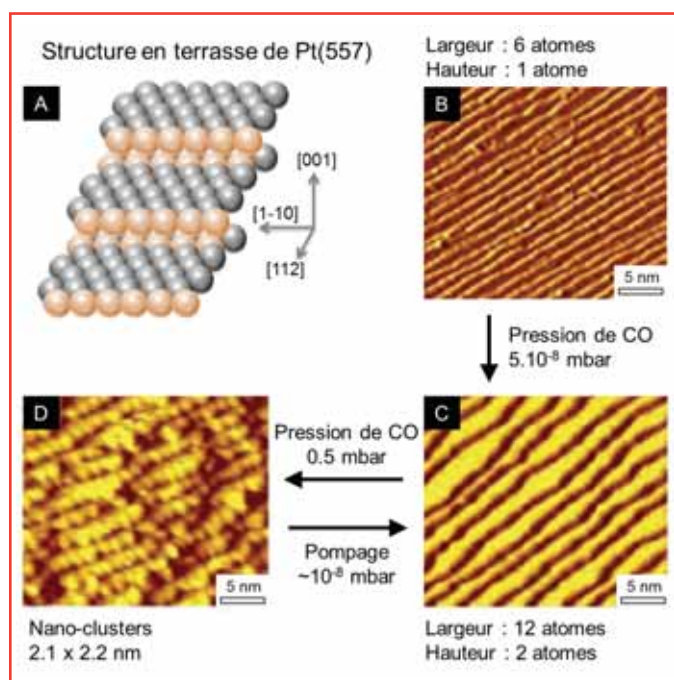


Figure 1 - Reconstruction d'une surface de Pt(557) exposée au monoxyde de carbone. Adapté de [1].

résolution atomique permettent de mesurer la largeur des terrasses.

Introduire une très faible pression de monoxyde de carbone dans l'enceinte contenant l'échantillon suffit à induire la reconstruction de cette surface : des terrasses deux fois plus larges et hautes se forment (figure 1C). La force motrice de ce phénomène est la forte adsorption de monoxyde de carbone sur les atomes de platine exposés au gaz. Une augmentation de la pression à 0,5 mbar – pourtant bien en deçà des pressions d'usage dans un réacteur de catalyse – détruit la structure en terrasse au profit de nanoclusters moins réguliers (figure 1D). Cette reconstruction de surface a des conséquences drastiques sur l'activité et la sélectivité du platine et des procédés catalytiques. Il est par ailleurs très intéressant de noter que la surface des nanoclusters n'est pas figée, puisqu'un pompage poussé du monoxyde de carbone restaure une structure en terrasse.

Dans le cas de nanoparticules isolées, qui exhibent une partie significative (voire majoritaire) de leurs atomes en surface, les conséquences structurales de ces reconstructions peuvent être drastiques, notamment à cause de leur caractère dynamique. Dans la dernière décade, une batterie d'outils a été développée pour tenter de suivre cette dynamique *in situ*, c'est-à-dire pas à pas, au cours de la transformation en présence des gaz. Les techniques structurales (diffraction des rayons X, résonance magnétique nucléaire...) ont été complétées par des méthodes d'imagerie dites « environnementales » telles que la microscopie électronique en transmission effectuée avec l'aide de cellules à gaz ou à liquide [2].

La spectroscopie de photoélectrons X, qui mesure l'énergie cinétique d'électrons arrachés aux niveaux de cœur des atomes, est par essence une méthode adaptée à l'étude

des surfaces : seuls les électrons proches de la surface parviennent à s'échapper du matériau vers le détecteur, donc seules les premières couches atomiques sont détectées. Cependant, collecter les photoélectrons nécessite en principe de travailler sous ultra-haut vide, sous peine de collisions inélastiques entre eux et les molécules de gaz, une condition *a priori* incompatible avec la méthodologie *in situ*.

Des détecteurs spécifiques ont été développés afin de rendre cette spectroscopie compatible avec la présence de gaz, à des pressions allant de 10^{-8} bar à quelques mbar [3]. Le détecteur a été « isolé » des hautes pressions auxquelles l'échantillon est soumis, par un cône percé d'un orifice millimétrique, positionné au bout de plusieurs étages de pompage différentiel (figure 2A). À chaque étage, des lentilles assurent la refocalisation des photoélectrons, si bien que la perte de signal à l'analyseur n'est pas trop importante. L'échantillon est par ailleurs approché tout près de l'orifice afin de collecter un maximum d'électrons avant qu'ils ne rencontrent les molécules de la phase gazeuse.

Ce schéma de principe est désormais mis en œuvre avec beaucoup de succès dans des spectromètres commerciaux, disponibles en laboratoire, mais aussi sur les lignes de rayons X mous de synchrotrons tels que SOLEIL en région parisienne (figure 2B). Outre sa brillance, qui permet un gain appréciable en rapport signal/bruit donc en temps de mesure, le rayonnement synchrotron est accordable en énergie. Il permet ainsi une analyse plus pointue (par certains aspects) qu'un tube à rayons X de laboratoire.

Nous avons mis cette technologie à profit pour l'étude de nanoparticules actives pour la réaction d'hydrogénation du dioxyde de carbone. À l'image de beaucoup de systèmes aujourd'hui à l'étude dans les laboratoires pour diverses applications (optique, magnétisme...), ces nanoparticules, fabriquées par un procédé en deux étapes en solution organique, présentent une structure complexe : elles contiennent

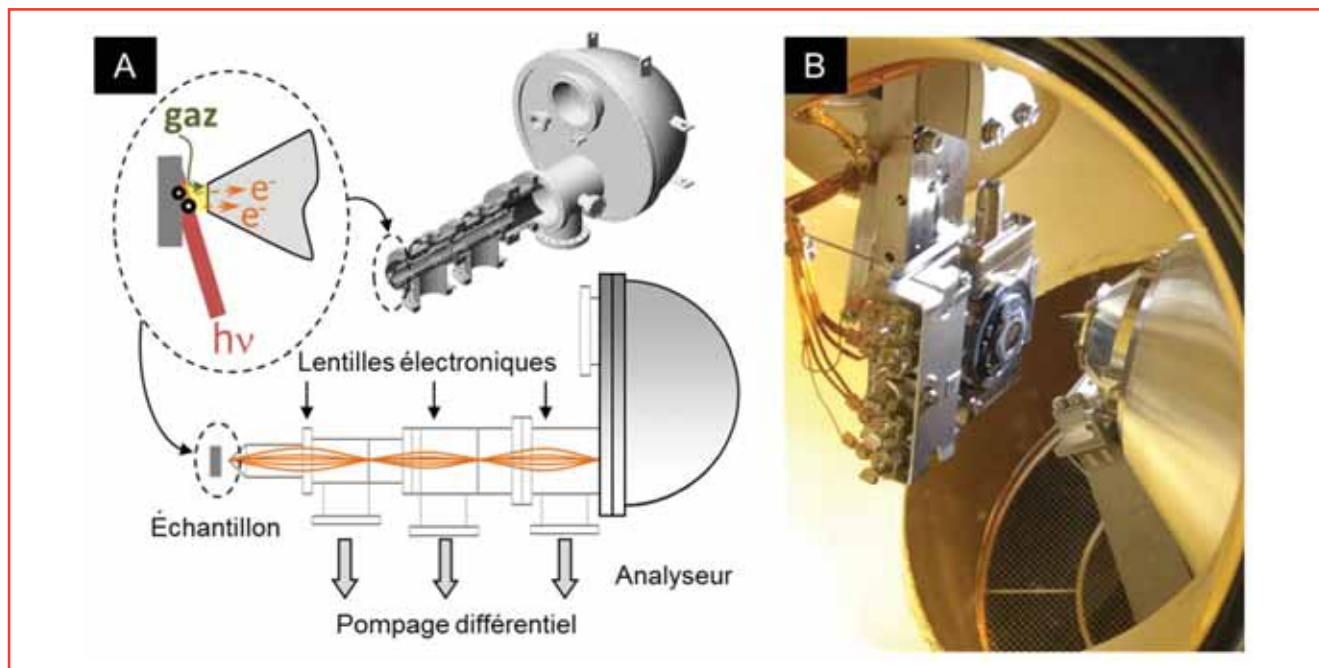


Figure 2 - Étude des surfaces exposées à des gaz, par spectroscopie de photoélectrons X sous pression. A) Schéma de principe du détecteur. B) Photographie de l'échantillon et du cône du détecteur sur la ligne TEMPO-B du synchrotron SOLEIL. Le cône du détecteur se situe sur la droite du cliché, l'échantillon est déposé au centre de la zone hexagonale au centre du cliché. Pour effectuer une mesure, l'échantillon est déplacé grâce au bras mécanisé jusqu'à environ 1 mm de l'extrémité du cône.

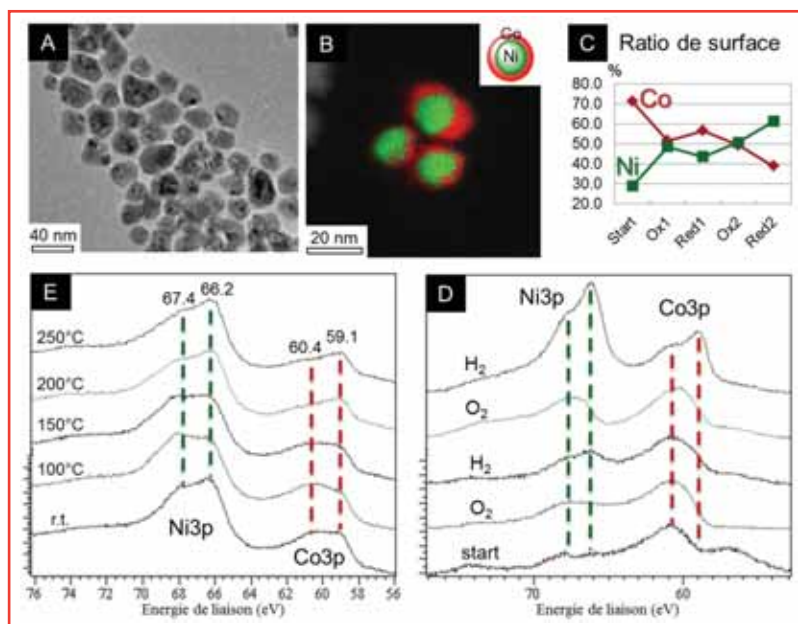


Figure 3 - Nanoparticules de nickel et cobalt pour l'hydrogénation de CO_2 [4]. A) Cliché de microscopie électronique en transmission. B) Cartographie locale par analyse dispersive en énergie (le nickel est en vert et le cobalt en rouge), mettant en avant la structure « cœur-coquille ». C) Ratio de surface tiré des spectres de l'encart D. D) Spectres des nanoparticules à différents stades de leur traitement (de bas en haut, état initial, première oxydation, première réduction, seconde oxydation, seconde réduction). E) Spectres des nanoparticules exposées à un mélange CO_2/H_2 et chauffées, simulant ainsi les conditions de la réaction catalytique.

deux métaux, nickel et cobalt, répartis dans une structure de type « cœur-coquille » (nickel au cœur, coquille au centre), présentée sur la figure 3 (cadres A et B).

L'étude des performances en catalyse de ces nanoparticules présentait, à part une activité assez modérée, une sélectivité surprenante dans la réaction d'hydrogénation du dioxyde de carbone. Nous attendions une forte sélectivité pour les alcanes et les alcènes, du fait de la présence exclusive de cobalt en surface de la particule après la synthèse. Éventuellement, la formation de méthane n'était pas exclue, dans le cas où quelques particules de nickel n'auraient pas été recouvertes d'une coquille de cobalt, ou bien du fait de la pression modérée employée dans le réacteur (environ 1 bar). Pourtant, c'est la formation de molécules oxygénées (monoxyde de carbone, méthanol et formaldéhyde) qui a été observée. Nous avons donc utilisé la spectroscopie de rayons X (ici sur la ligne de lumière 11.0.2 de l'*Advanced Light Source* à Berkeley) pour élucider la nature de la surface pendant l'acte catalytique.

Dans une première étape, les nanoparticules ont été soumises à deux cycles d'oxydation (sous O_2) et de réduction (sous H_2), visant à éliminer la majorité des ligands organiques protégeant leur surface en sortie de synthèse. Un spectre de la région Ni 3p et Co 3p a été collecté à la fin de chaque étape (figure 3D). Avant traitement (spectre du bas), il montre la présence de cobalt et de traces de nickel sur la surface des nanoparticules, dans des états d'oxydation élevés, ce qui était attendu du fait de l'exposition des particules à l'air libre. Ces états oxydés persistent suite au traitement sous oxygène, puis on observe un nickel et un cobalt réduits après la première réduction, bien que le cobalt se réduise de façon moins évidente que le nickel. Au fur et à mesure des deux cycles, le ratio de surface Ni:Co augmente, ce qui indique une profonde réorganisation de la structure des nanoparticules

(figure 3C) : la surface est enrichie en nickel, par rapport à sa composition en sortie de synthèse. Enfin, les mesures *in situ* réalisées en présence d'un mélange CO_2/H_2 et en chauffant l'échantillon jusqu'à 250 °C (figure 3E) indiquent que cet état de fait persiste, et que les deux métaux ne se ré-oxydent pas.

En résumé, la surface active n'est donc pas une surface majoritairement composée de cobalt, comme l'aurait suggéré la cartographie élémentaire réalisée sur les nanoparticules juste après leur synthèse. Il s'agit plutôt d'un alliage nickel-cobalt, formé vers 200 °C. Ce résultat a été confirmé par une cartographie élémentaire réalisée après la réaction de catalyse. Il faut noter qu'un simple chauffage sous vide des nanoparticules à cette température ne suffit pas à former le même alliage [5] : le rôle des gaz réactifs (H_2 , O_2 , CO_2) est déterminant dans la restructuration des nanoparticules.

En conclusion, nous avons présenté un cas d'école qui met en lumière l'apport des techniques d'analyse *in situ* pour l'étude des nanomatériaux. Celles-ci deviennent incontournables pour le domaine de la catalyse, mais ont aussi une place grandissante pour des problèmes plus concrets tels que l'étude de la corrosion, des électrodes de batteries au lithium, des processus de vieillissement des matériaux, de la vectorisation des nanoparticules par les organismes vivants... Ces nouvelles méthodes s'appuient sur une recherche théorique puis un développement instrumental chronophage et délicat, réalisés le plus souvent sur le long terme dans le cadre d'études purement académiques. Pourtant, il nous apparaît essentiel que les modes de financements futurs soient en mesure de soutenir de tels projets, sans lesquels nous n'aurons pas les outils nécessaires pour proposer de nouveaux matériaux plus sûrs et plus efficaces, et ainsi contribuer à relever le défi de la transition énergétique.

L'auteure remercie le CNRS, l'UPMC et le Collège de France, ainsi que ses collègues ayant participé aux différentes campagnes de mesures NAP-XPS et aux discussions sur les données collectées (Hendrik Bluhm et Miquel Salmeron à Berkeley, Jean-Jacques Gallet et Fabrice Bournel à Paris).

Références

- [1] Tao F., Dag S., Wang L.-W., Liu Z., Butcher D.R., Bluhm H., Salmeron M., Somorjai G.A., Break-up of stepped platinum catalyst surfaces by high CO coverage, *Science*, **2010**, 327, p. 850.
- [2] Carencio S., Moldovan S., Roiban L., Florea I., Portehault D., Vallé K., Belleville P., Boissière C., Rozes L., Mézailles N. et al., The core contribution of transmission electron microscopy to functional nanomaterials engineering, *Nanoscale*, **2016**, 8, p. 1260.
- [3] Bluhm H., Hävecker M., Knop-Gericke A., Kiskinova M., Schlögl R., Salmeron M., In situ X-ray photoelectron spectroscopy studies of gas-solid interfaces at near-ambient conditions, *MRS Bull.*, **2011**, 32, p. 1022.
- [4] Carencio S., Wu C.-H., Shavorskiy A., Alayoglu S., Somorjai G.A., Bluhm H., Salmeron M., Synthesis and structural evolution of nickel-cobalt nanoparticles under H_2 and CO_2 , *Small*, **2015**, 11, p. 3045.
- [5] Bonifacio C.S., Carencio S., Wu C.H., House S.D., Bluhm H., Yang J.C., Thermal stability of core-shell nanoparticles: a combined in situ study by XPS and TEM, *Chem. Mater.*, **2015**, 27, p. 6960.



Sophie Carencio

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

* Sorbonne Universités/UPMC Université Paris 6, Collège de France, UMR CNRS 7574, Chimie de la Matière Condensée de Paris, 4 place Jussieu, F-75252 Paris Cedex 05.
Courriel : sophie.carencio@upmc.fr

Utilisation de systèmes catalytiques nitrures pour la synthèse d'ammoniac à pression atmosphérique

Mélessandre Richard, Fabien Can, Daniel Duprez, Nicolas Bion, Andrew R. McFarlane et Justin S.J. Hargreaves

Résumé Le procédé Haber-Bosch pour la synthèse de l'ammoniac utilisant les catalyseurs à base de fer est extrêmement énergivore du fait des conditions de réaction et en particulier de la très forte pression nécessaire pour l'obtention d'une réactivité élevée. Les systèmes $\text{Co}_3\text{Mo}_3\text{N}$ sont une voie alternative pour une meilleure efficacité énergétique du procédé puisqu'ils ont montré une activité supérieure à celle des catalyseurs au fer dans des conditions réactionnelles moins sévères. Cet article présente l'étude de l'implication des atomes d'azote du réseau de ces nitrures dans le mécanisme de synthèse de NH_3 . L'utilisation de la technique d'échange isotopique $^{15}\text{N}_2/^{14}\text{N}_2$ a permis de démontrer la capacité des atomes de réseau à s'échanger avec le diazote atmosphérique, entrouvrant la porte vers un mécanisme de type Mars-van Krevelen.

Mots-clés Catalyse hétérogène, synthèse de l'ammoniac, nitrure de cobalt molybdène, échange isotopique.

Abstract Metal nitride catalysts for ammonia synthesis at ambient pressure

The Haber-Bosch process for ammonia synthesis employing promoted Fe-based catalyst operating at moderate temperature and high pressure is an extremely energy intensive process. Ammonia activities for $\text{Co}_3\text{Mo}_3\text{N}$ and related systems exceed those of conventionally applied iron catalysts making these materials an alternative which leads to the possibility of a reduction in the temperature and/or pressure of an industrially acceptable process. This article presents the participation of the lattice N itself in the pathway of the ammonia synthesis. The examination of $^{14}\text{N}/^{15}\text{N}$ isotopic exchange demonstrates that exchange pathways involving reaction of lattice nitrogen species occur. On this basis, the proposal can be made that NH_3 synthesis over this material involves the Mars-van Krevelen mechanism.

Keywords Heterogeneous catalysis, ammonia synthesis, cobalt molybdenum nitride, isotopic exchange.

Le développement du procédé Haber-Bosch lors du siècle dernier est l'une des avancées technologiques les plus importantes dans l'histoire de la catalyse hétérogène. Cette réaction entre N_2 et H_2 pour former NH_3 est aujourd'hui réalisée sur des catalyseurs à base de fer, abondant et économique, à températures modérées (400 °C) et à hautes pressions (100-200 bars) [1-2].

Malgré la maturité de cette technologie, la recherche et le développement de nouveaux catalyseurs plus actifs ou plus résistants permettant d'alléger les conditions de réaction restent des enjeux importants. En considérant le processus dans sa globalité, entre 1 et 2 % de la demande mondiale en énergie lui sont actuellement consacrés. Toute amélioration du procédé générant le premier composé chimique produit dans le monde, avec un volume d'environ 150 millions de tonnes par an, présente donc potentiellement un bénéfice énorme d'un point de vue économique et environnemental. Il n'est donc pas étonnant que plus de cent ans après la découverte de la synthèse catalytique de l'ammoniac, des articles scientifiques sur la recherche de nouveaux catalyseurs ou sur l'étude du mécanisme de réaction soient encore publiés.

Les catalyseurs industriels

Les travaux précurseurs de Fritz Haber ayant été effectués avec l'osmium et l'uranium, difficiles à obtenir et à traiter, la

tâche fut donnée à Alwin Mittasch de développer un catalyseur efficace, stable et économique. Ce dernier s'est alors tout naturellement tourné vers le fer, abondant, peu coûteux et connu pour favoriser la décomposition de NH_3 . Plus de 2 500 types de catalyseurs ont été testés avant de trouver une formulation optimale, Fe-4,75 % Al_2O_3 -2,3 % K_2O -0,28 % CaO -0,15 % SiO_2 (15 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$) [3], qui reste pratiquement inchangée jusqu'à aujourd'hui.

Dans la littérature, les catalyseurs à base de ruthénium ont été identifiés comme une alternative prometteuse. Un des systèmes spécialement mis en avant est celui du ruthénium (promu) déposé sur du carbone qui développe une activité entre 10 et 20 fois supérieure à celle du système au fer à des pressions pourtant inférieures. Même si le prix du ruthénium est assez élevé, ce catalyseur est aujourd'hui utilisé dans un procédé alternatif de synthèse de l'ammoniac dénommé KAAP (« Kellogg advanced ammonia process ») [4].

Les catalyseurs nitrures

Depuis le début des années 2000, les nitrures métalliques dits ternaires ont fait l'objet d'une attention particulière pour la synthèse de l'ammoniac à pression atmosphérique. Le tableau I, issu des travaux de Aika et Kojima [5], montre que les performances de $\text{Co}_3\text{Mo}_3\text{N}$ sont supérieures à celles du catalyseur conventionnel, particulièrement lorsqu'une

Tableau I - Activités et surfaces spécifiques des différents catalyseurs pour la synthèse de l'ammoniac (400 °C, 1 bar) [5].

Catalyseurs	Vitesse de synthèse de NH ₃ (μmol h ⁻¹ g ⁻¹)	Surface spécifique (m ² g ⁻¹)	Activité spécifique (μmol h ⁻¹ m ⁻²)
Fe-K ₂ O-Al ₂ O ₃	330	14	24
Co ₃ Mo ₃ N	652	21	31
Co ₃ Mo ₃ N-2 % Cs	986	16	62
Co ₃ Mo ₃ N-10 % Cs	586	10	59

quantité optimale de promoteur Cs⁺ est ajoutée (≈ 2 %_{mol}). Au-delà de ce pourcentage, l'ajout de Cs peut entraîner les effets négatifs de diminution de la surface spécifique ou de décomposition des phases actives.

Cette activité exceptionnelle de Co₃Mo₃N a été expliquée par J.K. Norskov *et coll.* en relation avec l'énergie de liaison de N₂ [6]. La courbe en volcan de la *figure 1* présente l'activité en synthèse de l'ammoniac de différents catalyseurs en fonction de l'énergie d'adsorption de N₂ (ΔE normalisée par rapport à la valeur de ΔE(Ru)). L'explication de Norskov a donc été de montrer que la combinaison de deux métaux – Co avec une faible énergie d'adsorption de N₂ et Mo avec une énergie d'adsorption de N₂ beaucoup plus forte – permettait d'obtenir un compromis entre deux propriétés opposées afin d'avoir la meilleure activité : une faible barrière d'activation de la liaison N-N et un faible taux de recouvrement de surface en atomes d'azote au cours de la réaction.

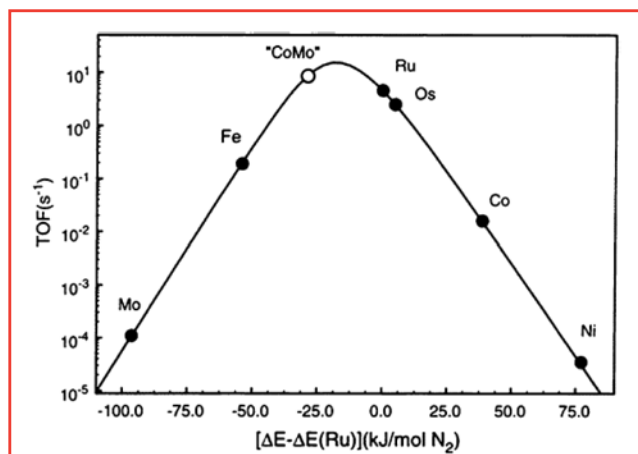


Figure 1 - Activité en synthèse de l'ammoniac (TOF : « turnover frequency ») pour différents catalyseurs métalliques en fonction de l'énergie d'adsorption de N₂ (conditions : 400 °C, 50 bar, H₂N₂ + 5 % NH₃). Reproduit avec autorisation de [6]. © 2001 American Chemical Society.

Afin d'obtenir une combinaison entre les propriétés des deux métaux à la surface, ceux-ci doivent être à proximité l'un de l'autre. C'est le cas pour la surface (111) de Co₃Mo₃N qui présente à la fois des sites Co et Mo. En revanche, Norskov n'admet pas que l'azote de réseau puisse participer à la réaction et suppose que le rôle de ces atomes est seulement d'assurer l'ordre de la structure. Pourtant des études tendent à démontrer la réactivité des atomes d'azote de réseau dans les catalyseurs nitrures.

Un réservoir d'azote

En 1967, une étude menée sur le nitrure d'uranium suppose un processus dynamique où l'azote adsorbé ne serait

pas immédiatement hydrogéné mais où l'azote du catalyseur faiblement lié pourrait migrer vers la surface pour participer à la formation de l'ammoniac [7]. Ce type de réaction s'apparente au mécanisme Mars-van Krevelen (MvK) défini pour des réactions d'oxydation catalytique sur les oxydes où le substrat est directement oxydé à partir de l'oxygène de réseau du matériau, créant ainsi des lacunes anioniques qui

sont ensuite régénérées par l'oxygène présent en phase gaz.

Malgré d'anciens travaux réfutant l'hypothèse d'un mécanisme MvK pour la synthèse de l'ammoniac, depuis une dizaine d'années, les études innovantes du groupe de J.S.J. Hargreaves appuient l'idée d'une forte mobilité de l'azote dans le système Co₃Mo₃N [8].

Un mécanisme MvK appliqué à la synthèse de l'ammoniac sur les matériaux nitrures pourrait être représenté par le schéma de la *figure 2* qui décrit les deux étapes suivantes : (i) l'hydrogénation des atomes d'azote de réseau pour produire NH₃ ;

(ii) le comblement des lacunes créées lors de la première étape à l'aide de N_{2(g)}.

Hargreaves *et coll.* ont commencé à analyser la réactivité de l'azote dans les nitrures métalliques utilisés dans la synthèse de l'ammoniac vers la fin des années 2000. Parmi ceux-ci, Co₃Mo₃N a fait l'objet d'une attention particulière.

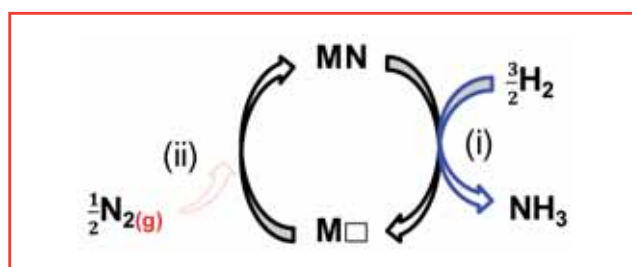


Figure 2 - Schéma du mécanisme MvK appliqué à la synthèse de NH₃ sur les nitrures (M : métal ; □ : lacune en azote).

Leur première approche pour étudier la réactivité de l'azote dans Co₃Mo₃N a été de comparer l'activité en synthèse de l'ammoniac sous différents mélanges réactifs : H₂/N₂ ou H₂/Ar (rapport volumique 3/1), tout d'abord à 400 °C, température habituelle de synthèse, puis en augmentant la température jusqu'à 700 °C. La production de NH₃ a été suivie en utilisant une procédure optimisée consistant à mesurer la diminution de la conductivité dans une solution standard de H₂SO₄ à 0,00108 mol L⁻¹. Dans le cas du mélange N₂/H₂, les chercheurs montrent que la vitesse d'équilibre de synthèse en NH₃ est atteinte : 158 μmol h⁻¹ g⁻¹ à 400 °C. En revanche, pour le mélange Ar/H₂ une faible quantité de NH₃ est produite, mais avec une conductivité qui diminue relativement rapidement. Cette production d'ammoniac sous mélange Ar/H₂ a été mise en corrélation avec la consommation d'espèces N du catalyseur Co₃Mo₃N. Les auteurs ont suggéré que la formation de NH₃ pouvait également provenir à faible température (400 °C) de l'hydrogénation des espèces résiduelles NH_x générées lors de l'ammonolyse ou lors du prétraitement sous N₂/H₂. Cependant, la perte d'atomes N de réseau a aussi été mise en évidence lors des analyses élémentaires C.H.N. après réaction à 700 °C (*tableau II*). En effet, la teneur en azote pour le catalyseur ayant réagi avec le mélange N₂/H₂ est proche de la stœchiométrie de Co₃Mo₃N,

Tableau II - Teneur en azote (analyse élémentaire) et paramètre de maille (cubique, DRX) pour les catalyseurs $\text{Co}_3\text{Mo}_3\text{N}$ après réaction de synthèse de NH_3 et régénération à 700 °C [8].

Phases	Mélange réactionnel	Température (°C)	Teneur N (% _{mass})	Paramètre de maille (Å)
331	N_2/H_2	400-700	2,7(3)	11,016(2)
661	Ar/H_2	400-700	1,5(3)	10,879(1)
331 Après retraitement	N_2/H_2	700	2,8(3)	11,025(4)

idéalement égale à 2,93 %. Au contraire, pour Ar/H_2 les auteurs notent une diminution considérable de la teneur en azote (1,53 %) qui correspond à la perte d'environ la moitié (46 %) des atomes présents dans $\text{Co}_3\text{Mo}_3\text{N}$ (phase 331) pour former une nouvelle phase $\text{Co}_6\text{Mo}_6\text{N}$ (phase 661). Néanmoins, une faible proportion de ces atomes « perdus » (19 %) sert à former NH_3 puisque la formation de N_2 à 700 °C est thermodynamiquement favorable.

Hargreaves *et coll.* ont également observé cette perte d'azote de réseau par analyses DRX avec un déplacement des pics de diffraction vers des plus hauts angles 2θ . Comme indiqué dans le *tableau II*, ce décalage implique une réduction du paramètre de la maille cubique, qui passe de 11,016 Å pour la phase 331 à 10,879 Å pour la phase 661. De plus, les données d'analyse élémentaire et de DRX ont montré qu'un retraitement sous N_2/H_2 à 700 °C de la phase 661 permet de régénérer le matériau qui retrouve des valeurs de teneur en azote (2,83 %) et de paramètre de maille (11,025 Å) cohérentes avec la phase 331 (*tableau II*).

Cette transformation topotactique est complètement réversible avec un réapprovisionnement en atomes d'azote de la phase 661 relativement rapide et facile sous un flux N_2/H_2 (20 min à 700 °C). L'utilisation de l'azote seul est également possible pour régénérer le composé $\text{Co}_3\text{Mo}_3\text{N}$. Cependant, cette méthode nécessite des températures plus élevées et/ou un temps de régénération plus important [9]. L'évolution cyclée du nitrure de cobalt molybdène est résumée sur la *figure 3*.

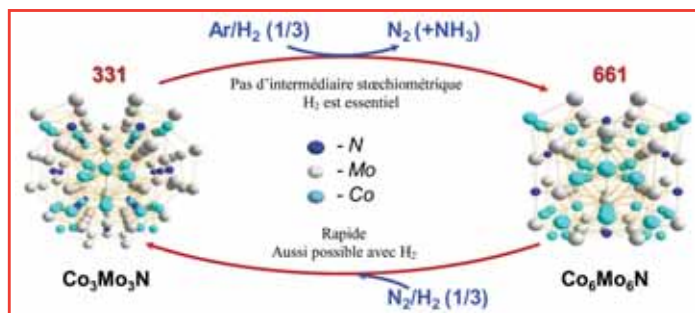


Figure 3 - Représentation schématique de la transformation cyclée du système $\text{Co}_3\text{Mo}_3\text{N}$ - $\text{Co}_6\text{Mo}_6\text{N}$.

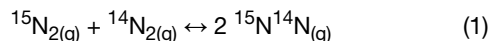
Ainsi le nitrure de cobalt molybdène $\text{Co}_3\text{Mo}_3\text{N}$ pourrait être vu comme un réservoir d'atomes d'azote actifs qui seraient cycliquement libérés puis réincorporés, ce qui ferait de ce matériau un bon support de stockage de l'azote pour les réactions de catalyse hétérogène selon le mécanisme MvK.

L'échange isotopique $^{14}\text{N}/^{15}\text{N}$

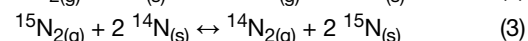
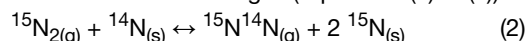
Dans le but de caractériser la réactivité de l'azote au sein de ces catalyseurs innovants, l'échange isotopique $^{14}\text{N}/^{15}\text{N}$ a été utilisé.

Par analogie avec l'échange isotopique de l'oxygène [10], deux types d'expériences peuvent être décrites pour l'échange isotopique de l'azote :

- La réaction d'échange homolytique (ou homoéchange) réalisée en présence d'un mélange équimolaire de $^{15}\text{N}_2$ et $^{14}\text{N}_2$ suit l'équation (1). L'homoéchange correspond à un équilibrage des deux molécules à la surface du catalyseur. Ce type d'expérience donne des informations utiles sur les processus d'activation de l'azote sur la surface du solide.



- La réaction d'échange hétérolytique (ou hétéroéchange) s'effectue entre les atomes ^{15}N , introduits initialement en phase gaz sous forme $^{15}\text{N}_2$, et les atomes ^{14}N du réseau du solide. On distingue l'hétéroéchange simple impliquant la substitution d'un seul atome du solide selon l'équation (2) et l'hétéroéchange multiple durant lequel deux atomes de réseau sont simultanément échangés (équations (2) et (3)) :



Les expériences d'échange ont été réalisées sur le catalyseur $\text{Co}_3\text{Mo}_3\text{N}$ synthétisé par l'équipe du Prof. Hargreaves [11]. Le montage réactionnel utilisé pour réaliser les expériences est schématisé en *annexe*. Le catalyseur est placé dans un réacteur en U situé dans un circuit fermé recirculant connecté d'un côté à un spectromètre de masse assurant l'analyse continue de la phase gazeuse au cours du temps et de l'autre côté à une pompe à vide primaire (10^{-3} - 10^{-5} mbar) ou secondaire (10^{-6} - 10^{-9} mbar). Les intensités des masses m/z de $^{15}\text{N}_2$, $^{15}\text{N}^{14}\text{N}$ et $^{14}\text{N}_2$ sont enregistrées toutes les trois secondes pendant la durée de l'expérience. Les courbes correspondantes permettent de calculer plusieurs paramètres comme la fraction atomique de ^{15}N dans la phase gaz (α_g^t), la vitesse d'échange (V_e^t) et le nombre d'atomes échangés (N_e^t) ou échangeables (N_s).

La réaction d'homoéchange pur n'est pas observée sur la phase $\text{Co}_3\text{Mo}_3\text{N}$ (331), indiquant ainsi la difficulté du composé à dissocier la molécule de N_2 sur sa surface à 450 °C. À l'inverse, le processus d'hétéroéchange, illustré par la *figure 4*, a été mis en évidence à partir de cette température, montrant une forte mobilité des atomes N de réseau dans le catalyseur $\text{Co}_3\text{Mo}_3\text{N}$. La distribution isotopique en N_2 au cours de cette réaction, représentée sur la *figure 4*, montre la

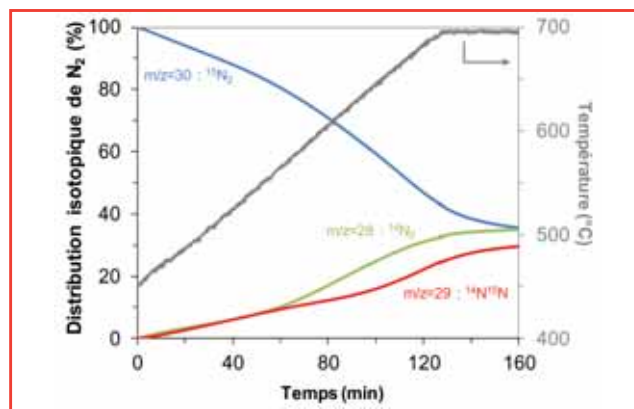


Figure 4 - Évolution des distributions isotopiques de N_2 lors de la réaction d'hétéroéchange en température programmée entre 450 et 700 °C sur $\text{Co}_3\text{Mo}_3\text{N}$.

formation simultanée des deux isotopes $^{14}\text{N}^{15}\text{N}$ et $^{14}\text{N}_2$ dès 450 °C. À partir d'environ 550 °C, la production de $^{14}\text{N}_2$ devient alors prédominante en phase gaz. Ces observations supposent la mise en place d'un mécanisme d'hétéro-échange multiple avec la participation simultanée de deux atomes d'azote de réseau dès le début de la réaction à 450 °C, confirmant ainsi leur importante mobilité.

L'activité en échange isotopique ainsi qu'en synthèse de l'ammoniac peut fortement varier sur un même nitrure ternaire en fonction de la nature du gaz utilisé pour prétraiter le matériau. L'expérience d'hétéroéchange a ainsi été réalisée après avoir traité à 700 °C la phase $\text{Co}_3\text{Mo}_3\text{N}$ soit sous flux de Ar (30 min), soit sous flux de N_2 (30 min), ou soit sous flux successifs de Ar (30 min) et N_2 (30 min). À partir des différentes expériences réalisées, une quantification du nombre d'atomes d'azote échangés en fonction des conditions de prétraitement appliquées sur $\text{Co}_3\text{Mo}_3\text{N}$ a pu être effectuée et est présentée dans le *tableau* situé en *annexe**. Après 40 minutes de réaction, le nombre d'atomes d'azote échangés (N_e) représente 28 % d'atomes de la phase 331 lorsqu'une purge sous N_2 est utilisée alors qu'il n'est seulement que de 6 % après une purge sous Ar. La valeur obtenue suite à la succession des deux purges sous Ar et N_2 (24 %) est très proche de celle avec un simple traitement sous N_2 .

Ces expériences montrent que l'état de surface du catalyseur semble être une propriété primordiale pour l'activation et la dissociation de la molécule de N_2 , étape limitante à la fois dans la réaction d'échange isotopique et dans la synthèse de l'ammoniac, et par conséquent pour la réactivité des atomes de réseau du catalyseur.

Conclusion

Malgré la maturité du procédé Haber-Bosch, cette étude montre que le développement de nouveaux catalyseurs est toujours d'actualité pour tenter de diminuer l'impact énergétique et économique de la synthèse de l'ammoniac. Depuis une quinzaine d'années, les matériaux nitrures font l'objet d'une attention particulière du fait de leurs performances élevées pour catalyser la réaction de synthèse de l'ammoniac à pression atmosphérique. De plus, la possible réactivité des atomes d'azote de réseau de ces composés a récemment été mise en évidence dans les travaux de Hargreaves *et coll.* sur la réduction de $\text{Co}_3\text{Mo}_3\text{N}$ en une phase $\text{Co}_6\text{Mo}_6\text{N}$ sous Ar/ H_2 . Ces nouvelles données ont éveillé la curiosité des chercheurs sur le potentiel de cette famille de matériau à jouer le rôle de réactifs par un transfert d'azote de leur réseau vers la phase gaz. Dans le but de caractériser la réactivité de l'azote au sein de ces catalyseurs innovants, l'échange isotopique $^{14}\text{N}/^{15}\text{N}$ a été utilisé.

Les expériences d'hétéroéchange ont montré que l'azote de réseau présent au sein des nitrures était échangeable. L'activité en échange isotopique ainsi qu'en synthèse de l'ammoniac peut fortement varier sur un même nitrure ternaire en fonction de la nature du gaz de prétraitement ou de la méthode de préparation utilisée. Ce phénomène d'échange, qui renforce la possibilité qu'un mécanisme de type Mars van Krevelen puisse intervenir lors de la réaction de synthèse

de l'ammoniac, a été retrouvé sur d'autres compositions de catalyseur nitrure [12].

Références

- * Les annexes sont téléchargeables librement sur lactualitechimique.org, page liée à cet article.
- [1] www.societechimiquedefrance.fr/extras/Donnees/acc.htm (Vignes J.-L., Données industrielles : ammoniac, Société Chimique de France)
 - [2] Schlögl R., Catalytic synthesis of ammonia: a "never-ending story"? *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**, 42, p. 2004.
 - [3] Nielsen A., Ammonia synthesis: exploratory and applied research, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **1981**, 23, p. 17.
 - [4] Bielawa H., Hinrichsen O., Birkner A., Mulher M., The ammonia-synthesis catalyst of the next generation: barium-promoted oxide-supported ruthenium, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, 40, p. 1061.
 - [5] Kojima R., Aika K.-I., Cobalt molybdenum bimetallic nitride catalysts for ammonia synthesis: Part 1. Preparation and characterization, *Appl. Catal. A: Gen.*, **2001**, 215, p. 149.
 - [6] Jacobsen C.J.H., Dahl S., Clausen B.S., Bahn S., Logadottir A., Nørskov J.K., Catalyst design by interpolation in the periodic table: bimetallic ammonia synthesis catalysts, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, p. 8404.
 - [7] Segal N., Sebba F., Ammonia synthesis catalysed by uranium nitride. I. The reaction mechanism, *J. Catal.*, **1967**, 8, p. 105.
 - [8] McKay D., Gregory D.H., Hargreaves J.S.J., Hunter S.M., Sun X., Towards nitrogen transfer catalysis: reactive lattice nitrogen in cobalt molybdenum nitride, *Chem. Commun.*, **2007**, p. 3051.
 - [9] Gregory D.H., Hargreaves J.S.J., Hunter S.M., On the regeneration of $\text{Co}_3\text{Mo}_3\text{N}$ from $\text{Co}_6\text{Mo}_6\text{N}$ with N_2 , *Catal. Lett.*, **2011**, 141, p. 22.
 - [10] Duprez D., *Isotopes in catalysis, Catalytic science series 4*, Imperial College Press, **2006**, p. 133181.
 - [11] Hunter S.M., Gregory D.H., Hargreaves J.S.J., Richard M., Duprez D., Bion N., A study of $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ isotopic exchange over cobalt molybdenum nitrides, *ACS Catalysis*, **2013**, 3, p. 1719.
 - [12] Bion N., Can F., Cook J., Hargreaves J.S.J., Hector A.L., Levason W., McFarlane A.R., Richard M., Sardar K., The role of preparation route upon the ambient pressure ammonia synthesis activity of $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$, *Appl. Catal. A: Gen.*, **2015**, 504, p. 44.



M. Richard



F. Can



D. Duprez



N. Bion



A.R. McFarlane



J.S.J. Hargreaves

Méllissandre Richard est attachée temporaire de l'enseignement et de la recherche (ATER), **Fabien Can**, maître de conférences, **Daniel Duprez**, directeur de recherche émérite CNRS, et **Nicolas Bion** (auteur correspondant), chargé de

recherche CNRS, à l'Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers (IC2MP), Université de Poitiers*.

Andrew R. McFarlane est stagiaire post-doctoral et **Justin S.J. Hargreaves**, Senior Lecturer, à la School of Chemistry de l'Université de Glasgow**.

* Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers (IC2MP), Université de Poitiers, CNRS UMR 7285, 4 rue Michel Brunet, TSA 51106, F-86073 Poitiers Cedex 9.

Courriel : nicolas.bion@univ-poitiers.fr

** WestCHEM, School of Chemistry, Joseph Black Building, University of Glasgow, Glasgow G12 8QQ (Royaume-Uni).

Le plutonium, combustible pour l'énergie nucléaire du futur

Robert Guillaumont, Bernard Boullis, Christophe Poinssot et Philippe Moisy

Résumé

Le combustible nucléaire déchargé des réacteurs actuels à neutrons thermiques contient de la matière fissile : le plutonium qui est formé dans le combustible et l'uranium qui n'a pas été consommé. Si elle est séparée, elle peut être utilisée. Ainsi la France recycle, mais une seule fois, le plutonium du combustible usé de son parc. Cela réduit mais ne supprime pas le besoin d'uranium naturel. Le multirecyclage du plutonium et de l'uranium n'est possible que dans des réacteurs à neutrons rapides (RNR). Un parc de RNR peut ainsi s'autoalimenter en combustible nucléaire sans apport d'uranium naturel. Le passage d'un parc à un autre est un grand défi au cœur duquel est la chimie. Il faudra en effet porter les performances du retraitement du combustible usé bien au-delà de ce qu'elles sont aujourd'hui. Cet article discute pourquoi le plutonium pourrait être la source de matière fissile de l'avenir de l'électronucléaire et les principaux problèmes de chimie à surmonter pour y parvenir.

Mots-clés

Uranium, plutonium, combustible nucléaire, réacteurs nucléaires, combustible nucléaire usé, retraitement.

Abstract

Plutonium, fuel for future nuclear energy

Nuclear spent fuel, unloaded from nuclear reactors fed with uranium, contains uranium and plutonium, which can be recycled as fissile material, if the spent fuel is reprocessed. Today few countries, as France does, operate a closed fuel cycle and recycle once their plutonium. Multirecycling of plutonium and uranium is possible using fast neutron reactors (FNR). If so the supply of nuclear fuel can become independent of uranium resource. The challenge is to master a new fuel cycle to reprocess FNR spent fuel and to make again fresh fuel as long it is necessary. Chemistry is at the heart of this challenge both to trigger FNR and to secure their self-feeding. This paper shows why plutonium could be the fuel for the future of nuclear energy and discusses the main chemical problems to overcome.

Keywords

Uranium, plutonium, nuclear fuel, nuclear reactors, nuclear spent fuel, reprocessing.

Cet article doit se lire avec son annexe qui contient explications et données quantitatives (téléchargement libre sur le site).*

L'énergie électrique produite en 2014 par 390 des 438 réacteurs nucléaires connectés aux réseaux (48 réacteurs japonais sont encore à l'arrêt) a été de 2 410 TWh. Ces réacteurs sont à quelques unités près à neutrons thermiques (RNT*). Pour les alimenter en combustible, il a fallu quelques 60 000 tonnes d'uranium naturel (U_{nat}). Ce sont les productions respectives de chacun des 31 pays qui ont recours à cette énergie qui sont significatives de l'utilisation du combustible nucléaire, plutôt que les traditionnels pourcentages du nucléaire dans les mix énergétiques : 800 TWh pour les États-Unis, 400 pour la France et 200 ou moins pour tous les autres. Depuis 1950, les réacteurs nucléaires ont produit 70 000 TWh d'énergie électrique [1].

Aujourd'hui, la majorité des RNT sont alimentés avec un combustible d'oxyde d'uranium, UO_2 , enrichi en ^{235}U (combustible UOX^*). Seuls une trentaine de réacteurs RNT sont alimentés, en partie, avec du combustible MOX^* , oxyde mixte $U_{1-x}Pu_xO_2$ ($x < 0,1$) fabriqué à partir d'uranium appauvri, U_{app} , et de plutonium. U_{app} est l'uranium de rejet de l'enrichissement de U_{nat} . Les quantités de U_{nat} sur la planète sont importantes mais dispersées. C'est le prix de l'extraction de U_{nat} à partir de ses minerais plus ou moins concentrés en uranium qui fixe les « réserves économiquement accessibles » en uranium. De ce point de vue, ces réserves ne sont pas illimitées [2].

Nul ne sait vraiment pendant combien de temps et dans quelle mesure les pays nucléaires, ou non encore nucléaires, feront appel à l'énergie nucléaire et sur quels critères ils choisiront cette énergie. Une forte croissance se dessine en Asie et en Russie pour les prochaines décennies [1]. Une croissance modérée de l'énergie nucléaire fondée sur l'utilisation massive de l'uranium peut probablement continuer jusqu'à la fin du siècle. L'extraction, la purification et l'enrichissement de l'uranium sont des opérations industrielles maîtrisées. La gestion des déchets radioactifs miniers et des déchets à « vie courte » résultant de l'exploitation des réacteurs et des usines du cycle du combustible est assurée. La gestion du combustible usé en tant que déchet à vie longue (cycle du combustible ouvert) ou des déchets à vie longue issus du retraitement du combustible usé (cycle du combustible fermé) est orientée, après entreposage, vers leur stockage géologique en profondeur. Trois pays (Finlande, Suède, France) devraient ouvrir prochainement un tel stockage. Pour autant, avantages et inconvénients de l'énergie nucléaire restent, plus que pour toute énergie, des sujets de discussions (environnementales, économiques, politiques).

Le stade auquel est parvenu le développement du nucléaire civil permet d'envisager la production d'énergie nucléaire fondée non sur la seule valorisation de ^{235}U , qui est peu abondant (0,7 %), mais sur l'utilisation conjointe

Glossaire

Ce glossaire liste les abréviations rencontrées dans le texte et définit les termes suivis par un astérisque*.

Actinides : radioéléments de $Z > 88$.

AM : actinides mineurs, présents dans le combustible usé en faible quantité par rapport au plutonium et à l'uranium.

CU : combustible usé ; combustible retiré d'un réacteur nucléaire pour des raisons de sûreté et de pilotage. On parle de CU UOX RNT, CU MOX RNT et CU MOX RNR selon que le combustible usé (UOX ou MOX) provient d'un réacteur à neutrons thermiques (RNT) ou d'un réacteur à neutrons rapides (RNR).

MOX : nom donné au combustible à base d'oxyde mixte d'uranium et de plutonium, en proportion variable.

PF : produits de fission ; isotopes radioactifs de plus de trente éléments du tableau périodique.

Radioélément : élément dont tous les isotopes sont radioactifs.

Radionucléide : isotope radioactif.

Radiotoxicité : littéralement toxicité liée aux rayonnements émis par un radionucléide incorporé, exprimée en dose efficace engagée par becquerel (Sv/Bq). Cette dose mesure un risque stochastique (cancer).

RNR : réacteur à neutrons rapides.

RNT : réacteur à neutrons thermiques. L'énergie des neutrons rapides de fission (MeV) est ramenée à l'énergie d'agitation thermique (fraction d'eV) par un modérateur.

TC : taux de combustion ; il mesure l'énergie dégagée dans un combustible nucléaire par la fission sans préciser l'isotope fissile. L'unité utilisée est le GWj/t (1 GWj/t = 24 GWh).

U_{app} : uranium appauvri.

U_{nat} : uranium naturel.

UOX : nom donné au combustible à base d'oxyde d'uranium.

du plutonium et de l'uranium déjà extrait, qui assurerait des ressources en matière fissile quasi illimitées et qui faciliterait la gestion des déchets à vie longue. Cela limiterait aussi le stock de plutonium accumulé dans le combustible usé, qui croît au fil des ans. Pour cela, il faut changer le combustible UOX ou MOX actuel et utiliser des réacteurs à neutrons rapides (RNR) alimentés avec un MOX plus riche en plutonium que celui des RNT [3]. Seules quelques unités de RNR fonctionnent aujourd'hui dans le monde.

Ces changements demanderont de profondes modifications du nucléaire civil [4]. Afin de s'y préparer, des recherches sont en cours, notamment en France pour la mise au point de RNR de nouvelle génération (RNR Gen IV) [5]. La R & D est multidisciplinaire, néanmoins elle concerne pour une bonne part la chimie car la mise en œuvre de RNR massivement alimentés avec du plutonium demande impérativement de recycler le combustible nucléaire. Ainsi la chimie associée au nucléaire a-t-elle de nouveaux défis à relever.

Cet article se réfère souvent au cas de la France qui met déjà en œuvre un cycle du combustible fermé en retraitant le combustible déchargé de ses centrales nucléaires. Il fait suite aux dossiers sur l'énergie nucléaire publiés en 2010 dans *L'Actualité Chimique* (numéros 345 et 346 sur le cycle du combustible nucléaire et les déchets nucléaires, en téléchargement libre sur www.lactualitechimique.org).

Le combustible nucléaire UOX et MOX : l'association de l'uranium et du plutonium

Tout réacteur nucléaire est une combinaison de composants et d'équipements qui permet, selon la façon dont on

veut extraire l'énergie nucléaire de fission du combustible, de contrôler l'équilibre des neutrons : autant de neutrons disparus que de neutrons produits, et cela à chaque instant quelle que soit la puissance du réacteur, dans des limites définies de l'état du combustible.

Dans un RNT de type REP (réacteur à eau pressurisée) ou REB (réacteur à eau bouillante) les composants sont réduits au combustible et à l'eau [6]. La fission des noyaux lourds est entretenue par un flux constant de neutrons d'énergie thermique. Les pastilles de combustible sont enfermées dans une gaine en zircaloy étanche (crayons, qui sont réunis en assemblages). Les assemblages de combustible sont les objets manipulables permettant d'alimenter les réacteurs en combustible. Ils baignent dans l'eau, qui est à la fois le modérateur de l'énergie des neutrons rapides de fission et le caloporteur. Quel que soit l'isotope qui fissionne, selon sa spécificité, chaque fission libère environ 200 MeV et donne des produits de fission (PF*), dont 80 % sont radioactifs par émission bêta moins (β^-) et quelques-uns émetteurs de neutrons retardés, ce qui permet de piloter le réacteur. Les neutrons produisent de plus de très nombreuses réactions nucléaires. L'une d'elle est particulièrement importante car elle initie la production du plutonium dans le combustible : c'est la réaction de capture d'un neutron (n, γ) sur l'isotope majoritaire du combustible ^{238}U . Elle donne ^{239}U qui se désintègre en ^{239}Np , lequel se désintègre ensuite par β^- en ^{239}Pu . Ce processus ($n, 2\beta^-$) demande quelques jours. Par des processus analogues, ^{239}Pu donne lui-même d'autres isotopes de Pu et des radioéléments* plus lourds : Am et Cm (figure 1) [7]. Très rapidement dans le combustible UOX neuf, la fission de ^{235}U et ^{238}U est accompagnée de la fission d'isotopes de Pu (^{239}Pu pour commencer, puis ^{241}Pu). Les radionucléides* ^{237}Np , ^{241}Am et ^{243}Am , ^{242}Cm , ^{244}Cm et ^{245}Cm présents dans le combustible constituent les actinides* mineurs (AM*). La figure 1 est la clé pour comprendre tous les problèmes qui sont liés à l'utilisation du plutonium comme matière fissile dans les réacteurs, mais aussi les problèmes de gestion des déchets nucléaires.

Dans le combustible MOX où du plutonium est présent dès le départ, la contribution de ce dernier au dégagement d'énergie est immédiate. Certains produits de fission (PF) capturent aussi les neutrons ; ce sont des poisons neutroniques. Tous ces processus nucléaires provoquent une profonde transformation chimique du combustible et augmentent considérablement sa radioactivité qui atteint quelques Ci/cm³ (1 Ci = 37 GBq). Lorsque l'accumulation des PF est trop importante et que le zircaloy des gaines de combustible a atteint une dose limite d'irradiation, mesurée en déplacement d'atome par atome (dpa), il faut renouveler le combustible. Cette opération a lieu périodiquement pour le combustible qui est resté trois à quatre ans dans le réacteur. Les assemblages déchargés du réacteur contiennent ce que l'on appelle du combustible usé (CU*), usé pour l'usage auquel il était destiné.

L'originalité du combustible nucléaire est qu'il ne disparaît pas, contrairement aux autres combustibles. Le CU déchargé des réacteurs contient des PF, mais aussi quasiment tout l'uranium du départ, certes moins riche en ^{235}U et, ce qui est intéressant du point de vue énergie, du Pu fissile. Les quantités dépendent du taux de combustion du combustible (TC*) et de la nature du combustible, sauf pour ce qui concerne les PF [8]. Le CU des réacteurs électronucléaires est donc le « minerai artificiel » du Pu civil (la composition isotopique du Pu du CU des réacteurs électronucléaires le distingue du Pu de qualité « militaire »).

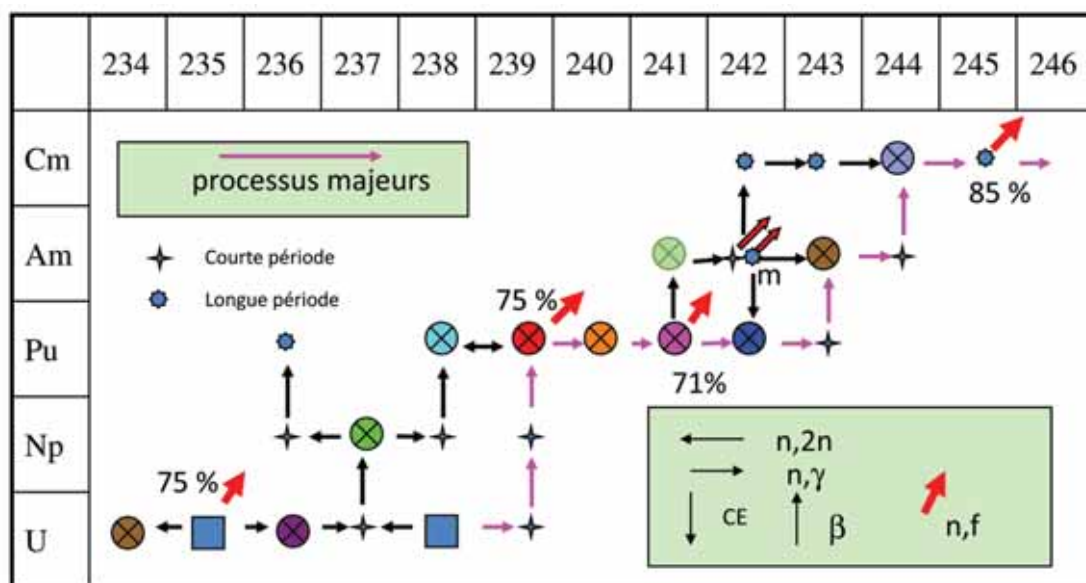


Figure 1 - **Principales réactions d'accumulation des actinides dans un combustible nucléaire UOX.** Les processus indiqués sont : la réaction nucléaire ($n,2n$), la capture radiative (n,γ), la capture électronique (CE), l'émission bêta moins (β^-), la fission (n,f) avec les pourcentages. Les émissions alpha qui contribuent à la production d'isotopes d'actinides ne sont pas indiquées. Il s'agit essentiellement de celles de ^{238}Pu (87 ans) donnant ^{234}U , de ^{242}Cm (163 jours) donnant ^{238}Pu , et de ^{244}Cm (18 ans) donnant ^{240}Pu (^{242}Am existe sous forme stable et métastable notée m, toutes deux fissiles). Les périodes des isotopes d'actinides émetteurs β^- sont courtes sauf pour ^{241}Pu (14 ans). Symboles carrés : isotopes naturels (U). Symboles ronds : isotopes artificiels d'actinides en quantités cumulables. Adapté de [7] et [8] – voir ces références pour les quantités formées en fonction du taux de combustion.

Ainsi en France, pour préparer du MOX destiné aux RNT, on re traite le CU UOX (voir figure A en annexe*).

Comment valoriser au maximum le plutonium

L'énergie qui a été produite dans le combustible utilisé (CU) par la fission d'uranium et de plutonium dépend de son taux de combustion (TC, mesuré en GWj/t). Quelques valeurs possibles pour différents combustibles sont données en annexe*. Elles montrent d'une part l'importance de la fission et de l'isotopie du plutonium dans la production de l'énergie nucléaire, même lorsqu'on utilise au départ simplement de l'uranium, et d'autre part le rôle de ^{238}U comme isotope fertile.

Le plutonium du CU UOX peut être recyclé en RNT en utilisant du combustible MOX. L'extraction du Pu du CU et sa fabrication sont des opérations industrielles complètement maîtrisées, notamment en France. Le maximum d'énergie que l'on peut tirer du combustible MOX est de l'ordre de 60 GWj/t. On ne peut augmenter la teneur en Pu dans U_{app} au-delà d'environ 10 %, ni charger un réacteur en combustible MOX au-delà d'une certaine limite (30 % pour les RNT actuels) pour des raisons de pilotage du réacteur. En effet, ^{239}Pu émet trois et quatre fois moins de neutrons retardés que ^{235}U ou ^{238}U , et de ce fait, le pilotage du réacteur, qui dépend en premier lieu de ce facteur, est plus délicat pour un RNT moxé que pour un RNT non moxé. La composition isotopique du Pu du CU MOX RNT ne permet pas un nouveau recyclage, tel quel, dans les RNT ; sa teneur en ^{239}Pu est trop faible pour maintenir l'équilibre neutronique. Il faudrait utiliser de l'uranium légèrement enrichi pour compenser le

manque de réactivité. Un tel recyclage pose divers autres problèmes et n'est pas pratiqué. Ce plutonium est conservé dans le CU MOX RNT.

Comme tous leurs isotopes sont fissiles par les neutrons rapides avec des rendements acceptables, le plutonium et l'uranium de toute origine peuvent être recyclés en RNR [3]. Les composants d'un RNR sont le combustible (U_{app} à 20 % en Pu) et le caloporteur, généralement du sodium liquide qui ne ralentit pas les neutrons. La gaine des crayons de combustible en inox peut supporter de très fortes irradiations (150, voire 200 dpa contre 10 à 30 pour le zircaloy). La réactivité diminue moins vite que dans un RNT (pour de multiples raisons) et on peut ainsi laisser le combustible plus longtemps en réacteur (7-8 ans contre 3-4 ans), et donc fissionner plus de matière fissile que dans un RNT. Autant de raisons qui permettent d'espérer extraire jusqu'à 200 GWj/t du combustible (voir annexe*). L'énergie que l'on peut tirer de l'uranium naturel en passant d'un RNT à un RNR est donc considérable. Le CU MOX RNR porté à des taux de combustion plus élevés est plus radioactif que le CU RNT en raison de la quantité de produits de fission qu'il contient, mais sa teneur en Am et Cm est bien moindre que celle du CU MOX RNT car la fission du plutonium est prépondérante sur la capture neutronique.

Un RNR peut être configuré pour produire autant, plus, ou moins de Pu qu'il en consommera. L'immense avantage est qu'il peut être alimenté avec le plutonium et l'uranium de son combustible. Ainsi les RNR peuvent s'autoalimenter en recyclant leur propre CU. Une filière de RNR peut ainsi, en principe, se perpétuer par autoalimentation et autogénération (voir figure B en annexe*) moyennant un faible apport de U_{app} [5]. En plus de la production d'énergie, les RNR peuvent

transmuter les actinides et aider à la gestion des déchets nucléaires [9]. Enfin, l'objectif des futurs RNR Gen IV est qu'ils soient aussi sûrs que les RNT actuels de génération III.

Chimie et recyclage du plutonium et de l'uranium

Pour aller vers un parc de RNR qui recyclerait son propre combustible, il faut donc maîtriser l'extraction de Pu et U de tous les CU et fabriquer de nouveaux combustibles MOX à partir du Pu obtenu et de U_{app} ou U_{ret} . Avant d'arriver au retraitement du CU MOX RNR dans un parc à l'équilibre, nécessaire pour son autoalimentation, il faut retraiter le CU MOX RNT pour avoir suffisamment de Pu pour lancer et entretenir les premiers RNR [10].

Depuis les années 1940, le retraitement industriel du CU UOX RNT est effectué selon le procédé Purex (voir *annexe*). En France, il est mis en œuvre dans l'usine Areva de La Hague. Son principe est simple et sa mise en œuvre compliquée par l'intense radioactivité et la complexité de la chimie des éléments chimiques contenus dans le CU. Les opérations de retraitement sont : le cisailage des assemblages, la dissolution du CU dans HNO_3 concentré sans perte de Pu, l'extraction de U(VI) et Pu(IV) par le n-tributyl phosphate (TBP) dans un diluant organique, le retour en phase nitrique de U(VI) et Pu(III), la récupération de U sous forme de U_3O_8 et de Pu sous forme de PuO_2 . Pour cela, Pu est précipité sous forme d'oxalate de Pu(IV). L'oxyde U_3O_8 contient de l'uranium de retraitement, U_{ret} , plus riche en ^{235}U que U_{nat} ; il est entreposé. PuO_2 servira à faire, avec UO_2 provenant d'uranium appauvri, la céramique MOX par métallurgie des poudres. Cette opération est industrielle en France dans l'usine Melox d'Areva. La solution de dissolution du CU contenant les produits de fission, les actinides mineurs et les « pertes » (< 0,2 %) en U et Pu est vitrifiée. Toutes les réactions du cycle Purex, redox ou non, sont sensibles à la radiolyse de l'acide nitrique et des réactifs.

Le retraitement industriel des assemblages de CU MOX RNT par le procédé Purex n'est pas encore industriel. En effet, le combustible usé est une réserve stratégique de Pu pour alimenter d'éventuels RNR. Le retraitement peut être adapté aux caractéristiques de ce CU et d'ailleurs, près de 100 tonnes de CU MOX RNT ont été retraitées en France (Marcoule, La Hague), contre plus de 30 000 tonnes de UOX. Néanmoins, les dimensionnements de certaines parties de l'usine de La Hague devraient être redéfinis pour un retraitement plus massif de ces CU.

Le procédé Purex est bien maîtrisé (comportement des réactifs, bilans matières, cinétique et thermodynamique des réactions), même si tous les mécanismes ne sont pas encore totalement compris. On sait identifier, d'après les caractéristiques des CU à traiter, les difficultés prévisibles (voir modélisation ci-après). Elles proviennent de l'augmentation de la radioactivité, du changement du spectre des PF (différent de U à Pu) conduisant à une augmentation des PF platinoïdes (Ru, Rh, Pd, Pt), de l'augmentation de la proportion de Pu et de la modification de sa composition isotopique (présence de ^{238}Pu) et de la présence d'américium (Am) et de curium (Cm). Tous ces facteurs sont d'autant plus importants que le TC du combustible est élevé et que le retraitement est rapide après le déchargement du CU. La vitrification des solutions finales de PF dépend aussi de leur nature chimique et de la teneur en émetteurs alpha. Les difficultés pour fabriquer du nouveau combustible sont liées à la manipulation du Pu en grande quantité et à l'obtention de céramiques d'oxyde mixte denses.

Bien qu'il existe un bon retour d'expérience du retraitement du CU MOX RNR, notamment en France, on est loin de le maîtriser aussi bien que celui du CU UOX. Plusieurs tonnes de CU MOX RNR (à 20 % de Pu) provenant de Phénix (22 t) et de Rapsodie (1 t) ont été retraitées avec un TC allant jusqu'à 120 GWj/t. En revanche, la fabrication de MOX RNR ne semble pas poser de problème particulier. Plus de 100 tonnes ont été préparées à Cadarache pour alimenter Phénix et Superphénix [11-12]. Pour arriver à la même maîtrise du retraitement du CU MOX RNR que celle que l'on a pour les autres combustibles nucléaires, il faut d'abord cisailer les assemblages de combustible RNR, très différents de ceux des assemblages UOX ou MOX, et bien comprendre les nouveaux phénomènes physico-chimiques dus aux changements dans la composition du CU, voire explorer des voies innovantes pour certaines étapes qui se révéleraient difficiles aux concentrations élevées en Pu. L'enjeu essentiel est de minimiser les pertes en Pu. Les points durs sont la dissolution du CU et l'extraction [10]. Il faudra ensuite entreprendre une longue expérimentation technologique pour définir les cahiers des charges de nouvelles usines.

Dans cet article, on ne peut pas passer en revue toutes les recherches relevant de la chimie associées à chaque étape du retraitement. On adoptera une vue plus globale en les regroupant selon les systèmes multiphasés qui interviennent dans le recyclage de la matière fissile.

Systèmes solides-gaz

Il s'agit des transformations chimiques à haute température du combustible lors du passage de l'état neuf à usé avec un fort TC, de la transformation des précipités des éléments à recycler en oxydes et de la fabrication du combustible neuf par frittage. On peut y ajouter la vitrification des solutions de PF et des AM.

La restructuration des oxydes en présence d'hélium et d'oxygène dans le fort gradient de température entre le centre et la périphérie des pastilles d'oxydes et sous forte irradiation n'est pas encore bien comprise. Elle est d'une complexité extrême. Des composés inhabituels se forment entre Pu et certains PF (intermétalliques avec les platinoïdes) qui seront insolubles en milieu nitrique, des composés corrosifs pour l'acier migrent radialement par thermodiffusion vers la gaine. Ce domaine de la chimie du solide à haute/moyenne température appelle de nouvelles études : thermodynamique des composés d'actinides (Pu et autres actinides), calcul et établissement de diagrammes de phases, influence du potentiel d'oxygène sur la stœchiométrie des oxydes, modélisation des défauts et stabilité des composés.

Le frittage réactif des oxydes UO_2 et PuO_2 pour obtenir les bonnes compositions et morphologies des combustibles demande de mieux comprendre la phénoménologie et la formation des solutions solides $U_{1-x}Pu_xO_{2-y}$. Une voie innovante pour la préparation du MOX est la co-extraction de U et Pu suivie de la coprécipitation et la calcination de l'oxalate mixte pour arriver directement à l'oxyde mixte. Celle-ci est très complexe tant au plan redox que structural.

La vitrification des PF platinoïdes et des AM doit être optimisée pour obtenir et conserver la structure vitreuse du solide, qui dépend de la tenue due aux rayonnements alpha. D'une façon générale, le conditionnement des déchets de retraitement passe par la chimie en phase solide. Il faut s'assurer de la bonne rétention des éléments et en comprendre le mécanisme.

Systèmes solides-solutions

Il s'agit de la dissolution du MOX dans l'acide nitrique et de la précipitation de composés de U et Pu.

La solubilité du Pu contenu dans le CU MOX dépend des conditions de fabrication et d'irradiation et de la concentration de certains PF qui l'accompagne. La coprécipitation des composés U, Pu et Am est un phénomène complexe. Ces domaines appellent des recherches sur les cinétiques de réactions et sur la thermodynamique des systèmes car il est important de récupérer quantitativement le Pu.

Systèmes solutions aqueuses-solutions organiques

Il s'agit de l'extraction par solvant et du comportement de U, Pu, PF, Np, Am et Cm dans les deux phases et à l'interface.

L'extraction doit être de l'ordre de 99,9 % avec des facteurs de séparation très élevés (de l'ordre de 10^8). Les phases aqueuses sont toujours des solutions concentrées en éléments dans l'acide nitrique concentré. Le comportement des PF et des actinides en solution est intrinsèquement compliqué et quelques fois très proche (lanthanides et actinides). Les solutions organiques ont des compositions très variables et les espèces sont rarement des monomères. La radiolyse est importante. Les systèmes en cause ouvrent de multiples recherches dans tous les secteurs de la chimie/radiochimie : acide nitrique, solutions concentrées, complexes de coordination, complexes supramoléculaires, en tenant compte évidemment de la radiolyse.

Modélisation

La modélisation du comportement des éléments, tant des PF que des actinides, dans tous les systèmes est un point commun à toutes les études expérimentales. Elle est nécessaire car l'expérimentation avec les éléments radioactifs est longue pour des raisons de radioprotection ou de disponibilité d'installations. Les études s'appuient sur le développement des modèles *ab initio* et/ou de dynamique moléculaire et de la modélisation à toutes les échelles (microscopique, mésoscopique, macroscopique). La difficulté à l'échelle moléculaire, et supramoléculaire, vient de la nécessité de prendre en compte des éléments très lourds. Tous les procédés d'extraction des actinides, bien établis (procédé Purex pour U, Pu) ou à l'étude (AM), sont modélisés. Les codes de calcul permettent par exemple d'anticiper les difficultés attendues pour le retraitement du CU MOX RNR [13-14]. La sûreté des installations et l'analyse des risques en fonction des aléas externes font aussi appel à la simulation sur ordinateur.

Extension de l'extraction du plutonium à la séparation-transmutation de l'américium

Les actinides mineurs (AM) ne représentent que le millième de la masse du CU. Rapporté à la quantité d'énergie produite, c'est le CU MOX RNT qui est le plus riche en AM puis le CU MOX RNR, mais rapporté à la tonne c'est le contraire. Leur importance n'intervient que dans la gestion des déchets de haute activité à vie longue (HAVL) issus du retraitement du CU. Il s'agit pour l'essentiel de radionucléides à période longue (directement ou par leurs produits de

décroissance) qui contribuent à plus de 99 % à la radiotoxicité* résiduelle de ces déchets. Ils sont aujourd'hui conditionnés avec les PF dans un verre mais d'importantes recherches sont menées, en France mais aussi dans le monde, pour séparer ces deux familles d'éléments afin d'en disposer de façon différenciée : les PF seraient toujours confinés dans le verre (avec une radioactivité qui chuterait drastiquement après 300 ans) et les AM seraient eux transmutés au sein de RNR appropriés. Parmi ces éléments, c'est surtout l'américium qui constituerait la cible la plus intéressante, car ^{241}Am , dont la période radioactive est de 431 années, contribue de façon prépondérante à l'émission thermique séculaire des déchets vitrifiés, et limite par là la possibilité d'obtenir une architecture compacte du stockage géologique.

La séparation de l'américium des PF est possible : on peut envisager son extraction sélective en aval de celle de U et Pu [13, 15]. Il convient pour cela de développer des architectures moléculaires appropriées. Les études menées ont conduit à la mise au point d'extractants neutres à atome donneur O polydendates qui permettent l'extraction des ions trivalents tels que Am^{3+} mais aussi de Cm^{3+} et des lanthanides, Ln^{3+} , très abondants parmi les PF. On renforce la sélectivité de séparation Am^{3+} versus Ln^{3+} en utilisant des ligands à atome donneur N (dont l'affinité est plus grande pour les Am^{3+} que pour les Ln^{3+}). Des procédés ont été expérimentés en France dans le laboratoire Atalante du CEA, avec des résultats très encourageants (taux de récupération dépassant 99 %, facteurs de purification de plus de 100).

Pour transmuter efficacement les actinides mineurs, il faut les fissionner : seule la fission permet d'espérer obtenir des radionucléides à vie courte. Les RNT ne sont pas appropriés ; seuls les RNR sont efficaces. Plusieurs concepts sont à l'étude pour la mise en œuvre d'une telle opération dans une perspective industrielle. Ce serait pour le parc français de l'ordre de 1 tonne par an qui serait à transmuter. On étudie actuellement la possibilité de transmutation au sein des RNR électrogènes, sous la forme de combustible de transmutation : oxyde mixte d'uranium appauvri et d'américium $\text{U}_{1-x}\text{Am}_x\text{O}_{2\pm y}$ (x autour de 0,1) qui seraient placés en périphérie du cœur, ou par une dilution homogène de l'américium à quelques % dans le combustible MOX ($\text{U}_{1-x}\text{Pu}_x\text{Am}_y\text{O}_{2\pm z}$). Certains étudient aussi une transmutation au sein de dispositifs dédiés, tels que les « systèmes pilotés par accélérateurs », constitués d'un réacteur légèrement sous-critique renfermant (sous une forme concentrée) les actinides mineurs à transmuter, le tout étant soumis à un flux de neutrons supplémentaires issu de réactions de spallation.

Du prototype Astrid à un parc de RNR

La loi votée par le Parlement français en 2006 prévoit l'étude d'un prototype de RNR répondant aux critères « de la quatrième génération de systèmes nucléaires », notamment en matière de consommation des ressources naturelles en uranium (drastiquement réduites) et de minimisation des déchets générés. L'étude porte sur un RNR de 600 MWe refroidi au sodium et présentant des innovations importantes dans le domaine de la sûreté. Ce prototype, dénommé Astrid, est actuellement en phase d'avant-projet et pourrait être mis en service à l'horizon 2030 [16]. Il s'agira de démontrer les potentialités d'un tel réacteur à pouvoir multi-recycler Pu et U en utilisant notamment le Pu aujourd'hui contenu dans le CU MOX RNT. Il est également prévu de mener des expérimentations démonstratives de transmutation de l'américium, mentionnées plus haut.

Le déploiement de RNR dans le parc électronucléaire français ne pourra, s'il est décidé, s'opérer que de façon très progressive ; des études ont été menées par le CEA, EDF et Areva pour identifier ce que pourraient être les étapes de ce déploiement. On viserait ainsi à réduire progressivement, à partir de la moitié de ce siècle, la consommation d'uranium issu d'activités minières et le stock de CU entreposé. Les RNR gagneraient ainsi progressivement en maturité industrielle pour être pleinement compétitifs à l'horizon de la fin de ce siècle, alors que des tensions sur le marché de l'uranium pourraient se faire jour et que le recours à de tels systèmes pourrait apparaître essentiel [17].

On étudie aussi dès aujourd'hui la possibilité de résorber les stocks de Pu inutilisés en fin de vie du parc électronucléaire. La flexibilité de principe des RNR constitue pour cela aussi un atout. En effet, il est possible au sein d'un même réacteur de passer d'un mode isogénérateur ou surgénérateur à un mode sous-générateur, consommateur net en Pu. La technologie RNR peut ainsi être considérée comme particulièrement intéressante, dans la mesure où on peut en ajuster les modalités de fonctionnement aux besoins et perspectives de chaque période, depuis le maintien ou le développement d'une puissance nucléaire jusqu'à l'arrêt du parc.

Conclusion

Le nucléaire civil (réacteurs et cycle) a toujours évolué depuis les années 1950 pour améliorer les performances des réacteurs et des usines du cycle, ainsi que leur sûreté. Extraire plus d'énergie de l'uranium et du plutonium qu'on ne le fait actuellement dans les RNT est possible en exploitant des RNR. Alors la notion de réserve en matière fissile ne se poserait pas puisque les RNR peuvent s'autoalimenter en combustible. Les changements technologiques dans l'industrie nucléaire sont lents, mais passer d'un parc de RNT à un parc de RNR demande de disposer de suffisamment de plutonium pour lancer les RNR. Cela ne peut pas être accéléré. Si le nucléaire de fission perdure, les RNT Gen III en cours de construction pourraient laisser la place aux RNR Gen IV. La gestion des déchets de haute activité générés par l'utilisation de l'énergie nucléaire de fission pourrait être améliorée.

Une filière électronucléaire fondée sur des RNR implique une intervention de la chimie-radiochimie beaucoup plus importante qu'elle ne l'est dans une filière de RNT. En effet, la chimie devient la clé de l'énergie nucléaire car c'est l'aval du cycle qui devient stratégique pour alimenter les réacteurs en combustible, et non plus l'amont. Pour se préparer à une « nouvelle stratégie », un effort considérable de recherches est nécessaire dans la continuité de ce qui est entrepris dès aujourd'hui.

* Les annexes sont téléchargeables librement sur www.lactualitechimique.org, page liée à l'article.

Références

Les références les plus récentes sur les points développés dans cet article sont : *Réacteurs nucléaires à caloporteur sodium*, J. Guidez, B. Bonin (coord.), CEA Saclay, Groupe Moniteur, E-dén, 2014 (réf. A) et *Proceedings International Conference on Fast Reactors and Related Fuel Cycles: Safe Technologies and Sustainable Scenarios (FR13)*, Paris, 4-7 mars 2013, IAEA-CN-199, Vienne (réf. B).

- [1] *ElecNuc 2015 - Les centrales nucléaires dans le monde*, CEA, 2015, www.cea.fr/multimedia/Pages/editions/ouvrages/elecNuc-2015-les-centrales-nucleaires-dans-le-monde.aspx.
- [2] Mathonnière G., L'économie des RNR, *réf. B*, p. 197.
- [3] Zaetta A., Pourquoi les RNR, *réf. B*, p. 11.
- [4] Dautray R., Friedel J., Le plutonium et la cohérence du parc électronucléaire français, *C.R. Physique*, 2013, 1, p. 228.
- [5] Boullis B., Guidez J., Réacteurs à eau, réacteurs rapides et cycle du combustible : un système intégré, *réf. B*, p. 157.
- [6] Varaine F., La conception d'un cœur de RNR, *réf. B*, p. 39.
- [7] Guillaumont R., Éléments chimiques à considérer dans l'aval du cycle nucléaire, *C.R. Chimie*, 2004, 7, p. 1129.
- [8] *Base de données sur les radionucléides à vie longue*, Rapport CEA Saclay – R-6026, DTI, 2003, p. 23.
- [9] Hoorelbeke J.M., Lagrange M.H., Chaber C., Impact of minor actinide transmutation options on geological disposal: the French case, *réf. A*, art. 169.
- [10] Grandjean S., Poinssot C., Masson M., Warin D., Boullis B., French R&D program for multi-recycling of plutonium, *réf. A*, art. 278.
- [11] Masson M., Tribout-Maurizi M., Grandjean S., Poinssot C., Warin D., Boullis B., French experiment experience and R&D challenges for an industrial SFR MOX fuel, *réf. A*, art. 276.
- [12] Geneves T., Audubert F., Favet D., Paret L., Feedback of the Superphénix fuel fabrication process at the ATPu facility, *réf. A*, art. 219.
- [13] Miguiditchian M., Rostaing C., Poinssot C., Baron P., Charbonnel M.C., Hérés X., Warin D., Boullis B., Selective recovery of americium alone from PUREX or COEXM raffinate by the EXAm process, *réf. A*, art. 280.
- [14] Den Auwer C., Moisy P., Simoni E., Chimie de coordination des actinides : vers les frontières du tableau périodique, *L'Act. Chim.*, 2009, 330, p. 34.
- [15] Rostaing C., Poinssot C., Baron P., Warin D., Boullis B., Overview of the French R&D program for the development of minor actinides separation processes, *réf. A*, art. 273.
- [16] Grouiller J.P., Buiron L., Mignot G., Palhier R., Transmutation in ASTRID, *réf. A*, art. 140.
- [17] Martin L., Les RNR en construction ou en projet dans le monde, *réf. B*, p. 177.



R. Guillaumont



B. Boullis



C. Poinssot



P. Moisy

Robert Guillaumont¹, membre de l'Académie des sciences, membre de l'Académie des technologies, est radiochimiste, professeur honoraire de chimie, Université Paris XI-Orsay.

Bernard Boullis, spécialiste des problématiques de l'aval du cycle électronucléaire, est directeur des programmes pour l'aval du cycle du combustible, Direction de l'Énergie nucléaire, CEA Saclay².

Christophe Poinssot, spécialiste de l'aval du cycle électronucléaire, est chef du Département Radiochimie & Procédés, CEA-Centre de Marcoule³.

Philippe Moisy, spécialiste de la chimie des actinides en solution aqueuse et de la chimie du plutonium dans le cycle du combustible, est directeur de recherche au CEA, Direction de l'Énergie nucléaire, Département Radiochimie et Procédés, CEA-Centre de Marcoule³.

¹ Courriel : robert.guillaumont0663@orange.fr

² Commissariat à l'Énergie Atomique et aux Énergies Alternatives, Direction de l'Énergie nucléaire, Direction de l'Innovation et du Soutien nucléaire, CEA Saclay, F-91191 Gif-sur-Yvette Cedex.

Courriel : Bernard.BOULLIS@cea.fr

³ Commissariat à l'Énergie Atomique et aux Énergies Alternatives, Direction de l'Énergie nucléaire, Département Radiochimie et Procédés, CEA Marcoule, F-30207 Bagnols-sur-Cèze Cedex.

Courriels : christophe.poinssot@cea.fr ; philippe.moisy@cea.fr

Radiolyse α des solutions aqueuses d'acide nitrique et de plutonium

Laurent Venault, Guillaume Garaix, Johan Vandenborre et Philippe Moisy

- Résumé** Le traitement des combustibles nucléaires, en particulier la séparation uranium-plutonium, s'appuie sur des modifications des degrés d'oxydation des actinides en solution. L'efficacité du procédé repose sur une parfaite maîtrise de ces modifications. Cet article présente une étude du comportement redox du plutonium en solution aqueuse d'acide nitrique sous l'effet de la radiolyse α , en partie due à sa propre décroissance radioactive. La première étape de ce travail a permis de quantifier la formation des produits majeurs en solution, H_2O_2 et HNO_2 , issus de la radiolyse du milieu acide nitrique. Une seconde étape tend à montrer qu'il est encore difficile de corrélérer directement le comportement redox du plutonium aux seuls effets induits sur le milieu mais que la réactivité redox spécifique du plutonium doit également être prise en compte.
- Mots-clés** Combustible nucléaire, retraitement, radiolyse α , acide nitrique, plutonium, peroxyde d'hydrogène, acide nitreux, oxydo-réduction.
- Abstract** **Alpha radiolysis of nitric acid aqueous solutions with plutonium**
The industrial nuclear fuel reprocessing, especially the separation of uranium from plutonium, is based on some adjustment of the oxidation states of actinide ions in solution. The efficiency of the process requires controlling perfectly these changes in oxidation states. This paper describes briefly the redox behavior of plutonium in aqueous nitric acid solution due to α -radiolysis, partly owing to its own radiative decay. In a first step, the radiolytic formation of H_2O_2 and HNO_2 , the major products in solution from nitric acid radiolytic decomposition, have been quantified. In the second step, it appeared that the sole effects of α -radiolysis on the nitric acid media can't account for the redox behavior of plutonium but that specific chemical reactivity of plutonium should be considered too.
- Keywords** Nuclear fuel, reprocessing, α -radiolysis, nitric acid, plutonium, hydrogen peroxide, nitrous acid, oxidation-reduction.

Le traitement des combustibles nucléaires irradiés repose sur un procédé hydrométallurgique appelé PUREX [1]. La séparation et la purification de l'uranium et du plutonium mettent en œuvre des opérations d'extraction liquide-liquide par contact de solutions aqueuses d'acide nitrique avec une solution organique de tri-n-butylphosphate (TBP) diluée dans un hydrocarbure aliphatique. Le TBP présente une affinité particulière pour les complexes nitrato neutres des degrés d'oxydation +VI de l'uranium et +IV du plutonium. En revanche, Pu(III) est peu extrait par le TBP. Ainsi, ces séparations nécessitent un ajustement et une parfaite maîtrise des degrés d'oxydation de ces radioéléments en solution.

Par ailleurs, après dissolution des combustibles, les solutions contiennent également des produits de fission et des actinides dits « mineurs » (Np, Am, Cm). Ces éléments radioactifs émettent des rayonnements (α , β , γ) dits ionisants, à l'origine de phénomènes de radiolyse à chaque étape du procédé. La radiolyse de l'eau conduit à la formation de peroxyde d'hydrogène, H_2O_2 , et de dihydrogène, H_2 , en faisant intervenir une entité particulière, l'électron hydraté e^-_{aq} , et divers intermédiaires radicalaires ($\text{OH}^\bullet$, $\text{H}^\bullet$, $\text{HO}_2^\bullet$...) [2]. Les actinides sont majoritairement des émetteurs α .

L'augmentation des taux de combustion des combustibles dans les réacteurs et les évolutions envisagées dans la composition des combustibles futurs avec l'incorporation

éventuelle d'actinides mineurs vont se traduire par une augmentation significative de la radioactivité α des combustibles à retraiter. Des études ont été initiées afin de prédire le comportement redox du plutonium en solution dans l'acide nitrique sous l'effet de sa propre émission α ou de celle des actinides mineurs et parfaire la description de son comportement dans le procédé PUREX.

Méthodologie

Des solutions de Pu(IV) ont été préparées en milieu acide nitrique à différentes concentrations ($[\text{HNO}_3] = 1$ à 4 M). Deux isotopies de plutonium (voir *tableau*) ont été utilisées afin de faire varier la quantité d'énergie déposée par le rayonnement α en maintenant la concentration de Pu constante.

En parallèle, des solutions d'acide nitrique, exemptes de plutonium, ont été irradiées sur les cyclotrons ARRONAX (Nantes) et CEMHTI (Orléans) au moyen de faisceaux de particules d'hélium $^4\text{He}^{2+}$ de 68 MeV, 45 MeV et 28 MeV [3-4].

Les espèces d'intérêt en solution (HNO_2 , H_2O_2 , Pu sous ses différents degrés d'oxydation) ont été suivies par spectrophotométrie d'absorption UV-visible [4].

Composition isotopique (en % at.) des solutions de plutonium et débits de dose α (DD_α) et total (DD_t) émis associés (en $10^{10} \text{ MeV} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$). Le débit de dose correspond à la quantité d'énergie (dans le cas présent émise) par unité de temps.

	^{238}Pu	^{239}Pu	^{240}Pu	^{241}Pu	^{242}Pu	DD_α	DD_t
Isotopie 1	3,603	84,799	11,033	0,352	0,214	13,95	13,98
Isotopie 2	0,166	76,350	21,192	1,610	0,683	2,40	2,52
Énergie (MeV)	$\alpha : 5,486$	$\alpha : 5,148$	$\alpha : 5,156$	$\beta^- : 0,020$	$\alpha : 4,890$		
Activité ($\text{Bq} \cdot \text{g}^{-1}$)	$6,334 \times 10^{11}$	$2,294 \times 10^9$	$8,436 \times 10^9$	$3,811 \times 10^{12}$	$1,480 \times 10^8$		

Résultats et discussion

La radiolyse de HNO_3 conduit à la formation en solution de HNO_2 et H_2O_2 [5-6]. Dans des solutions de HNO_3 et de Pu(IV) , pour des doses inférieures à $500 \text{ J} \cdot \text{L}^{-1}$, la formation et l'accumulation de HNO_2 sont rapides. Au-delà, l'accumulation de HNO_2 est nettement diminuée et semble tendre vers un état stationnaire. Cet état stationnaire est généralement décrit comme résultant d'un état d'équilibre entre la formation de HNO_2 par radiolyse de l'acide nitrique et une consommation d'une partie de l'acide nitreux formé, soit sous l'effet de la radiolyse, soit de par son instabilité chimique en milieu acide nitrique. Par ailleurs, pour de faibles doses déposées, la formation transitoire de Pu(III) en faible proportion est observée (figure 1). Cette réduction de Pu(IV) en Pu(III) implique la formation dans le milieu d'une espèce réductrice moléculaire ou radicalaire (H_2O_2 , e^-_{aq} , $\text{H}^\bullet \dots$). HNO_2 intervient dans une réaction catalytique subséquente de ré-oxydation de Pu(III) en Pu(IV) .

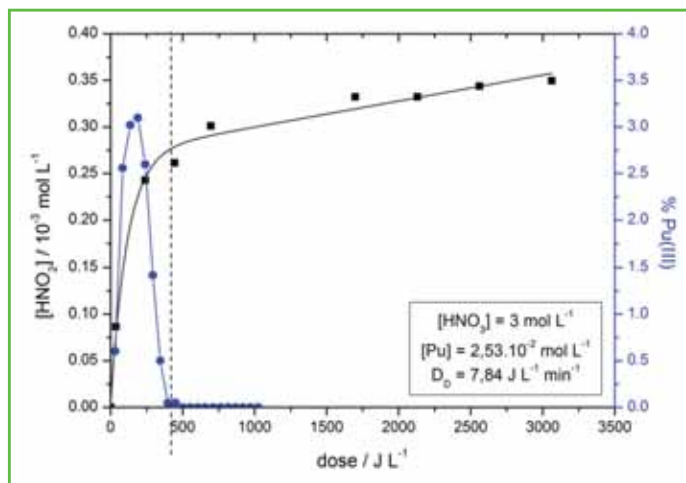
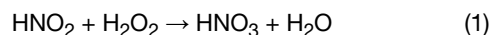


Figure 1 - Variation de la concentration de HNO_2 (■) et de la teneur en Pu(III) (●) par autoradiolyse α d'une solution de Pu(IV) en milieu HNO_3 3 M en fonction de la dose déposée. Pu isotopie 1.

Les irradiations sur les cyclotrons des solutions de HNO_3 ont permis de déterminer les rendements radiolytiques α de formation de HNO_2 et H_2O_2 . Ainsi avec un faisceau de particules $^4\text{He}^{2+}$ d'énergie 28 MeV, il a été observé que pour des concentrations d'acide nitrique inférieures à 0,75 M, le rendement de formation de H_2O_2 est supérieur à celui de HNO_2 et que la situation est inversée dans les solutions d'acide nitrique plus concentrées. La concentration d'acide nitrique délimitant la zone de prédominance de H_2O_2 ou HNO_2 dépend peu de l'énergie initiale des particules $^4\text{He}^{2+}$. Des expressions empiriques permettant de rendre compte de la variation des rendements radiolytiques $G(\text{HNO}_2)$ et $G(\text{H}_2\text{O}_2)$ en milieu acide nitrique découplant l'effet de la variation de la concentration des ions nitrates et celle d'acide et prenant en

considération l'énergie des particules α ont pu être établies [3-4]. Ces relations permettent ainsi d'estimer les valeurs de $G(\text{HNO}_2)$ et $G(\text{H}_2\text{O}_2)$ résultant de la radiolyse de l'acide nitrique pour diverses concentrations d'acide nitrique et diverses énergies de particules α .

HNO_2 et H_2O_2 réagissent en solution acide selon la réaction (1) ; seule l'espèce formée en excès va alors s'accumuler en solution. Il est possible de définir un rendement apparent de l'espèce formée en excès. Ainsi dans des solutions telles que $[\text{HNO}_3] \geq 0,75 \text{ M}$, le rendement apparent de HNO_2 , $G_{\text{app}}(\text{HNO}_2)$, s'obtient par la différence des rendements radiolytiques $G(\text{HNO}_2) - G(\text{H}_2\text{O}_2)$. Par suite, il apparaît que les rendements radiolytiques apparents de formation de HNO_2 issus de la radiolyse des solutions de HNO_3 sont nettement inférieurs en présence de Pu à ceux estimés à partir des expériences d'irradiation sur les installations cyclotron. En revanche, ces derniers sont cohérents avec les rendements radiolytiques de formation de HNO_2 obtenus dans des solutions d'acide nitrique en présence de ^{244}Cm ou ^{210}Po [7-8] (figure 2).



L'ensemble de ces résultats tend à indiquer une participation notable de la chimie redox extrêmement riche du Pu [9] dans les mécanismes de formation/consommation de HNO_2 . Dans les solutions de HNO_3 sans Pu, la prise en compte de la réaction (1) permet de rendre compte correctement de la consommation totale ou partielle de ces composés. En présence de ^{244}Cm ou de ^{210}Po , ni H_2O_2 ni HNO_2 ne sont impliqués dans des réactions d'oxydo-réduction

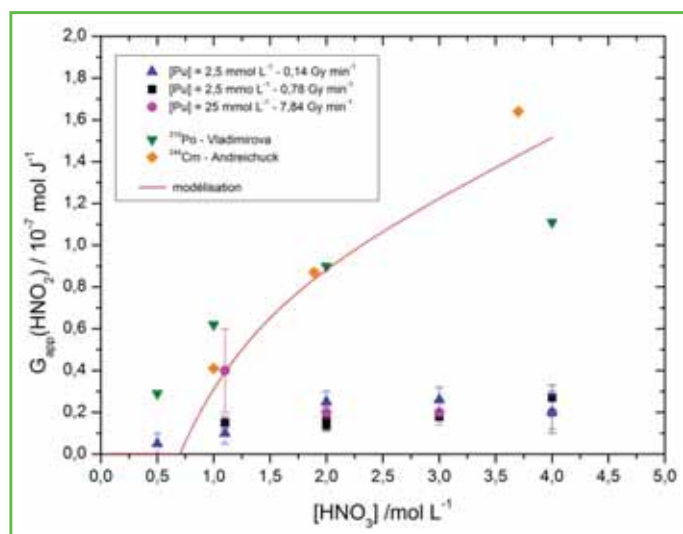
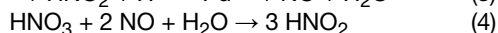
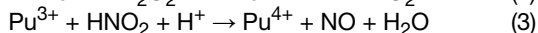
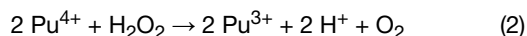
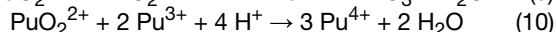
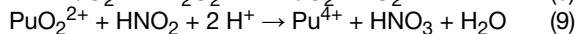
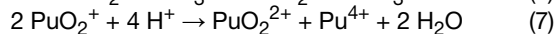
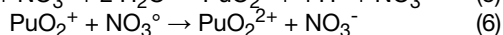
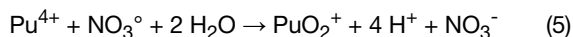


Figure 2 - Variation des $G_{\text{app}}(\text{HNO}_2)$ par radiolyse α de HNO_3 en présence de Pu (ce travail), de Po [8] et de Cm [7], comparée à celle des valeurs de rendements estimées à partir des valeurs de $G(\text{HNO}_2)$ et $G(\text{H}_2\text{O}_2)$ tirées des expériences de radiolyse de l'acide nitrique sur cyclotron. Pu isotopie 1 (■ ; ●) ; Pu isotopie 2 (▲).

vis-à-vis de ces solutés. En revanche, Pu(IV) peut être réduit en Pu(III) par H_2O_2 alors que Pu(III) sera oxydé par HNO_2 avec formation de monoxyde d'azote, NO, qui par recombinaison avec l'acide nitrique forme à nouveau HNO_2 .



Par ailleurs, le radical NO_3° constitue un intermédiaire communément admis pour rendre compte de la formation de HNO_2 dans la radiolyse de l'acide nitrique [10]. Ce radical peut être oxydant vis-à-vis de Pu(IV) pour aboutir à Pu(V) qui, à son tour, peut être oxydé en Pu(VI) par NO_3° ou dismuter en Pu(IV) et Pu(VI). Pu(VI) est sensible à une réduction par HNO_2 ou H_2O_2 , mais peut également réagir avec Pu(III). À terme, la combinaison de l'ensemble de ces réactions aboutit à abaisser $G(\text{HNO}_2)$ de par la consommation du radical NO_3° dans des réactions d'oxydo-réduction avec les ions du Pu et permet de rendre compte de la présence du plutonium uniquement au degré d'oxydation +IV pour des doses cumulées supérieures à $500 \text{ J}\cdot\text{L}^{-1}$.



Par suite, il apparaît nécessaire de prendre en compte l'ensemble des réactions d'oxydo-réduction du plutonium pour bien estimer le rendement radiolytique apparent de formation de HNO_2 et le confronter aux mesures expérimentales. Cela nécessite une bonne connaissance des cinétiques des réactions intervenant dans le mécanisme et une détermination précise des constantes de vitesse associées.

Conclusions

Les études d'irradiation externe de solutions d'acide nitrique au moyen de faisceaux de particules d'hélium permettent d'estimer les rendements radiolytiques apparents de formation de HNO_2 et H_2O_2 en fonction de la concentration d'acide nitrique et de l'énergie de la particule. En présence de plutonium, ces estimations sont nettement supérieures aux mesures expérimentales. Cette différence résulte de réactions redox des différents ions du plutonium avec les principaux produits de radiolyse de l'acide nitrique (HNO_2 et H_2O_2) ou les précurseurs de ces produits (NO_3° , voire H° ou e^-_{aq}). Ainsi, pour mieux appréhender le comportement du plutonium dans les solutions de retraitement sous l'effet de la radiolyse, outre une description des effets radiolytiques sur l'acide nitrique, il apparaît indispensable d'affiner la connaissance des cinétiques redox du plutonium vis-à-vis de HNO_2 , H_2O_2 ou des intermédiaires radicalaires, tout en s'affranchissant au maximum des effets de radiolyse dus à la propre émission du plutonium. Ceci suppose de disposer de solutions constituées uniquement d'isotopes de plutonium de très faible activité spécifique comme ^{242}Pu .

Par ailleurs, étudier la réactivité des différents ions du plutonium vis-à-vis des intermédiaires radicalaires nécessite de disposer d'installations de radiolyse α pulsée permettant d'enregistrer les réactions et les durées de vie de ces intermédiaires sur des temps extrêmement courts (de l'ordre de

la μs). Or actuellement, aucun équipement de ce type permettant de travailler avec des espèces radioactives n'est accessible, et les valeurs des constantes cinétiques de ces réactions, souvent supposées, n'ont jusqu'à présent été estimées que par ajustement mathématique sur la base de mécanismes qui demandent à être confortés [11].

Les auteurs remercient les équipes des cyclotrons CEMHTI et ARRONAX pour leur soutien technique. Ce travail a été financé partiellement par l'Agence Nationale de la Recherche « Investissements d'Avenir », Equipex Arronax Plus n° ANR-11-EQPX-0004, et par AREVA NC.

Références

- [1] Choppin G.R. et al., The nuclear fuel cycle, *Radiochemistry and Nuclear Chemistry* (3rd ed.), Woburn, Butterworth-Heinemann, 2002, Chap. 21, p. 583-641.
- [2] Spinks J.W.T., Woods R.J., *An Introduction to Radiation Chemistry*, John Wiley and Sons, 1990.
- [3] Garaix G. et al., Alpha radiolysis of nitric acid and sodium nitrate with $^4\text{He}^{2+}$ beam of 13.5 MeV energy, *Rad. Phys. Chem.*, 2015, 106, p. 394.
- [4] Garaix G., Radiolyse alpha de solutions aqueuses d'acide nitrique, Thèse de doctorat de l'Université Montpellier II, 2014.
- [5] Vladimirova M.V. et al., Steady-state concentration of nitrous acid in gamma-irradiated nitric acid solutions, *High Energ. Chem.*, 1969, 3, p. 477.
- [6] Bhattacharyya P.K. et al., Radiolytic yields $G(\text{HNO}_2)$ and $G(\text{H}_2\text{O}_2)$ in the aqueous nitric acid system, *Int. J. Radiat. Phys. Chem.*, 1973, 5, p. 91.
- [7] Andreichuk N.N. et al., Effect of alpha-irradiation on the valence states of actinides. IV. Kinetics of HNO_2 formation in nitric acid solutions, *Sov. Radiochem.*, 1984, 26, p. 740.
- [8] Vladimirova M.V. et al., α -radiolysis of HNO_3 solutions and acid NaNO_3 solutions, *High Energ. Chem.*, 1972, 6, p. 54.
- [9] Gourisse D. et al., *Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie*, Band 20, Teil D1, Springer-Verlag, 1975, p. 27-105.
- [10] Katsumura Y. et al., Pulse radiolysis study of aqueous nitric acid solutions: formation mechanism, yield, and reactivity of NO_3° radical, *J. Phys. Chem.*, 1991, 95, p. 4435.
- [11] Vladimirova M.V., Radiation chemistry of actinides, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 1990, 143, p. 445.



L. Venault



G. Garaix



J. Vandenborre



P. Moisy

Laurent Venault (auteur correspondant) est ingénieur-chercheur, chargé d'études chimie en solution des actinides, effets de la radiolyse α et sonochimie, au CEA Marcoule*.

Guillaume Garaix, ex-doctorant CEA Marcoule*, est ingénieur qualité-sûreté-environnement chez SERES Technologie.

Johan Vandenborre est chargé de recherche (spéciation sous rayonnement, radiochimie, radiolyse, interface solide/solution), SUBATECH, CNRS/IN2P3, à l'École des mines de Nantes**.

Philippe Moisy, spécialiste de la chimie des actinides en solution aqueuse et de la chimie du plutonium dans le cycle du combustible, est directeur de recherche au CEA, Direction de l'Énergie Nucléaire, et professeur à l'INSTN, Département Radiochimie et procédés, CEA Marcoule.

* CEA Marcoule, Direction de l'Énergie nucléaire, Département Radiochimie et Procédé (DEN/DRCP), Service d'Études du recyclage des combustibles et d'analyses, Laboratoire de Conversion des Actinides et Radiolyse, BP 17171, F-30207 Bagnols-Sur-Cèze.
Courriel : laurent.venault@cea.fr

** SUBATECH, UMR 6457, École des mines de Nantes, CNRS/IN2P3, Université de Nantes, 4 rue Alfred Kastler, La Chantrerie, BP 20722, F-44307 Nantes Cedex 3.

Séparation de l'américium

Développement d'un nouveau procédé d'extraction liquide-liquide

Cécile Marie, Vincent Pacary, Marie-Christine Charbonnel
et Manuel Miguiditchian

Résumé	La séparation-transmutation des actinides mineurs des combustibles nucléaires irradiés permettrait de réduire significativement la radiotoxicité et la puissance thermique à long terme des déchets de haute activité. Une des stratégies considérée consisterait à recycler l'américium en laissant le curium avec les produits de fission vitrifiés. Dans ce contexte, le procédé d'extraction liquide-liquide EXAm, présenté dans cet article, a été développé pour séparer l'américium seul du curium et des produits de fission (dont les lanthanides). Cette séparation est difficile car l'américium et le curium ont des propriétés physico-chimiques très similaires.
Mots-clés	Retraitement, combustible nucléaire usé, américium, curium, lanthanides, extraction liquide-liquide.
Abstract	Separation of americium: development of a new liquid-liquid extraction process The separation of minor actinides from spent nuclear fuels would allow to significantly reduce the long-term radiotoxicity and heat power of vitrified high activity waste. One strategy would consider the recycling of americium alone, leaving curium in final waste with fission products. In this framework, a liquid-liquid extraction process called EXAm (Extraction of Americium), presented in this paper, was developed to separate americium alone from curium and other fission products (especially lanthanides). This separation is challenging considering very similar physico-chemical properties of americium and curium.
Keywords	Reprocessing, spent nuclear fuel, americium, curium, lanthanides, liquid-liquid extraction.

Après irradiation en réacteur, un combustible nucléaire contient environ 96 % d'uranium, 1 % de plutonium, 3 à 4 % de produits de fission et d'activation, et moins de 0,1 % d'actinides mineurs (neptunium, américium et curium). En France, l'uranium et le plutonium sont recyclés des combustibles nucléaires usés grâce au procédé PUREX, mis en œuvre industriellement à l'usine de La Hague en Normandie. Ce procédé d'extraction liquide-liquide utilise la molécule TBP (tri-*n*-butylphosphate) pour co-extraire sélectivement l'uranium et le plutonium en phase organique, tandis que les produits de fission et les actinides mineurs restent dissous dans la phase aqueuse acide. Le plutonium peut ensuite être recyclé sous forme d'un nouveau combustible MOX (oxyde mixte d'uranium et de plutonium). Les produits de fission et les actinides mineurs présents dans les raffinats d'extraction sont actuellement confinés dans une matrice de verre coulé dans un conteneur en acier.

L'une des stratégies envisagée aujourd'hui consisterait à recycler également l'américium (et laisser le curium avec les produits de fission). En effet, après environ cent ans, l'américium devient le principal contributeur aux émissions de chaleur dans les déchets ultimes. Séparer cet élément permettrait donc de réduire l'impact thermique des déchets sur l'environnement, et donc de réduire la surface nécessaire à un futur stockage géologique profond [1]. De plus, le curium est un fort émetteur neutronique et son recyclage nécessiterait la mise en place de barrières biologiques importantes à toutes les étapes du procédé de refabrication

du combustible. Il a donc été nécessaire de réfléchir à un nouveau procédé de séparation qui permettrait de récupérer l'américium seul à partir d'un raffinat PUREX (solution hautement radioactive de produits de fission déjà débarrassée de l'uranium, du plutonium et du neptunium).

Il existe deux difficultés majeures pour la mise au point d'un procédé hydrométallurgique de récupération de l'américium seul : la séparation américium/curium et américium/lanthanides. En effet, ces éléments ont des propriétés physico-chimiques très semblables (rayons ioniques proches, acides durs selon la théorie HSAB, degré d'oxydation stable +III en solution, etc.), en particulier l'américium et le curium puisqu'ils sont voisins dans le tableau périodique.

L'américium présente la singularité d'être oxydable aux états d'oxydation (V) et (VI). À ces degrés d'oxydation supérieurs à (III), l'américium peut être sélectivement extrait et séparé des cations trivalents [2-4]. Néanmoins, ces procédés sont contraints par la difficulté de stabiliser ces états d'oxydation en phase organique, ce qui ne permettrait pas d'atteindre des taux de récupération élevés en un nombre limité d'étapes. Le procédé LUCA a également été développé pour récupérer l'américium(III) grâce à la sélection d'un extractant de type acide dithiophosphonique [5]. Au CEA, le choix s'est porté sur un mélange d'extractants en phase organique utilisé en combinaison avec une molécule complexe en phase aqueuse nécessaire pour atteindre des facteurs de séparation Am/Cm intéressants. La chimie du procédé EXAm est détaillée dans cet article.

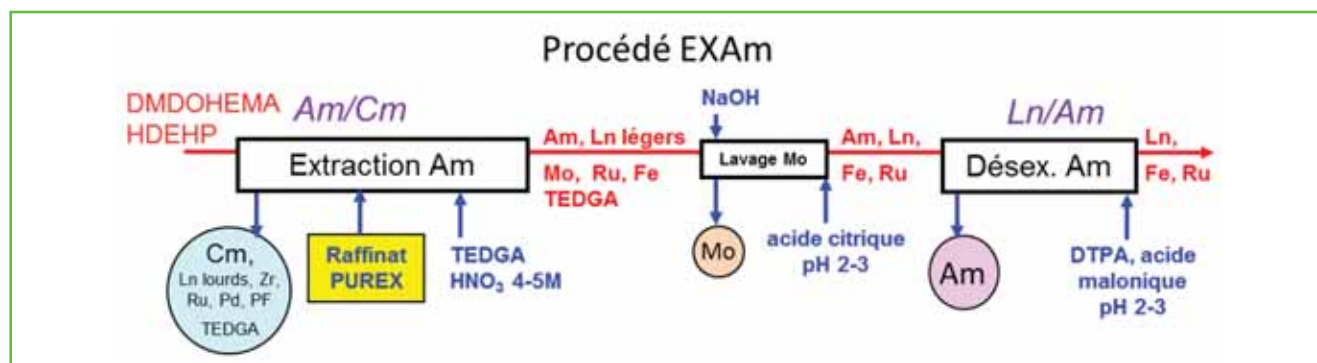


Figure 1 - Schéma simplifié du procédé EXAm.

Développement du procédé EXAm

Description du procédé

Dans le procédé EXAm (EXtraction de l'Américium) [6], le solvant est constitué d'un mélange de deux extractants : un extractant neutre de type malonamide, le DMDOHEMA (*N,N'*-diméthyl *N,N'*-dioctyl hexyl oxyéthyl malonamide), et un échangeur cationique, le HDEHP (acide di-(2-éthylhexyl)phosphorique), solubilisés dans le diluant aliphatique TPH (tétrapropylène hydrogéné). Le principe du procédé EXAm repose sur deux étapes successives principales (figure 1) :

- la co-extraction de l'américium et des lanthanides légers (La, Ce, Pr et Nd) par le DMDOHEMA en phase organique à partir du raffinat PUREX à forte concentration d'acide nitrique, étape qui permet de séparer l'américium du curium qui reste en phase aqueuse avec les produits de fission (PF) dont les lanthanides lourds (séparation Am/Cm) grâce à l'ajout du complexant hydrophile TEDGA (*N,N,N',N'*-tétraéthylidiglycolamide) ;
- la dés extraction sélective de l'américium du solvant chargé par complexation en phase aqueuse avec un acide polyaminocarboxylique (DTPA) à faible acidité (séparation Ln/Am). Le DMDOHEMA n'extrait plus les lanthanides à faible acidité ; il est donc relayé par l'échangeur cationique HDEHP qui permet de maintenir les lanthanides en phase organique, tandis que l'américium est dés extrait en phase aqueuse.

Avant d'effectuer l'étape de dés extraction de l'américium, il est préalablement nécessaire de dés extraire le molybdène qui a été co-extrait avec l'américium dans le solvant. Sans cette étape, la présence du molybdène occasionnerait une forte consommation du complexant DTPA, ainsi qu'une pollution de la solution d'américium. Cette étape supplémentaire est introduite entre la partie « extraction » et la « dés extraction Am » en utilisant l'acide citrique en tant qu'agent complexant et tampon afin de maintenir le pH proche de 3. Cette étape intermédiaire est également mise à profit pour neutraliser l'acide extrait dans le solvant et assurer la transition d'un milieu fortement acide (HNO_3 4-5 M) à un milieu pH 2-3 par ajout de soude.

Au cours de l'étape clé du procédé (« extraction Am »), la sélectivité Am/Cm est améliorée grâce à l'ajout du complexant TEDGA en phase aqueuse, qui permet d'augmenter

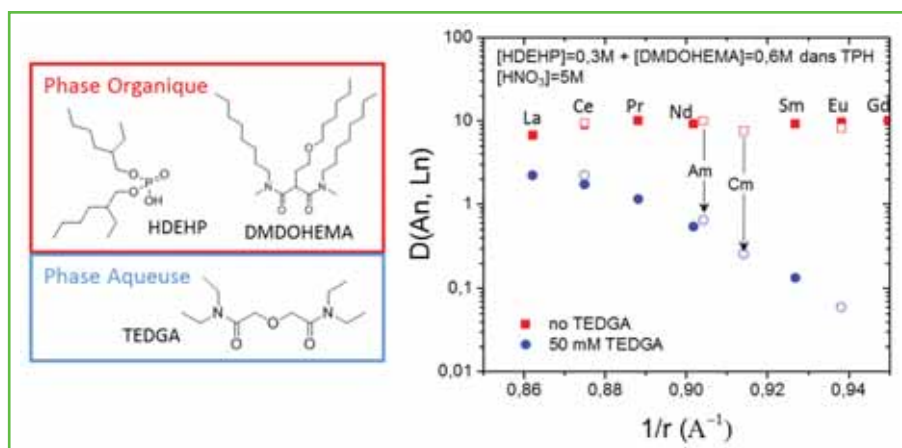


Figure 2 - À gauche : structures des molécules complexantes et extractantes utilisées dans le procédé EXAm. À droite : coefficients de distribution des lanthanides et actinides avec et sans complexant TEDGA en phase aqueuse [7]. r : rayon ionique (Å).

le facteur de séparation Am/Cm de 1,6 à 2,5. Cette sélectivité plus élevée permet de réduire de 33 % le nombre d'étapes théoriques nécessaires à la séparation Am/Cm. Sur la figure 2 sont représentés les coefficients de distribution (D) des lanthanides et actinides(III) en fonction de leur rayon ionique. En l'absence de TEDGA, le solvant {HDEHP + DMDOHEMA dans TPH} extrait quantitativement tous les lanthanides, américium et curium sans sélectivité marquée (i.e. les coefficients de distribution de ces éléments sont proches). L'ajout de l'agent complexant TEDGA en phase aqueuse permet d'y retenir préférentiellement les lanthanides lourds et le curium, alors que les lanthanides légers et l'américium sont préférentiellement extraits en phase organique par le DMDOHEMA.

Spéciation en phase aqueuse

Des études de spéciation en phase aqueuse ont permis de caractériser les espèces formées entre le ligand TEDGA et les cations trivalents lanthanide et actinide en phase aqueuse acide nitrique grâce à plusieurs techniques : spectrométrie de masse à ionisation électrospray (ESI-MS), spectrophotométrie UV-visible, microcalorimétrie, spectrofluorimétrie laser à résolution temporelle (SLRT) et calculs de dynamique moléculaire [7]. Ces études ont démontré que le ligand peut former trois complexes avec les lanthanides et actinides(III) avec une à trois molécules de TEDGA par cation (stœchiométries 1:1, 1:2 et 1:3). Avec les lanthanides légers comme le lanthane, les complexes 1:1 et 1:2 sont stables tandis que les lanthanides lourds forment préférentiellement

des complexes 1:3, ce qui a été mis en évidence par la détermination des constantes thermodynamiques de complexation associées [7]. Ces résultats confirment que le pouvoir complexant du TEDGA augmente avec le numéro atomique le long de la série des lanthanides (du lanthane au dysprosium). Par analogie avec les lanthanides, le curium formerait également plus de complexes 1:3 avec le TEDGA que l'américium.

Ces données ont permis de décrire de manière réaliste la spéciation du TEDGA en phase aqueuse dans le procédé EXAm.

Mécanismes d'extraction et sélectivité Am/Cm

Des expériences d'extraction ont par ailleurs été menées à l'échelle du millilitre (en tube à essais) afin de comprendre le comportement et l'impact du TEDGA sur le système extractant {DMDOHEMA + HDEHP}. Bien que la molécule de TEDGA soit soluble en phase aqueuse, elle est partiellement transférée en phase organique au cours de l'extraction des cations lanthanide et américium (son coefficient de distribution varie entre 0,02 et 0,2). Le partage du TEDGA augmente en présence de cations, ce qui peut s'expliquer par la co-extraction de certains complexes $[Ln-TEDGA_n]^{3+}$. En effet, les complexes 1:3 formés préférentiellement avec les lanthanides lourds et le curium ne seraient pas extractibles en phase organique alors que les complexes de stœchiométries 1:1 et 1:2 peuvent être extraits par le solvant. Le TEDGA serait ainsi extrait sous la forme de complexes ternaires en phase organique avec le DMDOHEMA. Cette spéciation particulière des cations lanthanide est aussi transposable à l'américium et au curium. L'américium a un comportement intermédiaire entre les lanthanides lourds et les légers et peut former les trois complexes de stœchiométries 1:1, 1:2 et 1:3, tandis que le curium formerait peu de complexes 1:1 et plus de complexes 1:3, ce qui le rendrait moins extractible et pourrait expliquer l'impact favorable du TEDGA sur la sélectivité Am/Cm.

La chimie du procédé EXAm est particulièrement complexe. Pour pouvoir modéliser le comportement de tous les cations à l'étape clé d'extraction à forte acidité, une cinquantaine d'équilibres ont été pris en compte pour construire un modèle thermodynamique le plus représentatif possible [8].

La faisabilité de ce procédé a été démontrée en 2010 au cours d'essais pilotes réalisés en mélangeurs-décanteurs sur solutions simulées puis réelles de haute activité dans l'installation ATALANTE au CEA Marcoule [9]. Plus de 98 % de l'américium a pu être récupéré à partir d'une solution réelle de raffinat PUREX avec d'excellents facteurs de décontamination vis-à-vis du curium et des produits de fission. Des études d'optimisation ont depuis été poursuivies afin d'améliorer la compacité du procédé en l'adaptant au traitement d'un raffinat PUREX plus concentré [6].

Conclusion

La récupération de l'élément américium à partir d'un raffinat PUREX est une des stratégies envisagées afin d'optimiser le cycle du combustible dans un futur parc nucléaire (génération IV). Dans ce contexte, de nouveaux procédés de séparation par voie hydrométallurgique sont en cours d'élaboration pour évaluer la faisabilité et le coût d'une telle séparation.

La faisabilité du procédé EXAm a été démontrée au CEA au cours d'essais haute activité à partir d'un raffinat PUREX réel. L'étape clé est la séparation américium/curium, particulièrement difficile à atteindre aux vues des propriétés

physico-chimiques très semblables de ces deux éléments. L'américium est co-extrait avec les lanthanides légers par le mélange de deux extractants (DMDOHEMA et HDEHP) et la sélectivité Am/Cm est améliorée grâce à un complexant aquo-soluble de type diglycolamide (TEDGA). La spéciation du TEDGA dans les deux phases du procédé EXAm a été étudiée et montre que le TEDGA peut se partager entre la phase aqueuse et la phase organique en formant des espèces de stœchiométries variées. Cette chimie est complexe à modéliser mais peut être responsable de la sélectivité Am/Cm.

Un procédé alternatif est également en cours de développement dans le cadre d'une collaboration européenne (Euro-EXAm) [10]. L'américium est dans ce cas co-extrait avec tous les lanthanides et le curium par l'extractant TODGA (N,N,N',N' -tétraoctyldiglycolamide), puis il est séparé du curium par dés-extraction sélective avec le complexant TPAEN (N,N,N',N' -tétrakis[(6-carboxypyridin-2-yl)méthyl]-éthylènediamine) en milieu faiblement acide. Cette molécule est particulièrement intéressante car elle présente une très forte affinité pour l'américium et elle ne se partage pas entre les deux phases. Des essais pilotes sont prévus prochainement et permettront de statuer sur les gains potentiels de ce nouveau procédé.

Références

- [1] Poinssot C., Rostaing C., Grandjean S., Boullis B., Recycling the actinides, the cornerstone of any sustainable nuclear fuel cycles, *Procedia Chemistry*, **2012**, 7, p. 349.
- [2] Chartier D., Donnet L., Adnet J.M., Electrochemical oxidation of Am(III) with lacunary heteropolyanions and silver nitrate, *Radiochim. Acta*, **1998**, 83, p. 129.
- [3] Mincher B.J., Schmitt N.C., Tillotson R.D., Elias G., White B.M., Law J.D., Characterizing diamylphosphonate (DAAP) as an americium ligand for nuclear fuel-cycle applications, *Solvent Extr. Ion Exch.*, **2014**, 32(2), p. 153.
- [4] Runde W.H., Mincher B.J., Higher oxidation states of americium: preparation, characterization and use for separations, *Chem. Rev.*, **2011**, 111(9), p. 5723.
- [5] Modolo G., Kluxen P., Geist A., Demonstration of the LUCA process for the separation of americium(III) from curium(III), californium(III), and lanthanides(III) in acidic solution using a synergistic mixture of bis(chlorophenyl)dithiophosphinic acid and tris(2-ethylhexyl)phosphate, *Radiochim. Acta*, **2010**, 98, p. 193.
- [6] Marie C., Duchesne M.-T., Pacary V., Vanel V., Montuir M., Rudloff D., Bertrand M., Miguiditchian M., Separation of americium from a concentrated raffinate by liquid-liquid extraction, *Proceedings ISEC Conference*, Würzburg (All.), **2014**, p. 105.
- [7] Charbonnel M.C., Berthon C., Berthon L., Boubals N., Burdet F., Duchesne M.T., Guilbaud P., Mabilly N., Petit S., Zorz N., Complexation of Ln(III) and Am(III) with the hydrosoluble TEDGA: speciation and thermodynamics studies, *Procedia Chemistry*, **2012**, 7, p. 20.
- [8] Pacary V., Burdet F., Duchesne M.-T., Experimental and modeling of extraction of lanthanides in system HNO_3 -TEDGA-{DMDOHEMA-HDEHP}, *Procedia Chemistry*, **2012**, 7, p. 328.
- [9] Bollesteros M.-J., Calor J.-N.I., Costenoble S., Montuir M., Pacary V., Sorel C., Burdet F., Espinoux D., Heres X., Eysseric C., Implementation of americium separation from a PUREX raffinate, *Procedia Chemistry*, **2012**, 7, p. 178.
- [10] Marie C., Duchesne M.-T., Russello E., Kaufholz P., Wilden A., Modolo G., Casnati A., Miguiditchian M., Development of a selective americium separation process using TPAEN as a water-soluble stripping agent, *Proceedings of Global 2015*, Paris (France), **2015**.



C. Marie



V. Pacary



M.-C. Charbonnel



M. Miguiditchian

Cécile Marie et **Vincent Pacary** sont ingénieurs de recherche, **Marie-Christine Charbonnel**, directrice adjointe du service SMCS (Service de Modélisation et Chimie des Procédés de Séparation), et **Manuel Miguiditchian**, chef du laboratoire LCPE (Laboratoire de Conception des Procédés d'Extraction), au CEA, Département de RadioChimie et Procédés, Centre de Marcoule*.

* Commissariat à l'Énergie Atomique et aux Énergies Alternatives, Direction de l'Énergie Nucléaire, Département de RadioChimie et Procédés, Centre de Marcoule, BP 17171, F-30207 Bagnols-sur-Cèze Cedex.
Courriels : cecile.marie@cea.fr ; vincent.pacary@cea.fr ; marie-christine.charbonnel@cea.fr ; manuel.miguiditchian@cea.fr

La radiochimie, une alliée incontournable de la physique nucléaire

L'exemple du protactinium

Claire Le Naour, Céline Cannes, Laurent Tassan-Got et Laurent Audouin

Résumé	La mesure de la section efficace de fission de l'isotope ^{231}Pa induite par neutrons, auprès de l'installation n-TOF du CERN, nécessite la fabrication de cibles de ^{231}Pa en couche mince sur un substrat mince (feuille d'aluminium de 2 μm d'épaisseur). Compte tenu de la rareté de l'isotope ^{231}Pa , du comportement chimique complexe de cet élément et des difficultés inhérentes à la manipulation de matière radioactive, un protocole d'électrodépôt compatible avec les propriétés chimiques particulières du protactinium a été développé en utilisant des analogues stables (Nb, Ta), puis en présence de l'isotope ^{233}Pa à l'échelle des ultra-traces.
Mots-clés	Protactinium, radiochimie, électrodépôt, section efficace de fission.
Abstract	Radiochemistry, a vital ally in nuclear physics: the case of protactinium The measurement of the neutron-induced fission cross section of the isotope ^{231}Pa at n-TOF (neutron time-of-flight) facility of CERN requires the preparation of thin targets of ^{231}Pa deposited on thin backings (2 μm thick aluminium foil). Because of the scarcity of the isotope of interest, the complex behavior of this radioelement and the difficulties in handling radioactive matter, an experimental protocol has been developed with stable chemical analogs of protactinium (Nb and Ta). The feasibility of quantitative Pa electrodeposition has been tested with the isotope ^{233}Pa at tracer scale.
Keywords	Protactinium, radiochemistry, electrodeposition, fission cross section.

Nouveaux réacteurs nucléaires, nouveaux besoins

Parmi les réacteurs nucléaires du futur, la filière impliquant des combustibles à base thorium et non plus uranium pourrait constituer une option intéressante. Afin de prédire l'évolution de ce combustible sous irradiation neutronique et donc d'évaluer le dimensionnement des installations, il est indispensable de disposer de données précises sur les réactions nucléaires mises en jeu : sections efficaces de fission, de capture, désintégrations des radionucléides formés... (figure 1).

Les réactions nucléaires au sein d'un combustible thorié font apparaître notamment deux isotopes de protactinium : l'isotope de masse 233, intermédiaire dans la production du noyau fissile ^{233}U , et l'isotope de masse 231, considéré comme un déchet radiotoxique [1]. Or la section efficace de fission de ^{231}Pa , émetteur alpha de 32 760 ans de période, est mal connue à l'heure actuelle. Cette grandeur représente la probabilité d'interaction entre un neutron et un noyau (^{231}Pa) conduisant à la fission de ce noyau. La détermination directe de ce paramètre est envisagée sur l'installation n-TOF du CERN qui produit un faisceau de neutrons intense dont le spectre en énergie s'étend du « thermique » (25 meV) au GeV. Le dispositif est constitué d'une enceinte étanche pouvant contenir dix détecteurs et neuf cibles en alternance (figure 2). Pour pouvoir détecter en coïncidence les deux

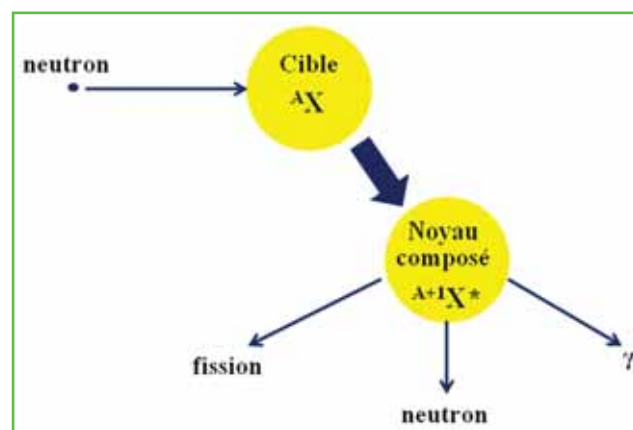


Figure 1 - Schéma des réactions induites par neutrons.

fragments de fission émis par un noyau, les cibles doivent obéir à des critères précis : quelques mg de ^{231}Pa de très grande pureté chimique et radiochimique doivent être répartis de façon homogène et uniforme sur un disque de 8 cm de diamètre, le substrat étant constitué d'une feuille d'aluminium de 2 μm d'épaisseur. Cette géométrie permet d'une part d'optimiser l'interaction de la cible avec le faisceau de neutrons, et d'autre part le passage d'un fragment de fission à travers le dépôt et le substrat.



Figure 2 - Ensemble cibles-détecteurs utilisé sur la ligne n-TOF du CERN.

Le protactinium, un actinide à la chimie capricieuse

Ce radioélément, situé entre le thorium et l'uranium, peut exister aux degrés d'oxydation (IV) et (V) en solution aqueuse et à l'état solide, la forme Pa(V) étant la plus stable. En solution, Pa(V) se caractérise par une tendance très marquée vis-à-vis de l'hydrolyse : la première forme hydrolysée de Pa(V), $\text{PaO}(\text{OH})^{2+}$, est en effet déjà présente en milieu HClO_4 8 M. Cette propriété est à l'origine de la formation d'espèces colloïdales, de processus de polymérisation irréversibles, même en milieu HCl 10 M, pouvant conduire à la précipitation de l'élément [2]. Ainsi, en absence de complexant fort, les solutions de Pa(V) de concentration supérieure à 10^{-5} M – conditions qui correspondent à la quantité de matière à déposer sur une cible –, sont instables. L'affinité très forte de Pa(V) pour les ions fluorure permet de stabiliser l'élément sous la forme des complexes PaF_6^- , PaF_7^{2-} et PaF_8^{3-} [3]. L'existence de purs complexes fluoro a d'ailleurs été mise en évidence en 2005, lors des toutes premières expériences par spectroscopie d'absorption des rayons X réalisées sur cet élément par notre laboratoire [4].

Mais cette forme chimique est incompatible avec les dépôts envisagés, mettant en jeu la technique d'électrodépôt moléculaire (« molecular plating »). En effet, cette technique consiste à électrodeposer un élément sur un substrat conducteur à partir d'un solvant organique (isopropanol/propanol-2, isobutanol/2-méthyl-1-propanol, DMF/diméthylformamide...), le milieu étant rendu conducteur par l'ajout d'une faible quantité d'acide nitrique. Les actinides, électropositifs, ne sont pas réduits à l'état métallique : ils précipitent à la cathode, sous forme d'hydroxyde [5-6]. La mise en œuvre expérimentale et la définition des conditions optimales de dépôt reposent sur des études empiriques (méthode par essais/erreurs) propres à chaque équipe et sont difficiles à reproduire [7].

À l'IPN d'Orsay, des cibles de ^{232}Th , $^{233,234,235,238}\text{U}$ et ^{237}Np ont été réalisées et déjà utilisées sur la ligne n-TOF du CERN [8]. Les dépôts ont été obtenus en appliquant plusieurs centaines de volts entre une feuille d'aluminium de 2 mm d'épaisseur (cathode) et une feuille de platine, le milieu électrolytique étant constitué d'un mélange isobutanol/actinide en milieu HNO_3 0,1 M. Dans ces conditions, des dépôts quantitatifs d'actinide de l'ordre de 300 g/cm² ont été obtenus.

Un traitement thermique ultérieur a permis d'améliorer leur adhérence. Mais l'expérience acquise sur la fabrication de cibles de thorium, uranium et neptunium ne peut pas être transposée au cas du protactinium : les formes anioniques des complexes fluoro ne sont en effet pas compatibles avec un dépôt sur une cathode et la feuille d'aluminium de 2 mm d'épaisseur n'est pas adaptée à une utilisation en anode. Dans des conditions différentes (~ 0,3 g/cm², feuille d'aluminium suffisamment épaisse pour être polie), Duschner *et coll.* mentionnent un dépôt quantitatif de ^{231}Pa , présent initialement sous forme de PaF_7^{2-} , à partir d'isobutanol, mais observent une détérioration du substrat en raison de l'oxydation de l'aluminium. En revanche, la formation de $\text{Al}_2(\text{PaF}_7)_3$ favoriserait l'adhérence [9].

Compte tenu de la rareté de l'isotope ^{231}Pa , de la complexité du comportement chimique de cet élément et des difficultés inhérentes à la manipulation de matière radioactive, une étude préliminaire a été réalisée avec des analogues chimiques stables, niobium et tantale au degré d'oxydation (V), présents également sous forme de complexes anioniques en présence de fluorures (NbOF_5^{2-} , TaF_7^{2-}).

Électrodépôts de niobium, tantale et protactinium

Les électrolyses ont été conduites dans une cellule à deux électrodes, en imposant une tension comprise entre 500 et 600 V, entre une feuille d'aluminium (cathode) et une feuille de platine (anode) à la distance de 1,5 cm. Une étude systématique a été réalisée en considérant l'effet de plusieurs paramètres : la nature du solvant organique, la quantité d'acide nitrique et la durée d'électrolyse. Compte tenu de la fragilité du substrat (2 mm d'épaisseur), les opérations de prétraitement décrites dans la littérature (polissage mécanique, attaque chimique) permettant de favoriser l'adhérence d'un dépôt ne sont pas applicables [5]. Par ailleurs, des analyses par AFM (« atomic force microscopy ») des feuilles d'aluminium mettent en évidence la présence de trous micrométriques qui sont susceptibles de s'agrandir sous l'effet d'un contact prolongé avec une solution acide. C'est pourquoi les feuilles sont simplement essuyées délicatement avec un papier imbibé d'isobutanol. Cet alcool, par rapport à l'isopropanol ou à un mélange de ces deux solvants, s'est avéré ne générer aucun résidu sur le substrat.

La solution électrolytique est constituée d'une aliquote de solution de Nb(V) ou Ta(V) en milieu HF 1 M, acidifiée par des quantités variables d'acide nitrique, puis diluée dans l'isobutanol. La quantité d'acide à ajouter doit être un compromis entre la neutralisation des complexes fluorés et la réduction des protons à la cathode. Le dégagement d'hydrogène gazeux doit en effet favoriser l'agitation et donc la diffusion des espèces sans toutefois limiter l'adhérence du dépôt. Mais l'acide nitrique n'a pas de rôle oxydant vis-à-vis de Nb, Ta et Pa.

Les dépôts subissent ensuite un traitement thermique sous air limité à 350 °C, soit environ 300 °C en dessous des températures de transformation en oxyde (pour le protactinium) et de fusion de l'aluminium. L'analyse élémentaire par fluorescence X a clairement mis en évidence la présence de Nb et Ta dans les dépôts réalisés dans différentes conditions d'électrolyse. Par ailleurs, les images MEB mettent en évidence la transformation, sous l'effet du traitement thermique, d'un dépôt grumeleux non homogène en un dépôt de rugosité moins élevée mais présentant des fissurations. Cette morphologie a très souvent été observée sur les électrodépôts

en milieu organique et serait liée à la vitesse d'évaporation du solvant. L'apparition de craquelures serait d'autant plus favorisée que la volatilité du solvant est élevée [10].

La faisabilité d'un dépôt de protactinium dans les conditions établies pour Nb et Ta a ensuite été testée avec l'isotope ^{233}Pa à l'échelle des ultra-traces. Cet isotope (300 MBq, soit 0,39 g) a été produit par irradiation neutronique de ^{232}Th dans le réacteur OSIRIS du CEA Saclay, et la séparation Pa/Th réalisée par chromatographie d'échange d'ions, afin de disposer d'une solution stock en milieu HF 1 M d'environ 50 MBq/mL, soit $\sim 3 \cdot 10^{-7}$ M initialement. Les solutions à électro déposer sont alors constituées d'un mélange d'aliqutes des solutions mères de Nb et Pa, d'acide nitrique dilué et d'isobutanol.

Le rendement de dépôt en Pa a été déterminé par spectrométrie gamma, en comparant les activités initiales aux activités des surnageants après électrolyse, les mesures étant réalisées dans des conditions géométriques rigoureusement identiques. Des rendements de 40 % ont ainsi été déterminés sur la cathode. En revanche, il a été observé de l'ordre de 2 % de la matière sur l'anode de platine, confirmant la formation partielle de complexes fluoro neutres dans les conditions chimiques mises en œuvre. Pour pallier le rendement trop faible obtenu, deux couches successives ont été déposées. Afin d'augmenter l'adhérence, la cellule est démontée avec précaution (risque de contamination) entre les deux électrolyses et la feuille d'aluminium, maintenue sur le support conducteur en inox, est séchée sous épiradiateur. La cellule est ensuite remontée et une solution électrolytique fraîche est introduite. Un rendement de 40 % est également obtenu pour le deuxième dépôt. Si les images par autoradiographie montrent la faisabilité d'un dépôt multi-couches, elles mettent également en évidence une distribution non homogène des atomes de protactinium (figure 3). Ce défaut n'est toutefois pas problématique pour une application de ce protocole à la fabrication de cibles de ^{231}Pa car celles-ci seront caractérisées par cartographie alpha, ce qui permettra d'identifier avec précision la position des atomes, notamment ceux à l'origine d'une fission lors des expériences sur la ligne n-TOF du CERN.

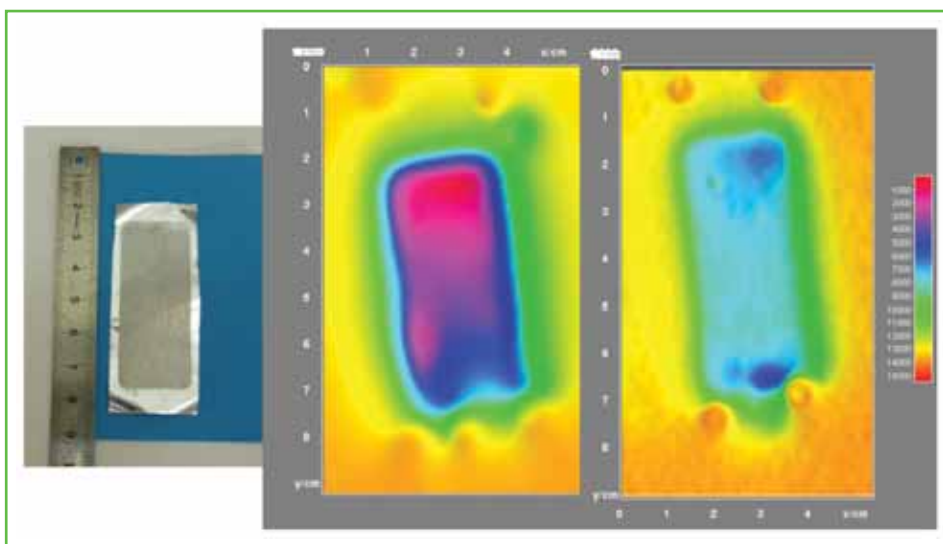


Figure 3 - Cible de (Nb + ^{233}Pa) sur feuille d'aluminium (30 x 70 mm) de 2 mm d'épaisseur (dimensions du dépôt : 54 x 22 mm) et autoradiographies associées.

fission du ^{231}Pa induite par neutrons auprès de l'installation n-TOF du CERN est programmée pour 2017.

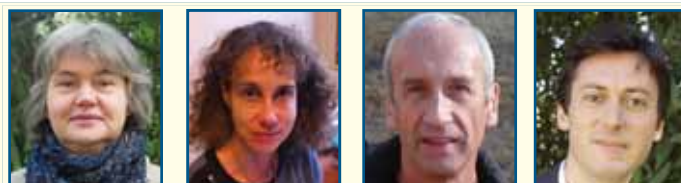
Les auteurs remercient N. Barré-Boscher, J. Mottier et P. Moisy pour leur participation à ce travail, soutenu financièrement par l'IN2P3 et NEEDS (Projet Fédérateur Systèmes Nucléaires).

Références

- [1] Coates D.J., Parks G.T., Safety implications in fast thorium ADSRs, *Ann. Nucl. Energy*, **2012**, 47, p. 115.
- [2] Muxart R., Guillaumont R., Protactinium, Compléments au nouveau *Traité de chimie minérale*, Masson, **1974**.
- [3] Myasoedov B.F., Kirby H.W., Tananaev I.G., Protactinium in the chemistry of the actinide and transactinide elements, 4th ed., L.R. Morss, N. Edelstein, J. Fuger (eds), Springer, **2010**, p. 161.
- [4] Le Naour C., Trubert D., Di Giandomenico M.V., Fillaux C., Den Auwer C., Moisy P., Hennig C., First structural characterization of protactinium(V) single oxo bond in aqueous media, *Inorg. Chem.*, **2005**, 44, p. 9542.
- [5] Ingelbrecht C., Moens A., Eykens R., Dean A., Improved electrodeposited actinide layers, *Nucl. Instr. Meth. A*, **1997**, 397, p. 34.
- [6] Crespo M.T., A review of electrodeposition methods for the preparation of alpha-radiation sources, *Appl. Radiat. Isotopes*, **2012**, 70, p. 210.
- [7] Henderson R.A., Gostic J.M., Burke J.T., Fisher S.E., Wu C.Y., Electrodeposition of U and Pu on thin C and Ti substrates, *Nucl. Instr. Meth. A*, **2011**, 655, p. 66.
- [8] Paradela C. et al. (n-TOF collaboration), Neutron-induced fission cross section of ^{234}U and ^{237}Np measured at the CERN Neutron Time-of-Flight (n-TOF) facility, *Phys. Rev. C*, **2010**, 82, p. 034601.
- [9] Duschner H., Born H.J., Kim J.I., The electrodeposition of protactinium as fluoride from organic solvents, *Int. J. Appl. Rad. Is.*, **1973**, 24, p. 433.
- [10] Vascon A., Santi S., Isse A.A., Kühnle A., Reich T., Drebert J., Eberhardt K., Düllman C.E., Smooth crack-free targets for nuclear applications produced by molecular plating, *Nucl. Instr. Meth. A*, **2013**, 714, p. 163.

Conclusions et perspectives

Pour répondre à une problématique de physique nucléaire liée au développement de réacteurs à combustible thorié, un protocole de fabrication de cibles de ^{231}Pa a été développé. Une étude préalable avec des analogues chimiques du protactinium (niobium et tantale) a permis de s'affranchir des contraintes inhérentes à la manipulation de matière radioactive et d'utiliser les techniques classiques d'analyse de surface. La faisabilité d'un dépôt de protactinium a ensuite été testée avec succès avec l'isotope ^{233}Pa à l'échelle des ultra-traces et en présence de quantité pondérable de niobium. Dans un avenir proche, une purification de plusieurs dizaines de mg de ^{231}Pa sera réalisée afin d'éliminer ses descendants (^{227}Ac , ^{227}Th , ^{223}Ra), et ainsi limiter les débits de dose irradiant les utilisateurs. La mesure de la section efficace de



C. Le Naour

C. Cannes

L. Tassan-Got

L. Audouin

Claire Le Naour et Céline Cannes sont chargées de recherche, Laurent Tassan-Got est directeur de recherche et Laurent Audouin, maître de conférences, à l'Institut de Physique Nucléaire, CNRS-IN2P3, Université Paris-Sud*.

* Institut de Physique Nucléaire, CNRS-IN2P3, Université Paris-Sud, Université Paris-Saclay, F-91406 Orsay Cedex.
Courriel : lenaour@ipno.in2p3.fr

Biomasse : l'avenir de la chimie du carbone ?

Franck Dumeignil, Henri Strub, Hélène Olivier-Bourbigou et Hervé Toulhoat

Résumé Cet article présente une perspective sur les filières actuelles de la chimie biosourcée permettant de produire des molécules à valeur d'usage, des polymères et enfin des biocarburants. Ces filières devront contribuer à réduire notre dépendance envers les hydrocarbures fossiles.

Mots-clés Chimie biosourcée, bioraffineries, biocarburants.

Abstract Biosourced chemistry: the future of carbon chemistry?

This paper presents an overview of the current processing route of biosourced chemistry towards molecules of use value, polymers and biofuels. These routes shall contribute to reduce our dependency on fossil hydrocarbons.

Keywords Biobased chemistry, biorefineries, biofuels.

La transition énergétique consistera pour l'essentiel à réduire la dépendance de l'humanité envers les ressources énergétiques fossiles, qui représentent encore aujourd'hui plus de 95 % de l'énergie primaire consommée. La principale raison en est la nécessité de mitiger le changement climatique annoncé, dont sont données comme principales responsables les émissions anthropiques cumulées de gaz à effet de serre, au premier rang desquels le CO₂ additionnel produit par la combustion des hydrocarbures fossiles. Une autre raison moins flagrante mais récurrente, est la vulnérabilité de l'économie mondiale aux très fortes fluctuations que nous connaissons du prix du pétrole, gouvernées par des facteurs géopolitiques : pays producteurs face aux pays consommateurs, nord et sud, course au développement. Une troisième raison plus lointaine est la finitude intrinsèque de cette ressource énergétique, qui pour l'instant se manifeste surtout par la recherche et la mise en exploitation progressive de gisements moins accessibles et plus marginaux.

La chimie moderne est une pétrochimie, et ses heurs et malheurs sont gérés par le marché des énergies fossiles. La transition énergétique sera donc nécessairement pour ce

qui concerne la chimie une transition depuis la pétrochimie vers une chimie du carbone renouvelable, c'est-à-dire nécessairement issue de la biomasse, majoritairement végétale. La recherche fondamentale et la recherche technologique menées par les chimistes depuis un certain nombre d'années anticipent cette transition, avec une forte incitation des politiques publiques. Pour autant, il existe déjà des activités industrielles rentables en chimie biosourcée.

Nous proposons dans cet article une perspective synthétique sur l'ensemble des filières étudiées actuellement, en nous concentrant sur les transformations ayant lieu dans les bioraffineries primaires et secondaires, pour la production de molécules, biocarburants et polymères biosourcés [1].

De la biomasse aux molécules plateformes [2]

Nous parlerons ici de biomasses vierges issues de la production agricole et forestière (biomasse primaire) ainsi que des matières organiques constituant les déchets et les produits en fin de vie (biomasse secondaire). La *figure 1*

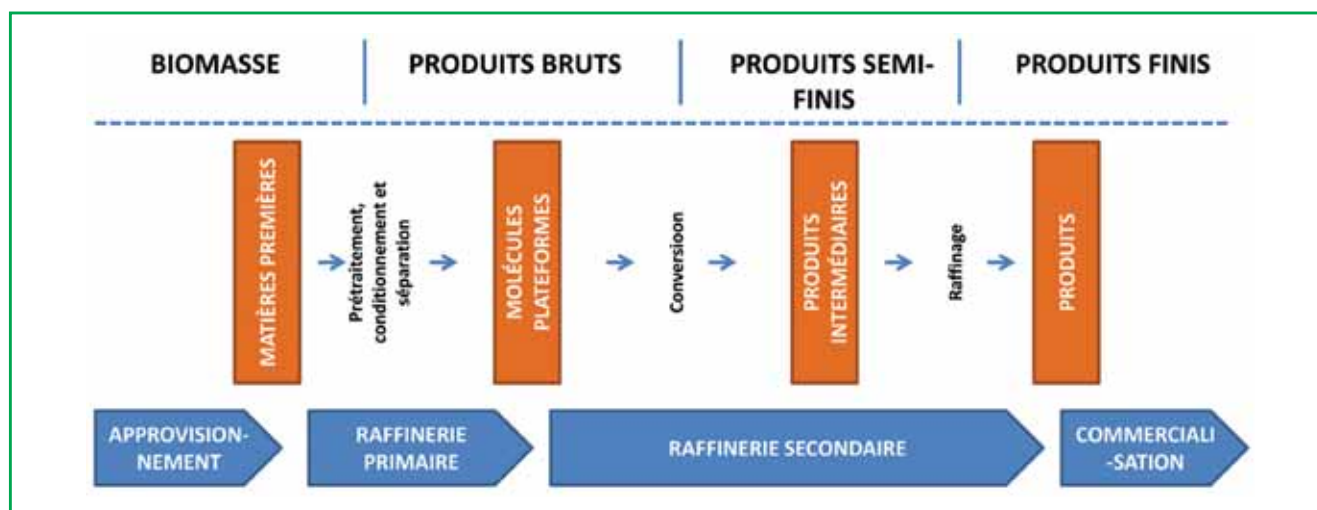


Figure 1 - Étapes de conversion de la biomasse (d'après [3]).

représente les étapes de conversion de la biomasse, depuis les ressources renouvelables jusqu'aux produits finis commerciaux.

Les ressources renouvelables susmentionnées constituent l'approvisionnement de la bioraffinerie. Dans la bioraffinerie dite « primaire », des étapes de séparation plus ou moins complexes sont réalisées afin de générer une matière première plus exploitable pour les procédés chimiques aval. Ainsi, les grands polymères que sont la cellulose, la lignine et l'hémicellulose sont par exemples dissociés par « fractionnement », et les huiles sont extraites des plantes oléagineuses. Même si les composés obtenus peuvent posséder des applications « directes » moyennant une étape intermédiaire de mise en forme et/ou une fonctionnalisation afin de leur conférer des propriétés spécifiques (hydrophobicité, etc.), ils sont dans la majorité des cas transformés à l'aide d'étapes biochimiques. On obtient ainsi un ensemble limité de molécules de base dites « molécules plateformes », correspondant aux « molécules de commodités » d'une pétrorefinerie. Ces molécules sont ensuite converties, raffinées, réagies, formulées dans la bioraffinerie secondaire, dans laquelle la chimie au sens large (catalyse, biocatalyse, thermochimie, etc.) possède un rôle majeur. Des arbres de produits sont ainsi développés pour aboutir *in fine* à des produits finis aux propriétés d'usage ciblées, répondant à des objectifs commerciaux et de rentabilité de la filière.

Des polymères naturels vers les molécules plateformes : cas de la cellulose

La cellulose, biopolymère de glucose, est certainement le polysaccharide possédant le plus grand intérêt au niveau industriel, non seulement en raison de sa très grande disponibilité (45 % de la production annuelle de la biomasse), mais aussi parce qu'elle constitue une ressource non comestible bon marché [4]. Après sa dépolymérisation catalytique en glucose, divers composés chimiques (molécules plateformes ou carburants) peuvent être produits par un ensemble de procédés catalytiques avals (chemo- et/ou biocatalytiques). Cependant, la structure cristalline de la cellulose ne facilite pas la première étape de dépolymérisation en entravant l'interaction avec le catalyseur. Dans la plupart des cas, il faut appliquer des conditions sévères de température et de pression, ce qui complique le contrôle de la sélectivité de la réaction. Dans l'idéal, une conversion directe de la cellulose vers les molécules finales souhaitées serait désirable, mais malgré de nombreux efforts pour mettre au point des procédés intégrés, l'étape initiale de conversion en glucose reste actuellement nécessaire.

Les procédés enzymatiques (avec des cocktails d'enzymes) sont préférés pour l'hydrolyse de la cellulose, étant de loin les plus sélectifs. Leur optimisation passe par la sélection d'enzymes et la mise au point de procédés d'hydrolyse enzymatique les mieux adaptés à chaque configuration de matières premières (résidus et co-produits agricoles, biomasse forestière, cultures dédiées), en vue d'obtenir le meilleur bilan technique, économique et environnemental. Actuellement, le coût, la stabilité et le recyclage des enzymes ainsi que l'utilisation de milieux dilués représentent les principaux freins de ces procédés. Des avancées sont attendues dans ce domaine, notamment de la part du projet français FUTUROL, qui vise essentiellement la production de biocarburants. Il sera évoqué dans la troisième partie de cet article.

Il existe plusieurs succès commerciaux de production de jus sucrés à partir de biomasse cellulosique. Ces procédés impliquant différentes sources de biomasse cellulosique conduisent à des jus sucrés dont le coût est aujourd'hui compétitif (0,30 €/kg) avec ceux traditionnellement obtenus à partir de ressources alimentaires comme le maïs, la canne à sucre ou la betterave. Dans la plupart des cas, ces technologies ont pour objectif de produire des jus sucrés fermentescibles pour la production d'éthanol. En revanche, l'utilisation de ces jus pour la production de molécules plateformes nécessite encore de surmonter des barrières conséquentes, notamment liées à des problèmes de dilution trop importants, de pureté et de séparation des sucres. De plus, les procédés (bio)catalytiques de transformation des sucres souffrent d'un manque de compétitivité par rapport aux procédés basés sur l'utilisation du carbone fossile.

Très clairement, il existe aujourd'hui une demande importante, et donc des opportunités pour explorer de nouveaux procédés/technologies capables de convertir la cellulose en glucose ou glucanes, avec des puretés et des concentrations compatibles pour une utilisation en chimie fine.

La lignine, un biopolymère très difficile à déconstruire sélectivement

Les applications potentielles de la lignine peuvent être classées en fonction de divers critères, incluant l'état de l'art de chaque approche technologique [5]. Dans le cas de transformations impliquant une étape catalytique [6], la voie la plus simple – mais pas nécessairement la plus rationnelle du point de vue économique – passe par une étape de thermochimie permettant de générer du gaz de synthèse, lequel peut ensuite être converti en divers composés suivant l'option catalytique aval choisie.

Nature des molécules plateformes

Issues des procédés évoqués ci-dessus, diverses molécules plateformes peuvent être obtenues. La figure 2 recense ainsi un ensemble de molécules de C1 à C6 (certaines d'entre elles étant reliées par des conversions chimiques, l'on pourrait potentiellement parler de molécules plateformes « primaires » et « secondaires »). Elles sont pour la plupart dérivées du glucose, lui-même pouvant être issu de la cellulose. Cependant, certaines sont, par exemple, issues de sucres en C5 constituant l'hémicellulose, voire de prétraitement d'huiles végétales comme le glycérol. On pourrait aussi ajouter à cet ensemble de molécules tout un panel de composés gras (principalement esters méthyliques et acides).

La figure 2 recense donc un ensemble de molécules candidates au titre de « molécule plateforme ». Ce sont des applications commerciales avérées qui permettront à certaines d'entre elles de se distinguer et de s'installer sur le long terme dans le paysage du renouveau industriel biosourcé. Gageons ainsi que certaines ne s'avèreront finalement pas stratégiques à l'avenir alors que d'autres s'imposeront comme molécules clés du secteur. N'excluons pas non plus la possibilité de voir d'autres molécules émerger dans ce palmarès.

La liste des molécules véritablement plateformes des bioraffineries va ainsi progressivement s'affiner au fil des années pour converger vers un nouveau modèle de chaîne de valeur.

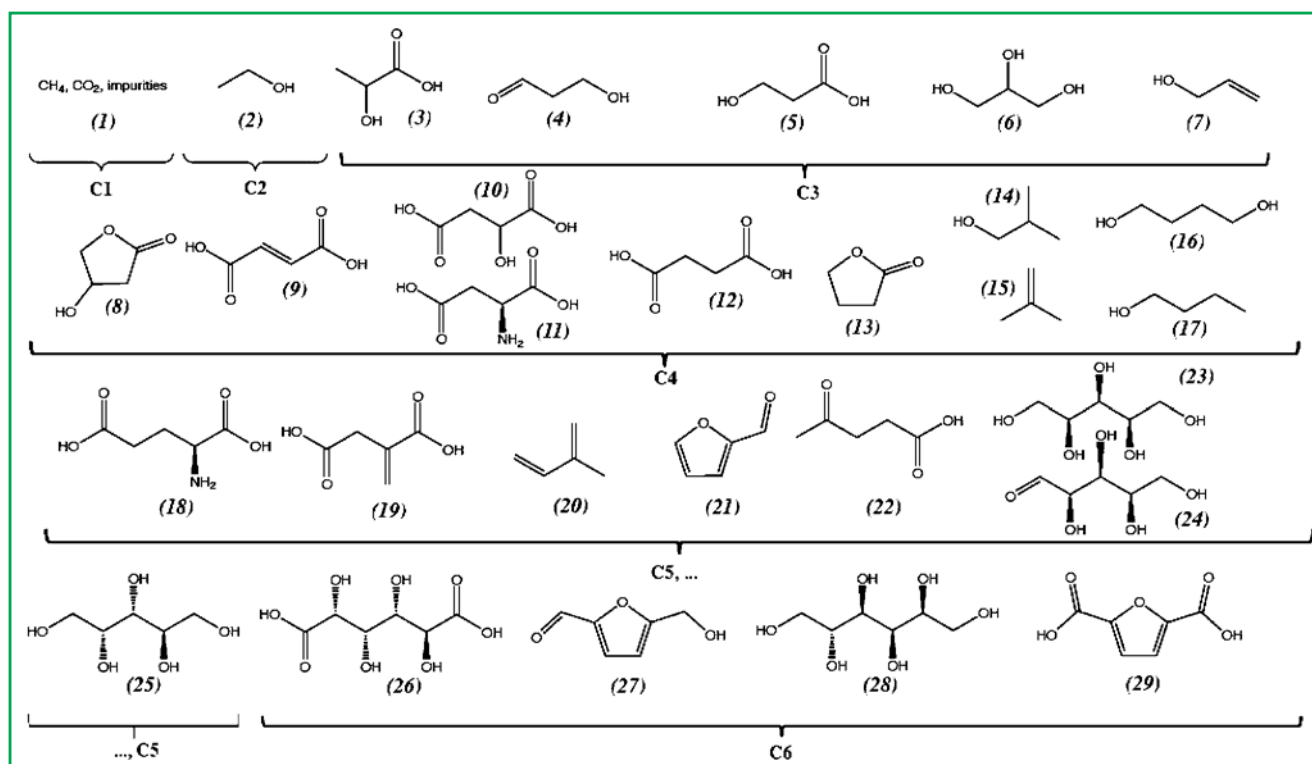


Figure 2 - Molécules plateformes potentielles de C1 (biogaz) à C6 (d'après [7]).

Chimie fine à partir de plateformes biosourcées

Molécules plateformes issues des sucres ou des polysaccharides

Afin de faciliter la lecture de ce paragraphe, nous allons aborder les utilisations des molécules plateformes en les classant par fonctions (les numéros entre parenthèses en italique renvoient aux formules présentées dans la figure 2).

• **Diols** : le butane diol-1,4 (16) auquel on peut ajouter le propane diol-1,3 obtenu par fermentation de sucre, le propylène glycol obtenu par hydrogénation catalytique du glycérol ou conjointement avec l'éthylène glycol par hydrogénation catalytique de sucres en C5 ou en C6, voire par hydrogénation catalytique de la cellulose, sont utilisés principalement pour la production de polyesters ou de polyéthers.

• **Diacides** : ce sont des intermédiaires dans la synthèse de polyesters, polyamides et de plastifiants. L'acide succinique (12) est utilisé pour le poly(butylène succinate) (PBS) en combinaison avec le butanediol-1,4, qui lui-même peut être obtenu par fermentation à partir de sucre ou par hydrogénation catalytique de ce même acide succinique. Plusieurs voies conduisant à l'acide adipique, un autre diacide utilisé dans les polyesters et polyamides, sont en cours de développement : une conversion biologique au départ d'acides gras et une hydrodésoxygénation catalytique de l'acide glucarique (26). Des diacides alpha-oméga aliphatiques plus longs (C9, C10...) issus de l'oléochimie trouvent également leur application dans la synthèse des polyesters, polyamides et plastifiants. Enfin, l'acide furanedicarboxylique (FDCA) (29), qui peut être préparé soit par oxydation de l'hydroxyméthyl furfural (27) (lui-même obtenu par déshydratation du fructose), soit par fermentation de sucres, est utilisé pour

produire du polyfuranoate d'éthylène (PEF) à l'échelle pilote. Cette alternative biosourcée au polytéréphtalate d'éthylène (PET) présente de plus l'avantage d'une meilleure propriété de barrière aux gaz que le PET, ce qui est apprécié dans l'emballage alimentaire.

• **Diacides comportant des doubles liaisons réactives** : l'acide fumarique (9) et l'acide itaconique (19) permettent d'introduire les doubles liaisons nécessaires à la réticulation dans les polyesters insaturés. La polymérisation radicalaire de l'acide itaconique permet d'obtenir un polymère superabsorbant qui trouve des applications en hygiène.

• **Diamines** : ces précurseurs de polyamides et de diisocyanates sont obtenus par deux voies à partir des molécules plateformes. La voie chimique au départ des diacides consiste à passer par le diamide, le dinitrile pour aboutir à la diamine primaire en conservant le nombre de carbones du diacide initial. La seconde voie, biologique, consiste à fermenter les sucres en lysine, un acide aminé qui est ensuite décarboxylé enzymatiquement en pentane diamine-1,5.

• **Hydroxy acides** (3) et (5) et **lactones** : ce sont également des précurseurs de polyesters. L'acide lactique (3), obtenu par fermentation de sucre, peut être obtenu sélectivement sous forme d'énantiomère L ou D. Lors de la polymérisation, il n'y a pas racémisation, ce qui permet de contrôler la tacticité du polymère et donc ses propriétés thermomécaniques. Notons aussi que l'acide lactique en tant que tel est un additif alimentaire et un agent bactéricide. Enfin, des lactates de monoalcools légers sont utilisés en tant que solvants. La déshydratation de l'acide hydroxy propionique (5) conduit à l'acide acrylique.

• **Lactones comportant un cycle à cinq membres** (8) et (13) : elles sont relativement stables et sont utilisées en tant que solvants.

• **Monoalcools** (2), (14) et (17) : ils sont utilisés comme solvants en tant que tels ou après estérification avec de l'acide acétique ou butyrique. Leur déshydratation conduit aux

oléfines correspondantes. Dans le cas de l'éthanol, des procédés catalytiques avec des rendements supérieurs à 99 % conduisent à l'éthylène et de là à l'ensemble de la chimie connue de l'éthylène. Dans la pratique, les unités industrielles existantes convertissent cet éthylène en polyéthylène et en oxyde d'éthylène destiné à l'éthoxylation et à l'éthylène glycol utilisé dans le PET partiellement biosourcé, constituant des bouteilles « vertes » contenant de l'eau ou du soda.

- **Furfural (21)** : son hydrogénation partielle conduit à l'hydroxyméthyl furane, un monomère permettant de produire les résines thermodurcissables dites « furaniques ». Des hydrogénations plus poussées avec saturation des doubles liaisons du cycle conduisent au 2-hydroxyméthyl tétrahydrofurane et au 2-méthyl tétrahydrofurane, tous deux utilisés en tant que solvants.

- **Acide lévulinique (22)** : par estérification avec des alcools légers, on obtient des solvants, mais cet acide a aussi été proposé comme intermédiaire dans la synthèse de résines thermodurcissables.

- **Isoprène (20)** : monomère permettant de produire des élastomères.

- **Propylène** : cette oléfine conduisant au polypropylène et à toute la chimie des C3 est obtenue par fermentation de sucres.

- **Isobutène (15)** : cette oléfine, obtenue directement par fermentation de sucres ou par déshydratation catalytique de l'isobutanol, peut être polymérisée en polyisobutène, un polymère de basse transition vitreuse, oligomérisée puis hydrogénée en isooctane (essence), isododécane et isohexadécane (carburant pour l'aviation). Cette oléfine peut aussi être convertie en paraxylène, ou réagir avec une molécule d'éthanol pour conduire à l'éthyl tertio-butyl éther (ETBE), solvant et biocarburant ajoutés à l'essence.

- **Alcool allylique (7)** : comonomère dans la production de polymères hydroxylés.

- **Acide glucarique (26)** : complexant des métaux proposé en adoucissement de l'eau ou comme agent anticorrosion. Son hydrodésoxygénation catalytique est une voie d'accès à l'acide adipique.

Enfin, dans le domaine des polymères, il ne faut pas oublier la fermentation de sucres ou d'acides gras volatils en polyhydroxyalcanoates (PHA). Au fur et à mesure de leur formation, ces polyesters s'accumulent dans les micro-organismes qui les produisent, ce qui complique la récupération de ces polymères qu'il faut extraire de la biomasse après lyse des cellules, mais le procédé est industriel.

Molécules obtenues au départ de triglycérides

À température ambiante, les triglycérides peuvent se présenter sous forme solide (graisses et cires) ou sous forme liquide (huile). Leur structure générique est néanmoins la même : ce sont des triesters de glycérol estérifiés par des acides gras, c'est-à-dire des monoacides terminaux linéaires comportant un nombre pair d'atomes de carbone qui varie entre C8 et C24, les plus répandus étant en C18/C16. Ces acides gras peuvent aussi comporter une ou plusieurs doubles liaisons généralement non conjuguées, ainsi que, dans le cas de l'acide ricinoléique, un groupement hydroxy. Leur état physique, notamment leur point de fusion, dépend de la nature de ces acides gras ; dans la série des acides gras saturés, le point de fusion augmente avec la longueur de la chaîne grasse ; à longueur de chaîne grasse équivalente, le point de fusion diminue avec le nombre de doubles

liaisons présentes. Un triglycéride d'origine végétale ou animale donné comporte généralement plus d'un seul type d'acide gras.

Il existe deux sites réactifs sur ces triglycérides : la fonction ester et les doubles liaisons de la chaîne grasse.

La chimie impliquant les fonctions ester

La réaction de saponification, c'est-à-dire la réaction d'un hydroxyde alcalin avec un triglycéride conduisant au glycérol et aux sels alcalins des acides gras, appelés savons, est probablement la plus vieille réaction connue conduisant à un tensioactif. Après séparation des sels d'acide gras du glycérol, on peut récupérer les acides gras libres par acidification, mais ceux-ci peuvent aussi être obtenus par hydrolyse acidocatalysée des triglycérides. L'autre réaction que l'on pratique couramment sur les triglycérides est la transestérification avec des monoalcools généralement courts. Les utilisations de ces monoesters vont du biodiesel pour les esters méthyliques, aux solvants. Dans ce dernier cas, l'utilisation d'un monoalcool branché permet d'abaisser le point de fusion du monoester obtenu. Un exemple particulier de transestérification/estérification de triglycérides comportant plusieurs doubles liaisons par chaîne avec des polyols (pentaérythritol) et de l'anhydride phthalique conduit aux résines alkydes, bases des peintures à l'huile.

La chimie impliquant les doubles liaisons

Elle peut se pratiquer directement sur les triglycérides, sur les esters obtenus à partir de ces triglycérides ou sur les acides gras libres.

- **Époxydation** : les époxydes obtenus à partir des triglycérides peuvent être utilisés en tant que plastifiants, mais en les faisant réagir avec des acides insaturés, comme l'acide acrylique par exemple, on obtient des résines à réticulation radicalaire. L'hydrolyse des fonctions époxy conduit à des polyols pour résines polyuréthane.

- **Coupeure oxydante des doubles liaisons** conduisant à des diacides et des monoacides plus courts, le cas le plus typique étant la coupeure de l'acide oléique en acide nona-dioïque et en acide nonanoïque (pélargonique) utilisable comme désherbant, ou comme lubrifiant après estérification avec des polyols.

- **Coupeure alcaline de l'acide ricinoléique** conduisant à de l'acide décadioïque (sébacique) et de l'octanol valorisable en solvant. Le ricinoléate de méthyle peut être craqué thermiquement en heptanal, précurseur d'heptanol ou d'acide heptanoïque, et en 10-undécénoate de méthyle, précurseur de polyamide 11.

- **Auto-métathèse d'oléate de méthyle** conduisant à de l'octadécénoate de méthyle et du 9-octadécène. La métathèse d'huiles riches en acide oléique avec de l'éthylène conduit à du décène-1, un précurseur pour les lubrifiants ; l'autre fragment, un triester de glycérol, est hydrolysé en acide 9-décénique, précurseur de polyamide 10.

- **Dimérisation catalytique des acides gras polyinsaturés en C18** conduisant à des acides gras dimères en C36, en fait un mélange de diacides gras cycliques obtenus par réaction de Diels Alder après isomérisation d'une partie des doubles liaisons en doubles liaisons conjuguées et de diacides non cycliques. Tous les diacides ou diesters d'alcools légers mentionnés ci-dessus sont des précurseurs importants pour des polyesters, des polyamides ou des plastifiants.

Pour compléter ce tableau, il faut également mentionner les réactions d'hydroformylation et d'hydroaminométhylation, toutes deux catalytiques et permettant d'introduire des

fonctions hydroxy ou amine sur les triglycérides ou sur d'autres esters d'acides gras, générant ainsi des précurseurs de polyuréthanes ou de polyurées.

Valorisation du glycérol

Le glycérol peut être utilisé tel quel comme ingrédient dans diverses formulations où l'on valorise sa viscosité ou son pouvoir de retenir l'eau. Il peut être :

- métabolisé par certains micro-organismes et se substituer aux sucres dans certaines fermentations ;
- oligomérisé pour servir de plastifiant ou d'agent de rétention d'eau par exemple en agroalimentaire ou en cosmétique ;
- hydrogéné catalytiquement en propylène glycol ;
- converti en épichlorhydrine, un intermédiaire important pour la production de résines époxy ;
- déhydraté en acroléine, un intermédiaire dans la synthèse de l'acide acrylique ;
- oxydé en dihydroxy acétone (agent bronzant) ou en acide glycolique.

La filière terpénique

Certaines plantes produisent de l'isoprène et des oligomères linéaires ou (poly)cycliques d'isoprène. Des réactions complémentaires d'oxydation peuvent ensuite intervenir conduisant à des alcools, des aldéhydes, cétones, acides. L'ensemble de ces composés est globalement désigné sous le nom générique de terpènes ; il existe plus de 40 000 molécules répertoriées dans cette famille.

Biocarburants et pétrochimie biosourcée

Qu'appelle-t-on biocarburants ?

En 2012, la consommation mondiale de carburants dans le secteur des transports routiers atteint 1,89 GTep. La filière biocarburants représente 3,4 % (62 MTep) de cette consommation (tous carburants confondus), l'incorporation de biocarburants dans les autres formes de transport, aérien et maritime, restant peu significative.

On peut classer les biocarburants en deux générations. La première génération (1G) est produite à partir de cultures alimentaires telles que la canne à sucre, le maïs, le blé, le colza, l'huile de palme, la betterave, etc. Il s'agit principalement de l'éthanol pour les moteurs à essence, le plus utilisé des biocarburants avec une part d'environ 75 %, essentiellement consommé en Amérique du Nord, Amérique latine et Brésil, et de l'ester méthylique d'huile végétale (colza, soja, palme par ex.), dit EMHV ou biodiesel. Ce dernier représente une part d'environ 25 % des consommations mondiales des biocarburants. Cependant, l'impact de ces carburants 1G est controversé et leur utilisation très largement décriée : compétition d'usage entre ressources agricoles et énergétiques, niveau de réduction des GES, prise en compte des changements indirects d'usage des sols... Ceci a amené la Commission européenne à proposer un plafonnement d'incorporation de la première génération autour de 7 %.

Pour augmenter la disponibilité des biocarburants, les carburants dits de deuxième génération (2G) ont été introduits. Ces carburants avancés sont issus de constituants végétaux non alimentaires ou de biomasse forestière/industrie du bois tels que les pailles de céréales, tiges, bagasses

de cannes à sucre, bois et résidus, cultures dédiées à fort rendement tel le miscanthus, déchets ménagers, etc. Le gisement de cette biomasse est beaucoup plus important que les ressources de première génération, son coût est moindre et sa culture nécessite moins d'entrants (énergie, eau), avec pour conséquence un bilan GES *a priori* plus favorable. On estime actuellement que 5 % au moins de la production totale de biomasse mondiale pourrait être mobilisable pour la production d'énergie, soit 6 GTep d'énergie primaire.

Il existe une autre source potentielle de biocarburants avancés, nommée la 3G : la filière algale. Celle-ci reste encore en phase exploratoire (bilans énergétiques encore négatifs et coûts prohibitifs).

La production des biocarburants : des filières variées

Comme décrit précédemment, les biocarburants se distinguent par la ressource utilisée pour les produire : 1G, 2G et 3G. Ils peuvent se distinguer également par leur mode de production, c'est-à-dire par le mode de conversion de la biomasse qu'ils mettent en jeu.

Biocarburants 1G

- *Le biodiesel (EHVM)* est obtenu par une réaction catalysée de transestérification des triglycérides de l'huile végétale avec un alcool léger comme le méthanol. Les carburants EHVM issus de ces technologies éprouvées ont d'excellentes qualités pour les motorisations diesel : indice de cétane élevé, absence de soufre et d'hydrocarbures aromatiques, propriétés à froid ajustables. Cependant, ces EHVM contiennent de l'oxygène ; leur stabilité à l'oxydation peut poser des problèmes et leurs propriétés restent dépendantes des charges utilisées pour leur production. Leur niveau d'incorporation au diesel fait l'objet de limitations réglementaires. Pour contourner ces limitations, une autre voie, décrite ci-après, a été développée [8].

- *Les huiles végétales hydrotraitées (« hydrotreated vegetable oils », HVO)* : la structure chimique des huiles végétales présente l'intérêt d'être composée de chaînes grasses hydrocarbonées similaires à celles des hydrocarbures des coupes gazoles. Il est alors possible de les hydrotraiter pour produire des paraffines linéaires comme bases gazoles mais également kérosènes, moyennant une hydro-isomérisation complète des paraffines pour atteindre les propriétés à froid. Ces bases sont complètement exemptes d'oxygène, et donc largement compatibles et complètement miscibles avec les carburants d'origine fossile, sans modification du véhicule. Ces HVO présentent en outre l'avantage de pouvoir être produites à partir de graisses animales et d'huiles usagées. Leur consommation et leur production (1 Mtep en 2011) mondiales est encore faible comparée aux EMHV (17,2 Mtep consommées en 2011 dans le monde) [9].

Biocarburants 2G

La fabrication de biocarburants 2G fait appel à deux voies principales de transformation : la voie thermochimique (*via* gazéification ou pyrolyse rapide, pyrolyse catalytique ou liquéfaction directe) et la voie biochimique (*figure 3*). Une voie hybride est également développée (par exemple par INEOS Bio) qui combine une voie thermochimique (gazéification) et une biochimique (fermentation du gaz de synthèse en alcools notamment).

- *Voie thermochimique « biomass to liquid » (BtL)* : les voies thermochimiques (traitement thermique) décomposent la

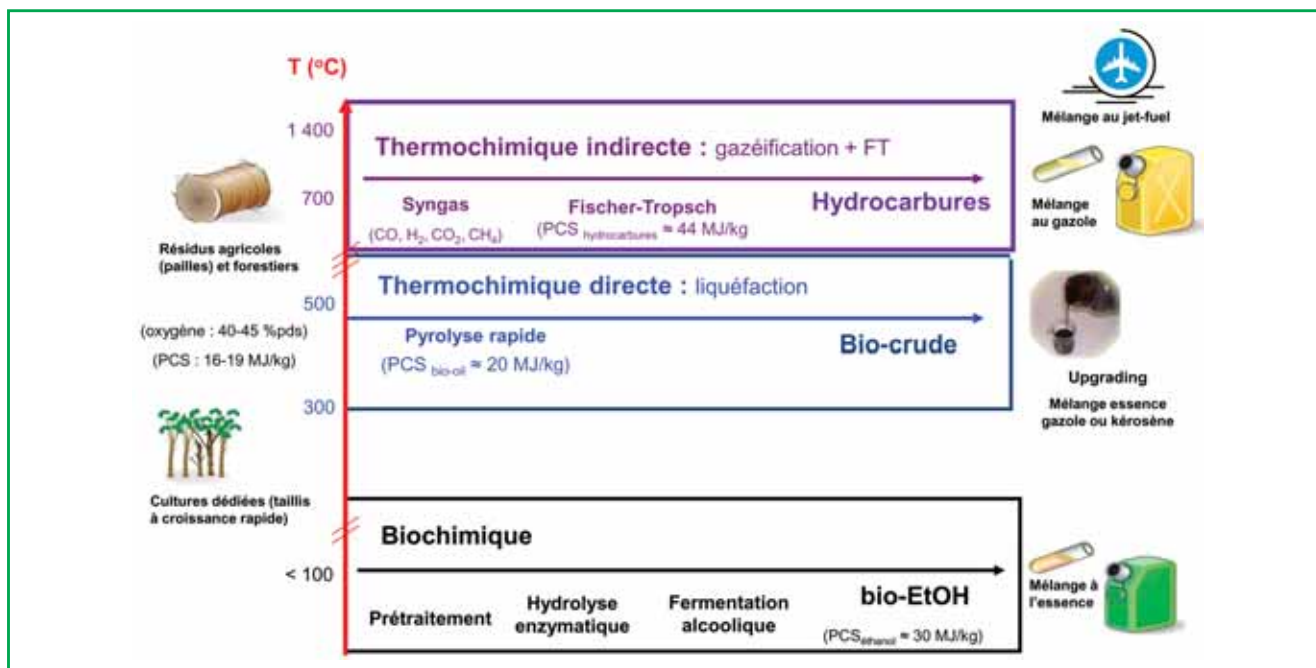


Figure 3 - Différentes voies de conversion de la biomasse lignocellulosique pour la production de biocarburants.

biomasse lignocellulosique solide et hétérogène en gaz (gaz de synthèse ou méthane de synthèse) ou en liquide (bio-huile ou huile de pyrolyse). La voie BtL fait intervenir une gazéification pour produire du gaz de synthèse ($\text{CO} + \text{H}_2$) qui, après purification, est transformé par synthèse catalytique Fischer-Tropsch en produits liquides de type gazole ou kérosène. Cette voie est développée dans le projet français BioTfuel porté par six partenaires [10]. Deux unités pilotes de démonstration sont en construction : pour la préparation de la biomasse par torréfaction (site d'Avril en Picardie) et pour la gazéification (site de Total, Flandre).

- *Voie biochimique vers l'éthanol 2G* : la voie biochimique fait intervenir les étapes successives de prétraitement, d'hydrolyse enzymatique des polysaccharides en sucres monomères et de fermentation des sucres en alcool (aujourd'hui éthanol). Comme évoqué plus haut, l'étape de prétraitement (action chimique et/ou physico-chimique) de la biomasse est très différente de celle des procédés thermochimiques. En France, le projet FUTUROL, qui associe onze acteurs majeurs du domaine, entre dans sa phase de prototypage. La mise au point du procédé s'est effectuée dans le pilote de Pomacle-Bazancourt [11].

De la pétrochimie d'aujourd'hui à la production de polymères par chimie biosourcée

Les ressources fossiles comme le gaz, le charbon et le pétrole servent essentiellement à fournir de l'énergie pour le chauffage et le transport. La pétrochimie récupère environ 10 % de ces ressources sous forme de produits raffinés (naphta, éthane, gaz de synthèse).

Quelles sont les moteurs du développement des produits biosourcés ?

On assiste à une tendance de fond du consommateur qui fait le choix croissant de produits responsables et notamment biosourcés.

Il existe déjà de nombreux exemples de produits biosourcés pour la cosmétique, les détergents, les fibres textiles, les

produits d'hygiène, d'entretien et les plastiques, mais les productions sont à petite échelle. Dans le cas des matières plastiques, qui représentent environ 40 % en volume de l'activité pétrochimique, le taux d'incorporation du biosourcé n'est estimé qu'à 0,5 % en 2012. D'après les estimations de European Bioplastics (association professionnelle du secteur), la capacité de production mondiale de bioplastiques devrait atteindre 7,8 Mt en 2019 (1,7 Mt en 2014). Le bio-PET30 (partie éthylène glycol seule biosourcée), non biodégradable, est en tête des parts de marché en 2014 (35,4 %), devant les polyesters biodégradables ou l'acide polylactique (PLA).

L'éthanol 2G : une molécule plateforme ?

Dans une logique d'accompagnement des biocarburants 2G, l'éthanol pourrait devenir une molécule plateforme pour la chimie des grands intermédiaires biosourcés (figure 4). À titre d'exemple, nous pouvons citer le développement de la technologie de production de bioéthylène par déshydratation de l'éthanol (procédé AtoTM, développé conjointement par Total Raffinage-Chimie, Axens et IFP Energies nouvelles). Le bioéthylène rentre dans la chaîne de valeur de la pétrochimie pour produire des biopolymères (LLDPE et HDPE) et des bioplastiques (MEG pour PET). Le bioéthanol peut également permettre de produire du biobutadiène pour la fabrication de caoutchouc synthétique, particulièrement pour les pneus. Enfin, la production de grandes capacités de bioaromatiques (BTX : benzène-toluène-p-xylène) à un coût compétitif peut être envisagée par un procédé de pyrolyse rapide (« catalytic fast pyrolysis », CFP) directement à partir de biomasse non alimentaire (alliance Anellotech, Axens et IFP Energies nouvelles [12]).

Conclusions et perspectives

La concrétisation du concept de bioraffinerie [7] pourrait insuffler un nouvel essor économique à l'ensemble de notre société. Cependant, les bioraffineries doivent traiter des matières premières aussi diversifiées que la cellulose,

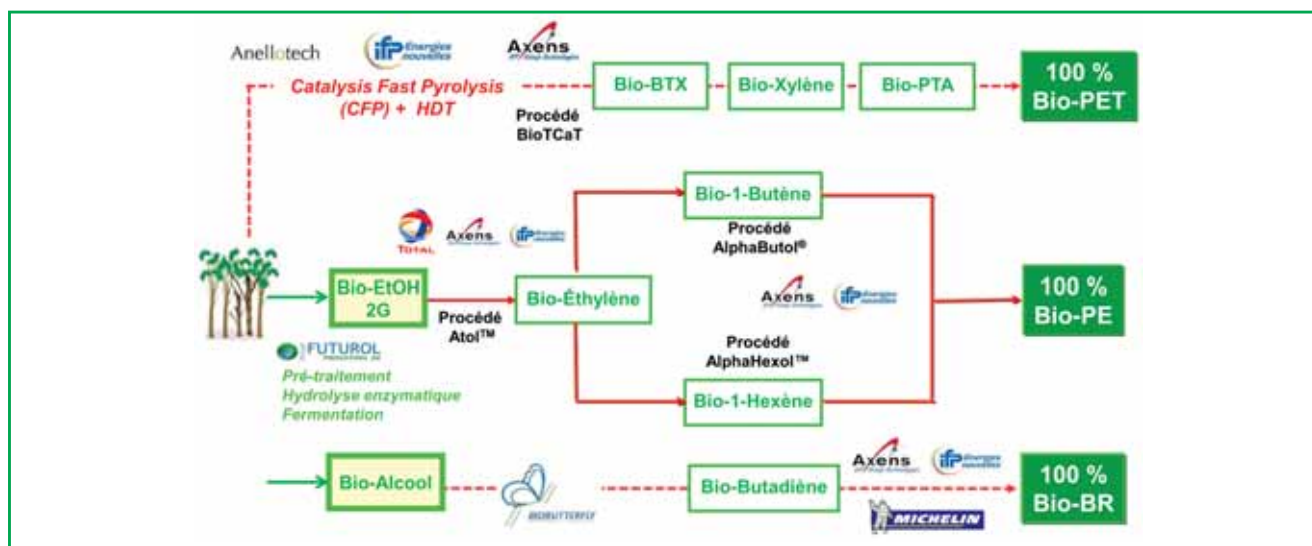


Figure 4 - Schéma de production de biopolymères et de bioplastiques, développement collaboratif entre IFP Energies nouvelles et ses partenaires industriels.

l'hémicellulose, les huiles végétales, la lignine, etc., à l'aide d'un ensemble de technologies spécifiquement développées pour tirer le meilleur parti de chaque fraction.

La production de biocarburants continue à augmenter, mais après une très forte croissance jusqu'en 2008, elle croît à un rythme moins soutenu. Ceci s'explique par un contexte économique et réglementaire assez volatil. Un cadre réglementaire stable est nécessaire pour que ces filières puissent arriver à maturité.

En réponse à la question titre : oui, la biomasse peut être l'avenir de la chimie du carbone, source de tant de valeur pour nos sociétés modernes, et ce en phase avec une diminution de notre dépendance aux hydrocarbures fossiles dans le cadre de la transition énergétique.

Les premiers obstacles à cette contribution majeure à une transition écologique ne sont pas purement techniques, mais géopolitiques et socioéconomiques. Le prix du pétrole anormalement bas en est un, mais c'est aussi un facteur de relance des économies occidentales. En regard, il sera indispensable de diminuer encore le coût de la biomasse et de son approvisionnement. L'organisation des filières d'approvisionnement à toutes les échelles territoriales, comme les choix d'implantation géographique des bioraffineries et/ou unités de prétraitement ainsi que leur dimensionnement seront cruciaux. Il s'agit de problèmes couplés d'optimisation économique et énergétique.

Notes et références

- [1] Voir aussi le numéro « Biotechnologies et chimie : nouveaux développements », *L'Act. Chim.*, **2013**, 375-376, en particulier la partie « Bioraffineries et chimie du végétal », p. 46-67.
- [2] Cette partie est largement inspirée d'un travail collectif réalisé à partir de l'été 2015 sous l'impulsion du département Innovation de l'Union des Industries Chimiques et qui a consisté à réunir des acteurs académiques de la chimie pour réfléchir aux grands enjeux de la chimie à l'horizon 5-10 ans. En particulier, les contributions de M. O'Donohue, INSA Toulouse, et F. Jérôme, IC2MP Poitiers, ont été mises à profit.
- [3] Joint European Biorefinery Vision for 2030, Star-Colibri, Strategic targets for 2020 – Collaboration Initiative on Biorefineries, www.forestplatform.org/en/about-ftp/ftp-research-projects/star-colibri (consulté le 28/03/16).
- [4] Corma A., Iborra S., Velty A., Chemical routes for the transformation of biomass to chemicals, *Chem. Rev.*, **2007**, 107, p. 2411 ; Gallezot P., Conversion of biomass to selected chemical products, *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, 41, p. 1538 ; De Vyver S.V., Geboers J., Jacobs P.A., Sels B.F., Recent advances in the catalytic conversion of cellulose, *ChemCatChem*, **2011**, 3, p. 82 ; Stöcker M., Biofuels and biomass-to-liquid fuels in the biorefinery: catalytic conversion of lignocellulosic biomass using porous materials, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, 47, p. 9200 ; Mascau M., Nikitin E.B., Direct,

high-yield conversion of cellulose into biofuel, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, 47, p. 7924.

- [5] Holladay J.E., Bozell J.J., White J.F., Johnson D., *Top Value-Added Chemicals from Biomass, Volume II - Results of Screening for Potential Candidates from Biorefinery*, PNNL-16983, **2007**.
- [6] Zakzeski J., Bruijninx P.C.A., Jongerijs A.L., Weckhuysen B.M., The catalytic valorization of lignin for the production of renewable chemicals, *Chem. Rev.*, **2010**, 110(6), p. 3552.
- [7] Katryniok B., Jérôme F., Monflier E., Paul S., Dumeignil F., Biomass-derived molecules conversion to chemicals using heterogeneous and homogeneous catalysis, in *Biorefineries - An Introduction*, M. Aresta, A. Dibenedetto, F. Dumeignil (eds), de Gruyter, **2015**, Chap. 6, p. 141-164.
- [8] Daudin A., Maury S., Vallée C., Production de biocarburants à partir de ressources oléagineuses, *OCL*, **2012**, 19(8), p. 29.
- [9] Scharff Y., Asteris D., Fédo S., Catalyst technology for biofuel production: Conversion of renewable lipids into biojet and biodiesel, *OCL*, **2013**, 20(5), D502.
- [10] Vigie J.C., Ullrich N., Porot P., Bournay L., Hecquet M., Rousseau J., BioTfuel Project: targeting the development of second-generation biodiesel and biojet fuels, *Oil & Gas Science and Technology*, **2013**, 68(5), p. 935.
- [11] Voir : Chauvet J.M., Allais F., Le Hénaff Y., Schieb P.-A., Théoleyre M.-A., La bioraffinerie de Bazancourt-Pomacle : une plate-forme d'innovation ouverte au cœur d'un complexe agro-industriel, *L'Act. Chim.*, **2013**, 375-376, p. 49.
- [12] Tullo A.H., Anellotech advances in bioaromatics, *Chem. Eng. News*, **2015**, 93(6), p. 15.



F. Dumeignil



H. Strub



H. Olivier-Bourbigou



H. Toulhoat

Franck Dumeignil est professeur à l'Université de Lille et directeur de l'UCCS, Université Lille 1¹.

Henri Strub est consultant en chimie biosourcée, retraité de Total².

Hélène Olivier-Bourbigou est chef du Département Catalyse Moléculaire, IFP Energies nouvelles, Direction Catalyse et Séparation, Solaize³.

Hervé Toulhoat (auteur correspondant) est directeur-adjoint à la Direction scientifique d'IFP Energies nouvelles⁴.

¹ Univ. Lille, CNRS, Centrale Lille, ENSCL, Univ. Artois, UMR 8181, UCCS – Unité de Catalyse et Chimie du solide, F-59000 Lille.

Courriel : franck.dumeignil@univ-lille1.fr

² Courriel : henri.strub@external.total.com

³ IFP Energies nouvelles, Direction Catalyse et Séparation, Rond-point de l'Échangeur de Solaize, BP 3, F-69360 Solaize.

⁴ Courriel : helene.olivier-bourbigou@ifpen.fr

IFP Energies nouvelles, 1 et 4 avenue de Bois-Préau, F-92852 Reuil-Malmaison Cedex.

Courriel : herve.toulhoat@ifpen.fr

Hydroformylation de triglycérides par auto-assemblage supramoléculaire en milieu aqueux

Théodore Vanbésien, Frédéric Hapiot et Éric Monflier

Résumé Cet article décrit un procédé capable d'hydroformyler les doubles liaisons carbone-carbone de triglycérides en milieu aqueux grâce aux outils de la chimie supramoléculaire. L'utilisation de cyclodextrines (CD) – oligomères cycliques constitués d'unités glucopyranoses – permet en effet la reconnaissance moléculaire d'une des chaînes grasses des triglycérides pour former un complexe d'inclusion amphiphile furtif qui agit comme tensioactif à l'interface entre la phase organique contenant le substrat et la phase aqueuse contenant le catalyseur organométallique. En fin de réaction, la faible affinité entre les triglycérides hydroformylés et les CD favorise la séparation de phases. Les produits de réaction sont ainsi facilement séparés du catalyseur organométallique qui peut alors être recyclé.

Mots-clés Catalyse en phase aqueuse, triglycérides, cyclodextrine, émulsion, hydroformylation.

Abstract **Hydroformylation of triglycerides by supramolecular self-assembly in aqueous medium** This article describes a process capable of converting naturally occurring triglycerides through hydroformylation in water through supramolecular means. Cyclodextrins (CD) – cyclic oligomers consisting of glucopyranose units – supramolecularly recognize one of the triglyceride alkyl chains to form an amphiphile transient supramolecular complex that acts as an emulsifier at the interface between the substrate-containing phase and the aqueous phase containing the water soluble organometallic Rh-catalyst. Once the reaction is complete, the weak interaction between the hydroformylated products and the CD favors the phase separation. The products are readily separated from the catalyst that can then be recycled.

Keywords Aqueous-phase catalysis, triglycerides, cyclodextrin, emulsifier, hydroformylation.

Dans un contexte industriel où les considérations environnementales sont grandissantes, il est nécessaire de développer des procédés d'hydroformylation efficaces et écoresponsables. L'une des approches consiste à utiliser un milieu biphasique pour lequel le substrat est dissous en phase organique, tandis qu'un catalyseur organométallique est « immobilisé » en phase aqueuse par des ligands hydrosolubles tels que des sels sodiques de triarylphosphines trisulfonées [1]. Après réaction et décantation, la séparation de phase permet non seulement une extraction aisée des produits de réaction en fin de réaction, mais surtout le recyclage du catalyseur.

Bien que ce type de procédé biphasique soit bien adapté à l'hydroformylation d'alcènes partiellement solubles dans l'eau, ils sont totalement inefficaces pour des alcènes comportant plus de cinq carbones. Pour s'affranchir des problèmes d'insolubilité de substrats hydrophobes en phase aqueuse, notre laboratoire a, depuis plus de vingt ans, imaginé des systèmes catalytiques utilisant des cyclodextrines (α -, β - et γ -CD : oligosaccharides cycliques possédant six, sept ou huit unités glucopyranoses) comme additifs interfaciaux [2-3]. Leur structure en forme de cône tronqué ainsi que les propriétés physico-chimiques (cavité hydrophobe, surface hydrophile) leur confèrent une bonne solubilité en milieu aqueux et la capacité d'inclure dans leur cavité des molécules organiques apolaires [4].

Récemment, nous avons cherché à synthétiser des triglycérides hydroformylés qui représentent une alternative prometteuse aux molécules pétrosourcées dans la mesure

où ils peuvent être utilisés comme lubrifiants [5], plastifiants [6] ou polymère [7]. Nous avons ainsi développé une nouvelle méthode de fonctionnalisation de triglycérides par hydroformylation en milieu aqueux utilisant des cyclodextrines (CD) [8-10]. De par la structure tricaténaire des triglycérides (trois branches alcényles), les CD sont à même de venir complexer au moins l'une de ces chaînes grasses, la rendant hydrophile, tandis que les deux autres chaînes grasses resteront non complexées et donc hydrophobes (figure 1). L'assemblage supramoléculaire constitué du triglycéride et des CD forme ainsi un complexe amphiphile capable de s'adsorber à l'interface et de stabiliser une émulsion. La formation d'émulsion augmente la surface de contact entre la phase organique contenant le substrat et la phase aqueuse dans laquelle le catalyseur est immobilisé, permettant alors la transformation catalytique du substrat. La récupération de la phase catalytique est quant à elle assurée par la réaction elle-même car le greffage de groupements formyles sur les chaînes grasses défavorise leur complexation par les CD. En effet, l'association entre le triglycéride hydroformylé et la cyclodextrine est faible du fait de l'encombrement stérique généré par les groupes formyles. Le complexe d'inclusion CD/triglycéride hydroformylé est donc moins stable que le complexe CD/triglycéride non fonctionnalisé, ce qui provoque la décantation spontanée du système biphasique une fois la réaction terminée. Le système en fin de manipulation se compose donc d'une phase organique contenant uniquement les produits de réaction, facilement extractible par décantation, ainsi qu'une

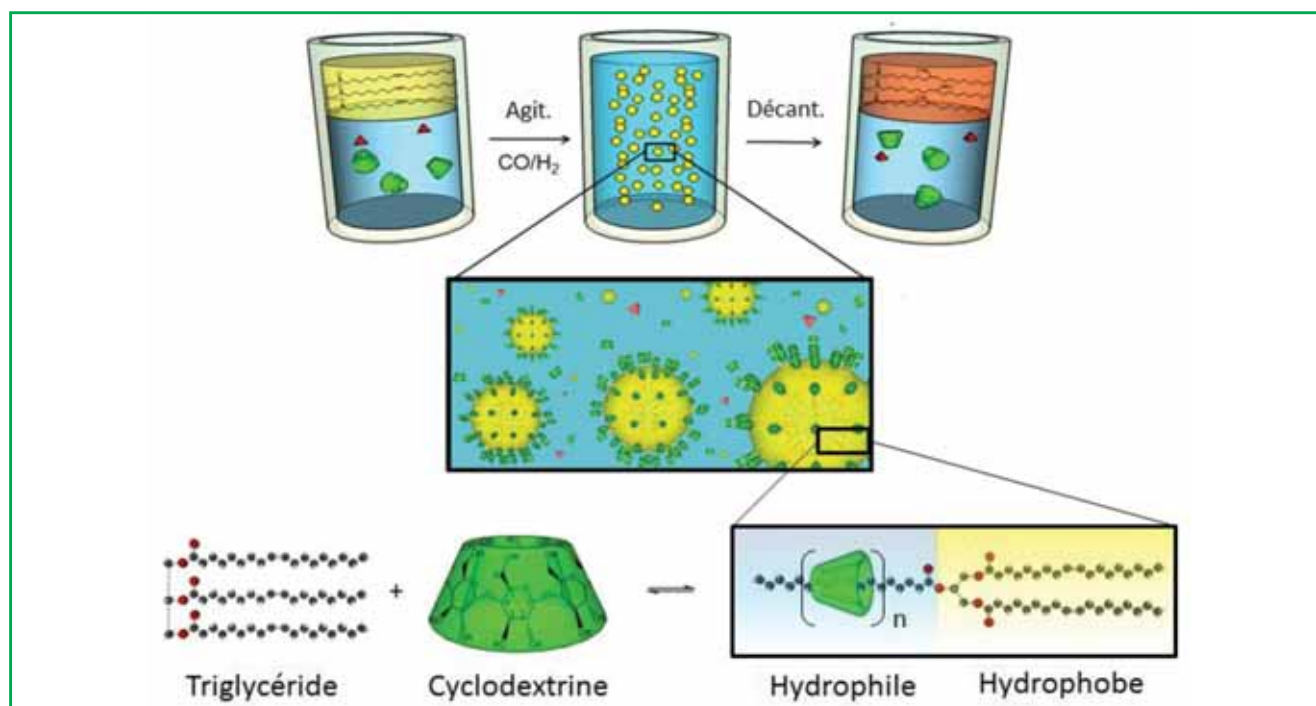


Figure 1 - Principe du procédé d'hydroformylation en milieu auto-émulsifié résultant de la formation de complexes d'inclusion triglycéride/CD tensioactifs furtifs ($n = 1$ ou 2).

phase aqueuse (contenant CD et catalyseur) pouvant être recyclée (figure 1).

Étude des systèmes auto-émulsifiés

La réalisation d'un tel système catalytique s'est tout d'abord appuyée sur un choix judicieux de CD interagissant modérément avec les chaînes grasses des triglycérides telles que des CD partiellement méthylées (RAME- β -CD et CRYSMEB) et une CD partiellement hydroxypropylée (HP- β -CD). La différence entre RAME- β -CD et CRYSMEB tient à leur degré de méthylation par unité glucopyranose (nombre moyen de fonctions hydroxyles substituées par des groupes méthyles ; 1,8 pour la RAME- β -CD ; 0,8 pour la CRYSMEB). Dans le cas de la HP- β -CD, le taux de substitution en groupement 2-hydroxypropyle par unité glucopyranose est de 0,8. Des diagrammes ternaires réalisés pour chacune de ces CD ont permis de déterminer le type de phase obtenu pour des quantités variables d'huile (trioléine), d'eau et de CD. À titre d'exemple, le diagramme de phase réalisé en présence d'eau, de CRYSMEB et de trioléine (triglycéride uniquement composé de chaînes oléiques mono-insaturées) est représenté sur la figure 2 (voir en annexe* le diagramme de son homologue formylé).

Quatre domaines distincts sont observés sur le diagramme, à savoir une émulsion huile dans eau (**O/W**), huile dans eau et une phase aqueuse (**O/W+W**), une zone purement biphasique (**O+W**) sans émulsion, et un domaine **S** correspondant à des mélanges hétérogènes pour lesquels les CD ne sont plus solubles dans le milieu. Les émulsions sont une preuve indirecte de l'auto-assemblage des triglycérides et des CD pour former un complexe d'inclusion tensioactif.

Application en catalyse

Les systèmes auto-émulsifiés ci-dessus ont ensuite été évalués en hydroformylation catalytique de la trioléine. Pour

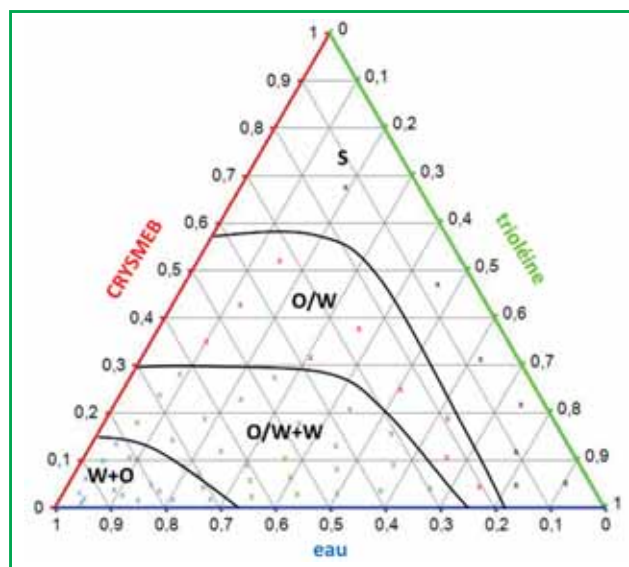


Figure 2 - Diagramme de phase eau/CRYSMEB/trioléine.

ce faire, des mélanges trioléine/CD/eau (repérés par des chiffres entourés sur la figure 3) appartenant à différents domaines des diagrammes ternaires ont été considérés pour chaque CD.

D'excellentes conversions en doubles liaisons carbone-carbone ont été obtenues avec des CD partiellement méthylées ayant un faible taux de substitution (CRYSMEB > RAME- β -CD) et un faible encombrement (CRYSMEB > HP- β -CD). L'augmentation de la concentration en CD conduit à un accroissement des conversions jusqu'à un maximum (55 % pour la RAME- β -CD, 80 % pour la HP- β -CD et 95 % pour la CRYSMEB) au-delà duquel l'interface phase aqueuse/phase organique est saturée par les complexes d'inclusion supramoléculaires CD/trioléine. La dynamique d'échange

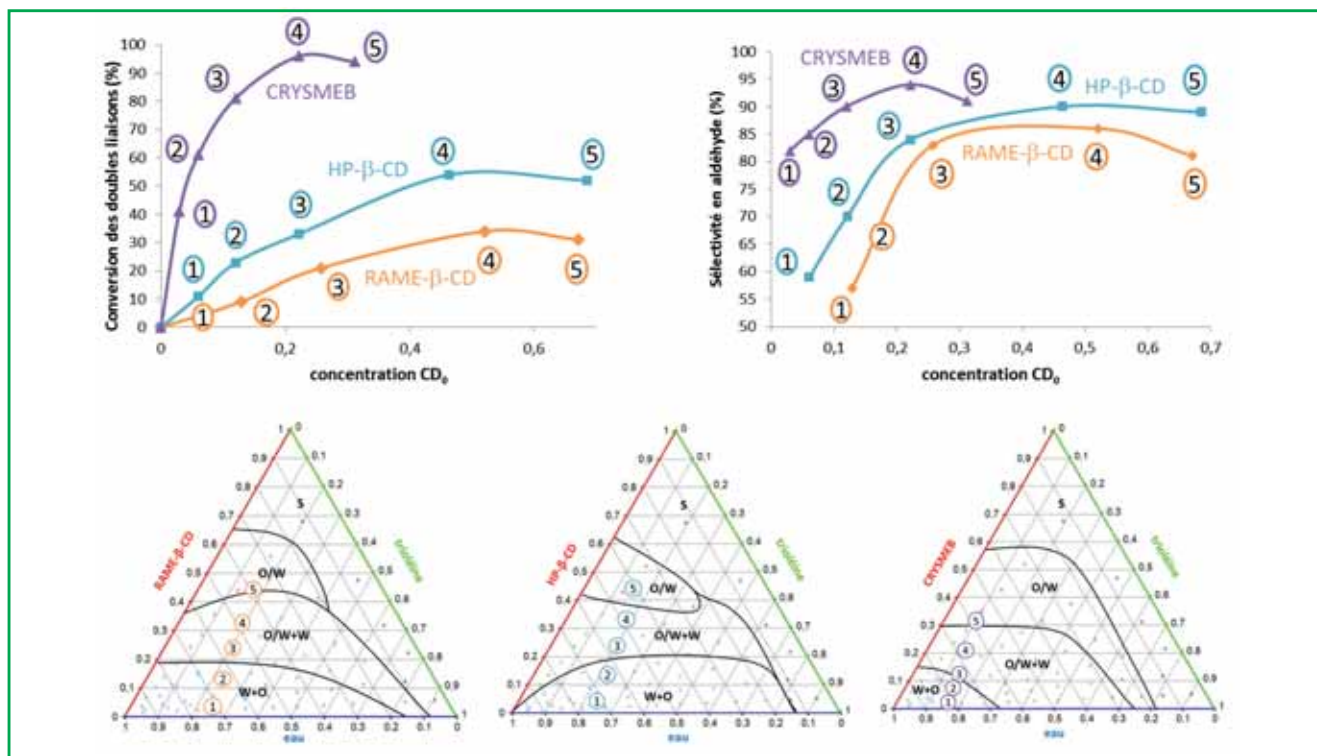


Figure 3 - Variation de la conversion des doubles liaisons carbone-carbone et de la sélectivité en aldéhyde en fonction de la combinaison trioléine/CD/eau.

Conditions de réaction : trioléine (1 mL, 1 mmol), $\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{acac})$ (3,9 mg, 0,015 mmol), TPPTS (42 mg, 0,075 mmol), eau (3,4 mL pour $\blacklozenge$ et $\blacksquare$; 8,2 mL pour $\blacktriangle$), 6 h, 80 °C, 80 bars de CO/H_2 (1:1).

interfaciale est alors significativement ralentie. La sélectivité de la réaction est également impactée par la quantité de CD. Les meilleures sélectivités sont obtenues pour les complexes d'inclusion les moins stables, c'est-à-dire ceux ayant une durée de vie courte à l'interface. Dans ce cas, l'hydroformylation des chaînes grasses est privilégiée au détriment des réactions parasites (isomérisation, hydrogénation...) qui n'ont pas le temps de se produire.

Une comparaison entre les β -CD modifiées et les α -CD et γ -CD modifiées fait apparaître que les meilleurs résultats sont systématiquement obtenus avec les β -CD (figure 4). La cavité trop étroite des α -CD interagit fortement avec les

chaînes alcényles de la trioléine, conduisant à des complexes supramoléculaires trop stables qui « empoisonnent » l'interface et freinent l'échange interfacial. Les γ -CD modifiées, quant à elles, ont une large cavité qui interagit trop peu avec les chaînes alcényles pour que la concentration en complexes supramoléculaires soit importante à l'interface, ce qui se traduit par des conversions et sélectivités plus faibles.

Enfin, il convient de noter que la phase aqueuse contenant le catalyseur organométallique et les CD modifiées a été efficacement récupérée et recyclée trois fois sans perte, ni d'activité ni de sélectivité en aldéhydes. Des dosages effectués par spectroscopie d'émission optique par torche à plasma (ICP-AES) ont montré que moins de 10 ppm de rhodium ou de phosphine étaient relargués en phase organique. Le catalyseur reste donc bien immobilisé dans la phase aqueuse lors du recyclage.

Conclusion

En conclusion, l'utilisation de cyclodextrines modifiées permet la formation de complexe supramoléculaire CD/triglycéride par inclusion de l'une des chaînes grasses du triglycéride dans la cavité hydrophobe des CD. Ce complexe, transitoire dans le procédé de transformation, permet de mettre le système réactionnel biphasique en émulsion et ainsi d'augmenter l'interface de contact entre la phase contenant le substrat et la phase contenant le catalyseur hydrosoluble. Par inclusion dans la cavité des CD, les triglycérides sont donc le moteur de leur propre transformation.

Ce nouveau système catalytique s'inscrit donc pleinement dans une dynamique de chimie durable de par l'utilisation de CD (molécule biosourcée), de triglycérides (ressource

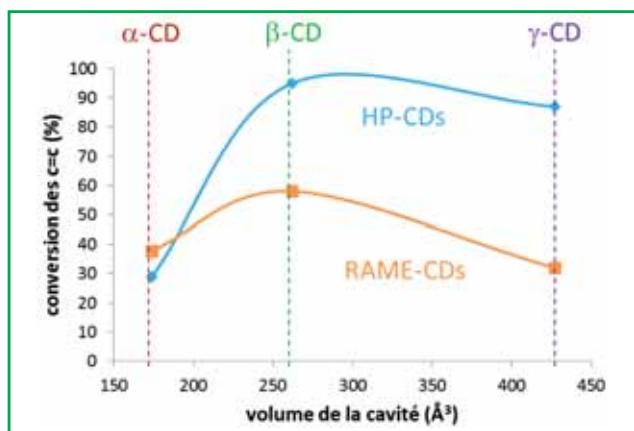


Figure 4 - Variation de la conversion des doubles liaisons en aldéhyde en fonction du volume de cavité des RAME-CD (■) et HP-CD (◆).

Conditions de réaction : trioléine (1 mL, 1 mmol), $\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{acac})$ (3,9 mg, 0,015 mmol), TPPTS (42 mg, 0,075 mmol), eau (3,4 mL), CD (3 mmol), 18 h, 80 °C, 80 bars de CO/H_2 (1:1).

renouvelable issue du végétal) et d'eau (solvant de réaction) dans un processus performant ne générant aucun sous-produit et pour lequel le catalyseur est recyclable.

Ce travail a été réalisé en partenariat avec la SAS PIVERT dans le cadre de l'Institut pour la Transition Énergétique (ITE) PIVERT (www.institut-pivert.com) retenu parmi les Investissements d'avenir. Il a bénéficié d'une aide de l'État au titre du programme d'Investissements d'avenir portant la référence ANR-001-01. Les auteurs remercient Nicolas Kania et Dominique Prévost pour leur assistance technique.

* L'annexe est téléchargeable librement sur le site www.lactualitechimique.org, page liée à cet article.

Références

- [1] Wiebus E., Schmid K., Cornils B., *Water in Organic Synthesis, Science of Synthesis*, S. Kobayashi (ed.), Georg Thieme Verlag, **2012**, p. 807.
- [2] Hapiot F., Leclercq L., Azaroual N., Fourmentin S., Tilloy S., Monflier E., Rhodium-catalyzed hydroformylation promoted by modified cyclodextrins: current scope and future developments, *Curr. Org. Synth.*, **2008**, 5, p. 162.
- [3] Hapiot F., Bricout H., Menuel S., Tilloy S., Monflier E., Recent breakthroughs in aqueous cyclodextrin-assisted supramolecular catalysis, *Catal. Sci. Technol.*, **2014**, 4, p. 1899.
- [4] Szente L., Szejtli J., Highly soluble cyclodextrin derivatives: chemistry, properties, and trends in development, *Adv. Drug Deliv. Rev.*, **1999**, 36, p. 17.
- [5] Campanella A., Rustoy E., Baldessari A., Baltanás M.A., Lubricants from chemically modified vegetable oils, *Bioresour. Technol.*, **2010**, 101, p. 245.
- [6] Frankel E.N., Neff W.E., Thomas F.L., Khoe T.H., Pryde E.H., Riser G.R., Acyl esters from oxo-derived hydroxymethylstearates as plasticizers for polyvinyl chloride, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **1975**, 52, p. 498.
- [7] Ronda J.C., Lligadas G., Galià M., Cádiz V., Vegetable oils as platform chemicals for polymer synthesis, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, **2011**, 113, p. 46.
- [8] Vanbésien T., Monflier E., Hapiot F., Supramolecular emulsifiers in biphasic catalysis: the substrate drives its own transformation, *ACS Catal.*, **2015**, 5, p. 4288.
- [9] Vanbésien T., Sayede A., Monflier E., Hapiot F., A self-emulsifying catalytic system for the aqueous biphasic hydroformylation of triglycerides, *Catal. Sci. Technol.*, **2016**, 6, p. 3064.
- [10] Vanbésien T., Monflier E., Hapiot F., Hydroformylation de triglycérides en milieu auto-émulsifiant, PCT/FR2014/052860, 7/11/2014.



T. Vanbésien



F. Hapiot



E. Monflier

Théodore Vanbésien est postdoctorant, et Frédéric Hapiot et Éric Monflier sont professeurs des universités, à l'Université d'Artois*.

* Université d'Artois, CNRS/Centrale Lille/ENSCL/Université de Lille, UMR 8181, Unité de Catalyse et de Chimie du Solide (UCCS), F-62300 Lens.
Courriel : eric.monflier@univ-artois.fr

L'éditeur **edp sciences**

Recherche Traducteurs(rices)

Pour traduire et adapter en langue française une collection d'ouvrages en chimie *Oxford Chemistry Primers* publiée initialement par Oxford University Press et destinée aux étudiants universitaires ou de grandes écoles.

Vous êtes chimiste de formation, chercheur, enseignant post-bac et souhaitez participer à un projet éditorial, merci de contacter : france.citrini@edpsciences.org

La réaction d'hydroalcoxylation du butadiène

Une voie de synthèse d'éthers catalytique et économe en atomes à partir d'alcools

Alexis Mifleur, Isabelle Suisse, André Mortreux et Mathieu Sauthier

Résumé	La réaction d'hydroalcoxylation du butadiène permet d'éthérifier des alcools biosourcés selon un protocole catalytique et économe en atomes et utilisant le nickel comme source métallique. Les produits obtenus ont comme originalité de contenir une chaîne à quatre carbones possédant une insaturation.
Mots-clés	Éther, catalyse homogène, nickel, butadiène, alcool biosourcé.
Abstract	Hydroalkoxylation of butadiene: a catalytic and atom-economical synthetic pathway for the etherification of alcohols The hydroalkoxylation reaction of butadiene allows the synthesis of ethers derived from bio-based alcohols. This highly atom-economical reaction based on the use of nickel salts as catalysts advantageously leads to derived C4 alkenyl ethers that bear one unsaturation.
Keywords	Ether, homogeneous catalysis, nickel, butadiene, bio-based alcohols, agro-resources.

Les éthers-oxydes dérivés de polyols trouvent de nombreuses applications en tant que solvants, tensioactifs (alkyl polyglucosides) ou encore additifs dans les carburants. Dans un contexte de chimie verte, l'utilisation de procédés de synthèse économes en énergie et en atomes pour la formation d'éthers représente un défi synthétique important.

Industriellement, les éthers sont synthétisés par réaction entre un alcool et un époxyde (oxyde d'éthylène ou de propylène). Une voie alternative de synthèse est la réaction d'addition d'un alcool sur un composé insaturé tel qu'un alcène pour laquelle différents catalyseurs de type acides de Brønsted ou organométalliques ont été utilisés [1]. Lorsque l'alcène est un diène, en particulier le butadiène, la réaction avec un alcool en présence d'une quantité catalytique d'un métal de transition conduit à deux types de composés différents correspondant à l'addition soit d'une unité diénique (hydroalcoxylation), soit de deux unités diéniques (télomérisation) (figure 1).

La réaction de télomérisation a été largement décrite depuis sa découverte en 1967 [2]. Elle est essentiellement catalysée par des complexes du palladium qui permettent d'obtenir sélectivement des éthers d'octadiényle. C'est en étudiant cette réaction au laboratoire sur le glycérol [3] que

nous nous sommes intéressés à la formation parallèle d'éthers de butényle, correspondant donc à l'addition d'un alcool sur une seule molécule de butadiène (réaction d'hydroalcoxylation du butadiène) [4].

Notre groupe s'est récemment orienté vers la mise au point de nouveaux systèmes catalytiques à base de nickel permettant la synthèse sélective d'éthers de butényle par hydroalcoxylation du butadiène avec des alcools simples (figure 2) [5]. L'efficacité en termes à la fois d'activité et de sélectivité de ces nouveaux catalyseurs a été notamment permise grâce à l'utilisation de ligands bidentates de type diphosphine **L1** (dppb : 1,4-bis-(diphénylphosphino)butane) ou **L2** (dppmb : 1,2-bis-(diphénylphosphinométhyl)benzène) associés au précurseur Ni(cod)₂ (bis(cyclooctadiène)nickel). La présence de ligands diphosphorés présentant un squelette hydrocarboné à quatre atomes de carbone est un des paramètres clés qui permet la formation exclusive de produits d'éthoxylation du butadiène dans des conditions douces (80 °C) et avec une charge catalytique de 0,08 %. Les éthers sont obtenus sous forme d'un mélange d'isomères branchés et linéaires Z/E (proportion 80 % de branchés pour 20 % de linéaires).

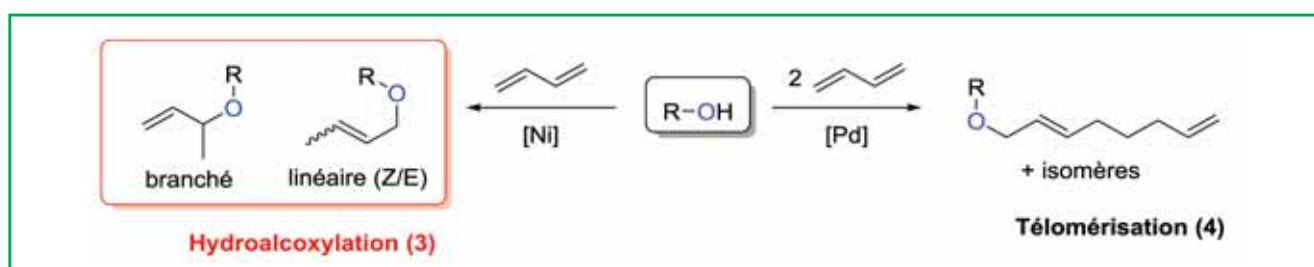


Figure 1 - Voies de synthèse catalytiques d'éthers à partir du butadiène et d'un alcool.

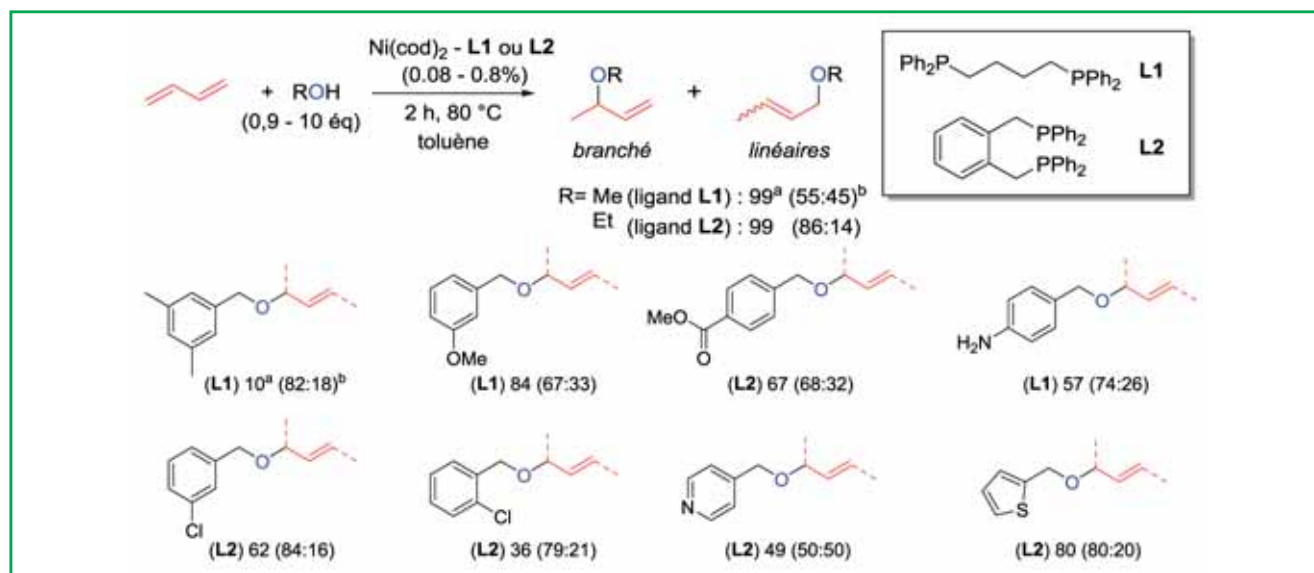


Figure 2 - Hydroalcoxylation d'alcools primaires.

Conditions : butadiène : 5,7 mmol, Ni(cod)₂/L1 ou L2/butadiène/ROH (0,8 %:1,2 %:1:3) ; toluène : 1 mL, T = 80 °C, t = 17 h. ^aRendement isolé (%) ; ^b(branché : linéaire).

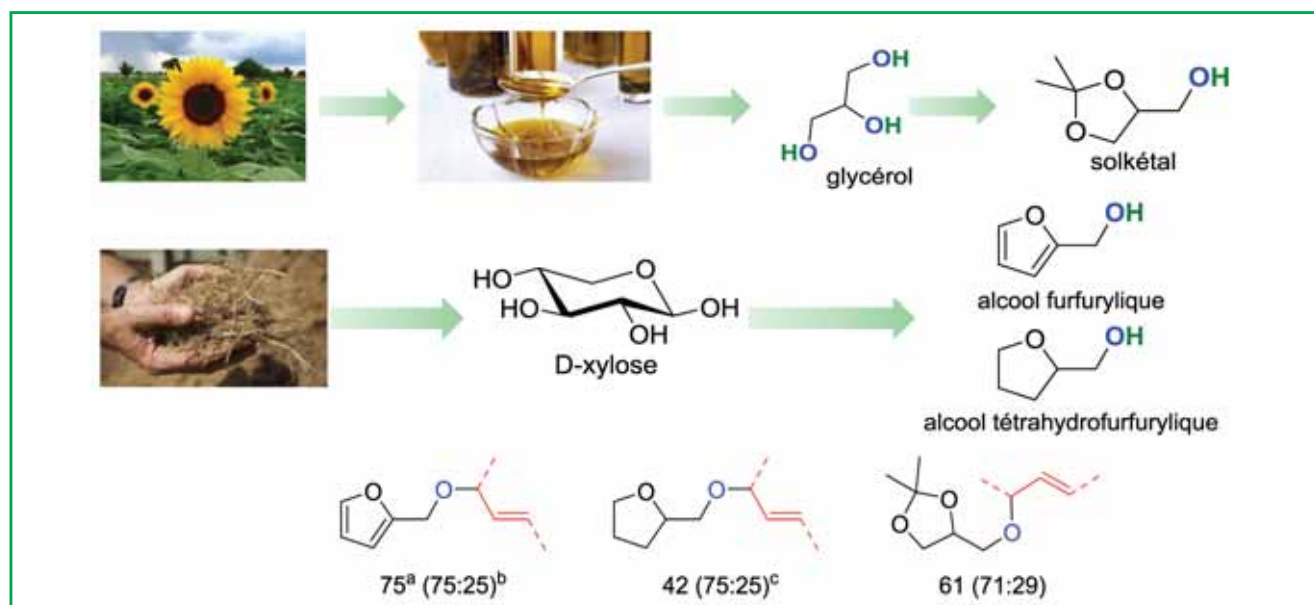


Figure 3 - Hydroalcoxylation du butadiène par des alcools primaires biosourcés.

Conditions : butadiène, 17,2 mmol, Ni(cod)₂/L2/butadiène/ROH (0,8 %:1,2 %:1:3) ; toluène : 3 mL, T = 80 °C, t = 17 h. ^aRendement isolé (%) ; ^b(branché : linéaire). ^cT = 70 °C.

Cette méthodologie de synthèse a été étendue à la transformation d'alcools benzyliques en éthers qui ont pu être isolés et caractérisés (figure 2). Les rendements élevés obtenus à partir d'alcools benzyliques fonctionnalisés montrent une très grande tolérance du système catalytique employé vis-à-vis de nombreuses fonctions réactives (halogènes, amines, esters, éthers...) [6].

L'efficacité de cette réaction associée à un contexte fort de valorisation de la biomasse nous a conduits à appliquer cette transformation chimique à des alcools biosourcés. Bien qu'aujourd'hui le butadiène soit un réactif essentiellement issu de la pétrochimie, des voies de synthèse de bio-butadiène à partir de butanediols ou de bioéthanol existent

et font l'objet de constants développements [7]. L'utilisation conjointe de butadiène et d'alcools biosourcés ouvre ainsi des perspectives intéressantes dans le domaine de la synthèse d'éthers 100 % issus de ressources végétales.

Nous nous sommes donc tout d'abord intéressés à des alcools primaires biosourcés, les alcools furfurylique et tétrahydrofurfurylique issus de la transformation du xylose provenant de l'hémicellulose, et le solkétal obtenu par condensation de l'acétone sur le glycérol issu de l'oléochimie. La réaction a été menée dans des conditions similaires à celles utilisées avec l'alcool benzylique et a permis d'isoler les éthers correspondants avec de bons rendements (figure 3). Cette étude sur la transformation d'alcools primaires montre que l'alcool furfurylique présente une réactivité

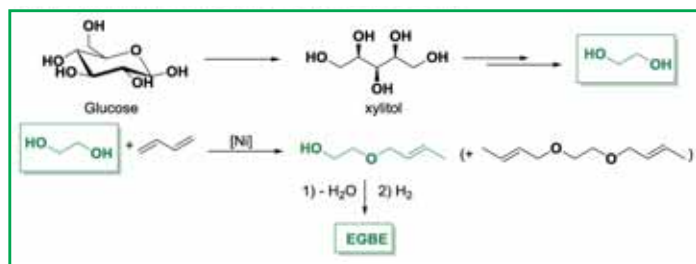


Figure 4 - Synthèse alternative de l'EGBE à partir de l'éthane-1,2-diol biosourcé.

beaucoup plus importante que l'alcool tétrahydrofurique vis-à-vis de la réaction d'hydroalcoxylation du butadiène.

L'éthane-1,2-diol a initialement servi de modèle pour étudier la réaction d'hydroalcoxylation de diols. Des étapes d'optimisation des conditions opératoires et en particulier l'utilisation du THF comme solvant de la réaction ont permis en effet de solubiliser l'éthane-1,2-diol, le catalyseur et le butadiène, et ainsi d'atteindre des rendements élevés en éthers correspondants. Pour ce diol, les meilleures sélectivités ont été obtenues en présence d'un système catalytique associant le précurseur $\text{Ni}(\text{cod})_2$ et 1,5 équivalents du ligand **L2** (voir figure 5). De plus, la formation d'éthers de butényle à partir de l'éthane-1,2-diol présente un grand intérêt industriel : les produits obtenus sont des analogues du butoxyéthanol (appelé couramment EGBE : éthylène glycol monobutyl éther), qui est utilisé en tant que solvant dans les peintures et les revêtements, ainsi que comme composant des encres et de produits de nettoyage. Aujourd'hui, la synthèse de l'EGBE est effectuée via l'ouverture de l'époxyéthane, lui-même issu de la réaction d'époxydation de l'éthylène, par le *n*-butanol, ce dernier étant préparé en deux étapes (hydroformylation sélective et hydrogénation) à partir du propène. Ainsi, la réaction d'hydroalcoxylation de l'éthane-1,2-diol par le butadiène pourrait constituer une alternative plus respectueuse de l'environnement (figure 4).

Ces conditions appliquées à la transformation du propane-1,3-diol et du butane-1,4-diol et de divers diols conduisent à des résultats satisfaisants (figure 5). On note toutefois que les alcools secondaires (le propane-1,2-diol et l'isosorbide formé par double déshydratation du sorbitol)

conduisent à des réactivités moindres que les alcools primaires.

Après l'étude de la réaction d'hydroalcoxylation des diols, nous nous sommes tournés vers la synthèse des éthers de glycérol, sous-produit issu de la transestérification des huiles végétales lors de la production des esters méthyliques utilisés comme biocarburants sous la dénomination de biodiesel ou diester [8]. Produit en quantité de plus en plus importante, le glycérol est en effet devenu un « building-block » dont la valorisation est un enjeu majeur. Le glycérol est déjà utilisé dans de nombreuses synthèses de molécules d'usage courant. En particulier, les éthers de glycérol présentent des propriétés physico-chimiques permettant de répondre à une large gamme d'utilisations, notamment comme solvants pour leurs propriétés tensioactives ou comme antidétonants dans les diesels. De plus, il a été montré lors d'une étude que leur impact toxicologique est inférieur à celui d'autres éthers utilisés couramment dans l'industrie (dérivés de l'éthylène glycol, éthers de méthyle/éthyle de *tert*ibutyle) [9]. Le glycérol possédant trois fonctions hydroxy, plusieurs produits d'hydroalcoxylation (monoéthers **G1**, diéthers **G2** et triéthers **G3**) peuvent être obtenus (figure 6).

En raison de la forte polarité du glycérol, le catalyseur formé *in situ* par l'association de $\text{Ni}(\text{cod})_2$ et du ligand **L2** s'est avéré être totalement insoluble dans ce polyol. Le choix d'un solvant permettant de compatibiliser deux réactifs apolaire (butadiène) et polaire (glycérol) associés au catalyseur a été déterminant. L'utilisation du dioxane s'est révélée être une solution intéressante, car malgré la présence initiale d'un système biphasique, le milieu réactionnel devient rapidement homogène après quelques heures de réaction. Ceci peut s'expliquer par une miscibilité accrue du glycérol dans la phase organique (dioxane) contenant le catalyseur et le butadiène, induite par la formation initiale d'une petite quantité d'éthers de butényle qui jouent alors le rôle de surfactants en cours de réaction. Un test catalytique dans les conditions classiques ($\text{Ni}(\text{cod})_2/\text{dppmb}$ **L2**/butadiène/glycérol (1%:1,5%:2:1), dioxane (3 mL), $T = 80^\circ\text{C}$, $t = 22$ h) a conduit à une conversion de 66 % du glycérol avec des sélectivités en **G1/G2/G3** de 38/55/5. L'optimisation de ce système catalytique a alors été entreprise afin d'améliorer la conversion du glycérol et les sélectivités en mono et

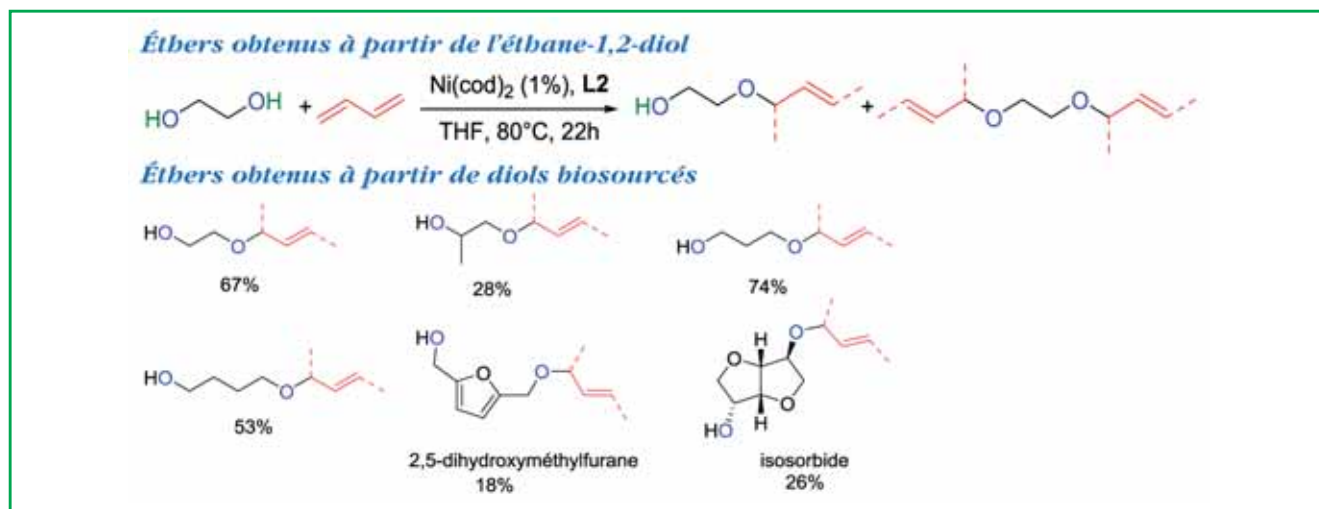


Figure 5 - Hydroalcoxylation de diols.

Conditions : butadiène, 17,2 mmol, $\text{Ni}(\text{cod})_2/\text{L2}$ /butadiène/ROH (1 %:1,5 %:2:1), solvant : 3 mL, $T = 80^\circ\text{C}$, $t = 17$ h.

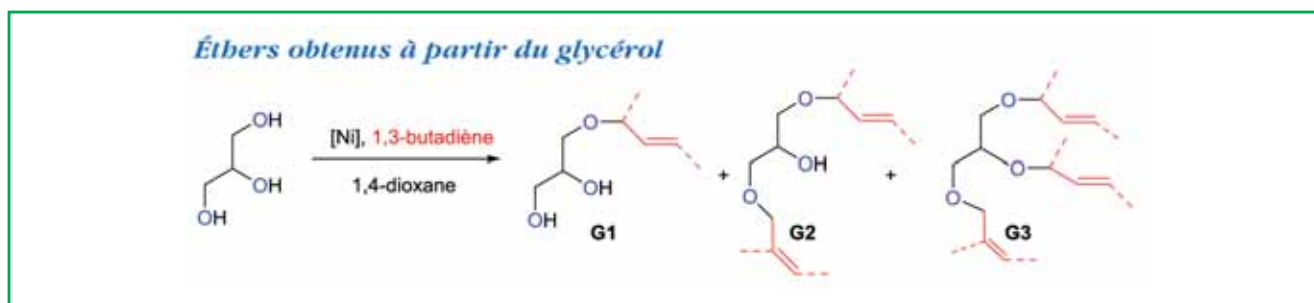


Figure 6 - Hydroalkoxylation du glycérol.

diéthers. À cet effet, l'influence de la quantité de butadiène et son mode d'introduction ont été examinés. Des tests catalytiques ont été réalisés soit par addition continue de butadiène à pression atmosphérique afin de former préférentiellement les monoéthers, soit par ajouts successifs de butadiène en excès afin de favoriser la formation des diéthers (figure 6). La première méthode permet d'atteindre un rendement de 65 % en monoéthers **G1**, alors que la seconde conduit préférentiellement aux diéthers **G2** avec un rendement de 64 %. La formation des triéthers **G3** est toujours négligeable (< 3 %).

Bien que ces conditions soient efficaces, la toxicité reconnue du dioxane nous incite néanmoins à rechercher d'autres alternatives. L'une des approches en cours relevant de manière encore plus marquée des principes de la chimie verte serait de réaliser ces réactions de transformation des polyols en solution aqueuse. Ceci nécessiterait alors non seulement la synthèse et l'utilisation de ligands bidentates adaptés hydrosolubles, mais également une connaissance plus approfondie du mécanisme de cette réaction et de la stabilité des complexes de nickel en milieu aqueux.

L'hydroalkoxylation du butadiène par des alcools constitue ainsi une méthodologie de synthèse à haute économie d'atomes qui permet d'accéder à des éthers à chaîne courte originaux à partir d'alcools simples, de diols agrosourcés et du glycérol. Ces composés ont notamment la particularité de posséder une insaturation qui ouvre d'autres possibilités de fonctionnalisation. Pour accéder à de hautes réactivités et sélectivités, le choix du ligand associé au précurseur métallique ainsi que celui des conditions opératoires sont cruciaux. Il est important de souligner que l'intérêt de cette approche de synthèse va de pair avec les efforts importants consacrés au développement des voies d'accès du biobutadiène à partir de bioéthanol. Au même titre que la synthèse des éthers en milieu aqueux évoquée plus haut, cette transformation « éthanol vers butadiène » est également en cours d'étude au laboratoire dans le cadre du projet ANR H2CAT. Ces deux réactions combinant catalyses hétérogène et homogène ont ainsi pour objectif d'offrir à terme une voie alternative d'accès à des éthers de polyols 100 % agrosourcés.

Références

- [1] Patil N.T., Kavther R.D., Shinde V.S., Transition metal-catalyzed addition of C-, N-, and O-nucleophiles to unactivated C-C multiple bonds, *Tetrahedron*, **2012**, *68*, p. 8079.

- [2] Smutny E.J., Oligomerization and dimerization of butadiene under homogeneous catalysis: reaction with nucleophiles and the synthesis of 1,3,7-octatriene, *J. Am. Chem. Soc.*, **1967**, *89*, p. 6793; Takahashi S., Shibano T., Hagihara N., The dimerization of butadiene by palladium complex catalysts, *Tetrahedron Lett.*, **1967**, *8*, p. 2451.
- [3] Bigot S., Lai J., Suisse I., Sauthier M., Castanet Y., Mortreux A., Telomerisation of 1,3-butadiene with glycerol under aqueous biphasic conditions: influence of the reaction conditions on the products distribution, *Appl. Catal. A*, **2010**, *382*, p. 181.
- [4] Dewhurst K.C., Reaction of rhodium trichloride with butadiene, *J. Org. Chem.*, **1967**, *32*, p. 1297; Commereuc D., Chauvin Y., Télomérisation du butadiène par le méthanol en présence de catalyseurs homogènes au palladium et au nickel, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1974**, 3-4, p. 652.
- [5] Bigot S., Ibn El Alami M.S., Mifleur A., Castanet Y., Suisse I., Mortreux A., Sauthier M., Nickel-catalysed hydroalkoxylation reaction of 1,3-butadiene: ligand controlled selectivity for the efficient and atom-economical synthesis of alkylbutenyl ethers, *Chem. Eur. J.*, **2013**, *19*, p. 9785.
- [6] Mifleur A., Ledru H., Lopes A., Suisse I., Mortreux A., Sauthier M., Synthesis of short-chain alkenyl ethers from primary and biosourced alcohols via the nickel-catalyzed hydroalkoxylation reaction of butadiene and derivatives, *Adv. Synth. Catal.*, **2016**, *358*, p. 110.
- [7] Posada J.A., Patel A.D., Roes A., Blok K., Faaij A.P.C., Patel M.K., Potential of bioethanol as a chemical building block for biorefineries: preliminary sustainability assessment of 12 bioethanol-based products, *Bioresour. Technol.*, **2013**, *135*, p. 490.
- [8] Meher L.C., Vidya Sagar D., Naik S.N., Technical aspects of biodiesel production by transesterification: a review, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **2006**, *10*, p. 248.
- [9] García J.I., Pires E., Aldea L., Lomba L., Perales E., Giner B., Ecotoxicity of glycerol ethers in *Vibrio fischeri*: checking the environmental impact of glycerol-derived solvents, *Green Chem.*, **2015**, *17*, p. 4326.



A. Mifleur



I. Suisse



A. Mortreux



M. Sauthier

Alexis Mifleur (docteur), **Isabelle Suisse** (maître de conférence), **André Mortreux** (professeur émérite) et **Mathieu Sauthier** (professeur, responsable de l'équipe CASECO – Catalyse et Synthèse Eco-COMpatible) sont chercheurs à l'UCCS (Unité de Catalyse et Chimie du Solide) à l'ENSCL*.

* Unité de Catalyse et Chimie du Solide (UCCS), ENSCL, Bât. C7, F-59652 Villeneuve d'Ascq.
Courriels : alexis.mifleur@ed.univ-lille1.fr ; isabelle.suisse@enscl-lille.fr ; andre.mortreux@enscl-lille.fr ; mathieu.sauthier@univ-lille1.fr

Couplage expérimentation/modélisation multi-échelle pour la détermination des mécanismes réactionnels

Cas de la transformation de l'isopropanol sur alumine

Kim Larmier, Céline Chizallet, Éric Marceau et Hélène Lauron-Pernot

- Résumé** La complexité de l'élucidation de mécanismes réactionnels en catalyse hétérogène nécessite de recourir à des méthodologies associant expérience et modélisation à différentes échelles. Cet article montre les bénéfices qui peuvent être tirés de la synergie entre modélisation moléculaire, modélisation cinétique et approche expérimentale pour la détermination du mécanisme d'une réaction de déshydratation d'un alcool biosourcé sur alumine γ . Des itérations successives entre les différentes approches permettent de construire des modèles cinétiques consolidés assortis d'une description à l'échelle moléculaire des chemins réactionnels.
- Mots-clés** Modélisation cinétique, modélisation moléculaire, DFT, cinétique, alumine γ , déshydratation des alcools.
- Abstract** **Mixed experience/multi-scale modeling approach for the determination of reaction mechanisms: the case study of isopropanol dehydration on γ -alumina**
Unraveling reaction mechanisms in heterogeneous catalysis is a complex matter and requires to implement approaches in which experimental measurements and modeling at different scales must be coupled. This article shows the benefits of combining molecular modeling, kinetic modeling and an experimental approach in the case of the dehydration of a bio-sourced alcohol on γ -alumina. Successive feedbacks between the different methods allow to construct kinetic models based on a rational description of the reaction pathways at the molecular level.
- Keywords** Kinetic modeling, molecular modeling, DFT, kinetics, γ -alumina, alcohol dehydration.

L'élucidation des mécanismes réactionnels est une étape critique pour la rationalisation de l'activité d'un catalyseur. En catalyse hétérogène, la réaction chimique se déroule entre une phase fluide (liquide ou gazeuse) et la surface du catalyseur, qui est difficile à caractériser à l'échelle locale en conditions de réaction. L'étude de mécanismes réactionnels et l'identification des « sites actifs » [1] est de ce fait complexe et nécessite d'avoir recours à des méthodologies variées, notamment de modélisation.

La modélisation moléculaire appliquée à la réactivité des surfaces, décrite en plusieurs occasions dans *L'Actualité Chimique* [2-3], est un outil précieux pour obtenir des informations mécanistiques à l'échelle du site actif et sur l'interaction surface-réactifs. Néanmoins, en raison du coût computationnel important des calculs de chimie quantique, seul un nombre limité de configurations peut généralement être étudié. Les calculs se limitent alors à des taux de recouvrements de la surface faibles, et donc potentiellement éloignés de conditions réactionnelles réalistes, ne prenant pas en compte l'effet du potentiel chimique des réactifs (concentration pour un réactif en phase liquide, pressions partielles en phase gaz).

La modélisation cinétique est un autre outil utilisé pour l'élucidation des mécanismes réactionnels [4]. Dans un modèle microcinétique, les équations de vitesses sont intégrées pour un ensemble d'actes élémentaires postulés,

caractérisés chacun par une constante de vitesse. Généralement, les constantes de vitesses sont des paramètres que l'on ajuste par comparaison avec des jeux de données cinétiques expérimentales. Les modèles obtenus peuvent être suffisamment performants d'un point de vue cinétique pour l'application, mais ils reposent souvent sur un grand nombre d'hypothèses simplificatrices (en termes de nature d'intermédiaires et de nombre d'étapes) et ne fournissent pas d'informations à l'échelle moléculaire, notamment sur la nature du ou des sites actifs.

Cependant, les bénéfices des deux échelles de modélisation peuvent être combinés, en synergie avec une approche expérimentale. L'exemple que nous proposons ici porte sur l'élucidation de mécanismes réactionnels pour la conversion en phase gaz d'alcools issus de la biomasse [5-6]. En particulier, la déshydratation de l'isopropanol sur alumine γ mène à deux produits : le propène (déshydratation intramoléculaire), produit très recherché pour la synthèse du polypropylène, ou le diisopropyléther (déshydratation intermoléculaire), utilisé comme additif dans certaines formulations de carburants. Il s'agit *a priori* d'une réaction relativement simple et étudiée depuis plusieurs décennies, mais dont le mécanisme réactionnel reste mal compris [4, 7-8]. Nous allons montrer qu'il est possible de construire des modèles cinétiques consolidés à partir d'une connaissance du fonctionnement du système à l'échelle moléculaire,

permettant de prévoir l'activité et la sélectivité du catalyseur dans des échelles de pressions et de températures compatibles avec l'expérience. Les procédures expérimentales et computationnelles sont décrites en détail dans les références [5-6].

Approche moléculaire

La première étape consiste à identifier les modèles de surface les plus pertinents. L'alumine γ se présente sous la forme de plaquettes exposant principalement deux types de facettes cristallines possédant des sites non équivalents, notées (100) et (110), pour lesquelles ont été construits des modèles moléculaires bien établis (figure 1) [9]. Dans les conditions expérimentales usuelles de la déshydratation des alcools (catalyseur pré-activé à 450 °C, réaction à 200 °C), les calculs montrent que l'état d'hydratation des surfaces est différent : si les facettes (100) sont totalement déshydratées, les facettes (110) retiennent une quantité adsorbée substantielle (taux d'hydratation de 9,0 OH·nm⁻²) [6, 9-10].

Nous avons donc considéré ces modèles de surface pour explorer les voies de déshydratation de l'isopropanol par la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT, « density functional theory »). Différents mécanismes réactionnels ont été envisagés pour la formation du propène et du diisopropyléther sur les sites des faces (100) et (110). L'analyse des chemins les plus favorables permet d'identifier les sites les plus actifs. Il apparaît que les barrières d'activation calculées sont notablement plus élevées sur la surface (110) pour la formation du propène comme de l'éther : le calcul des constantes de vitesses, dans le cadre de la théorie de l'état de transition d'Eyring, indique que la surface (110) est environ mille fois moins active que la surface (100). Ceci s'explique par le fait que les facettes (110) retiennent un certain degré d'hydratation : l'eau adsorbée empoisonne à la fois les sites acides de Lewis les plus actifs et les atomes d'oxygène basiques requis pour les deux réactions de déshydratation. Étant donnée la différence importante de réactivité des deux facettes, nous retenons seulement les faces (100) pour la suite de l'étude. Le site identifié comme le plus actif est une paire acide-base de surface comprenant un atome d'aluminium pentacoordiné Al_V , associé à un atome d'oxygène basique contigu. Une caractéristique très importante révélée par cette étude est que les formations de l'éther et du propène impliquent un intermédiaire commun : l'isopropanol adsorbé sur le site actif identifié.

Les enthalpies d'activation calculées par DFT pour les chemins réactionnels les plus favorables sont comparées aux valeurs mesurées au cours d'expériences de cinétique en réacteur ouvert. Les valeurs obtenues sont en très bon accord : pour la formation du propène, 128 ± 5 kJ·mol⁻¹ (exp.) contre 126 kJ·mol⁻¹ (calc., mécanisme type E2), et pour la formation de l'éther, 118 ± 5 kJ·mol⁻¹ (exp.) contre 112 kJ·mol⁻¹ (calc., mécanisme type S_N2). Cependant, et cela peut paraître paradoxal, les expériences montrent que l'éther est le produit minoritaire (au maximum, sélectivité de 20 %), alors que l'enthalpie d'activation pour sa formation est plus favorable que pour le propène. Cette apparente contradiction trouve sa solution dans l'examen de l'entropie d'activation, notablement défavorable à la formation de l'éther : $\Delta_r S^\ddagger = -36$ J·K⁻¹·mol⁻¹, contre -8 J·K⁻¹·mol⁻¹ pour la formation du propène.

L'étude mécanistique par DFT associée à des résultats expérimentaux permet donc de déterminer les mécanismes préférentiels pour la formation compétitive des deux produits,

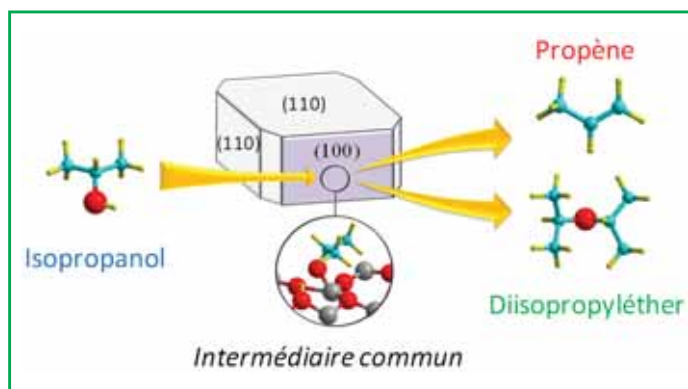


Figure 1 - Schéma de déshydratation des alcools sur alumine γ déterminé par DFT. La formation du propène et de l'éther procède via un intermédiaire commun. Cyan : carbone ; rouge : oxygène ; jaune : hydrogène. Adapté de [5], © 2015 American Chemical Society.

ainsi que de caractériser les sites actifs les plus probables, comme le résume la figure 1. Néanmoins, cette analyse ne fournit pas d'information quantitative quant à l'activité ou à la sélectivité du catalyseur dans des conditions opératoires données. Pour cela, le recours à un modèle cinétique alimenté par les résultats de modélisation moléculaire est nécessaire : ceci constitue une modélisation « multi-échelles ».

Modélisation cinétique

Qu'il s'agisse de la formation de l'éther ou de celle du propène, les deux chemins nécessitent l'intervention de sites de surface à proximité de la paire active Al-O et de l'intermédiaire identifiés sur la face (100). Le modèle cinétique doit donc englober une portion de surface étendue autour du site actif, sur laquelle se produisent les différentes étapes élémentaires du mécanisme complet. Nous appellerons cette zone « macro-site », sur laquelle nous définissons trois sites d'adsorption (figure 2a) : le site actif « principal » (site 1, rond) sur lequel se forme l'intermédiaire commun, un site requis pour l'adsorption du propène à l'issue de sa formation (site 3, losange), et un site pour l'adsorption de la deuxième molécule d'isopropanol nécessaire à la condensation bimoléculaire de formation de l'éther (site 2, carré). Le schéma réactionnel complet construit sur ce « macro-site » comprend (figure 2b) :

- la voie rouge qui permet la formation de propène et d'eau : l'isopropanol s'adsorbe sur le site 1, est décomposé en propène et eau, lesquels désorbent pour régénérer le site actif « nu » ;
- la voie verte qui permet la formation d'éther et d'eau : l'isopropanol s'adsorbe sur le site 1, puis une deuxième molécule s'adsorbe sur le site 2, puis l'ensemble évolue vers l'éther (site 2) et l'eau (site 1) qui désorbent enfin ;
- la voie bleue qui figure une réaction secondaire révélée par l'expérience, la décomposition de l'éther en propène et isopropanol : l'éther s'adsorbe sur le site 1, où il est décomposé en propène et isopropanol.

Les constantes de vitesses considérées pour l'intégralité de ces étapes élémentaires sont calculées par DFT.

L'évolution des pressions partielles qui découle de ce modèle est comparée avec les valeurs mesurées pour une série de paramètres expérimentaux donnés : température, pression ou temps de contact (ce dernier cas est présenté sur la figure 3, où les courbes en pointillés correspondent à

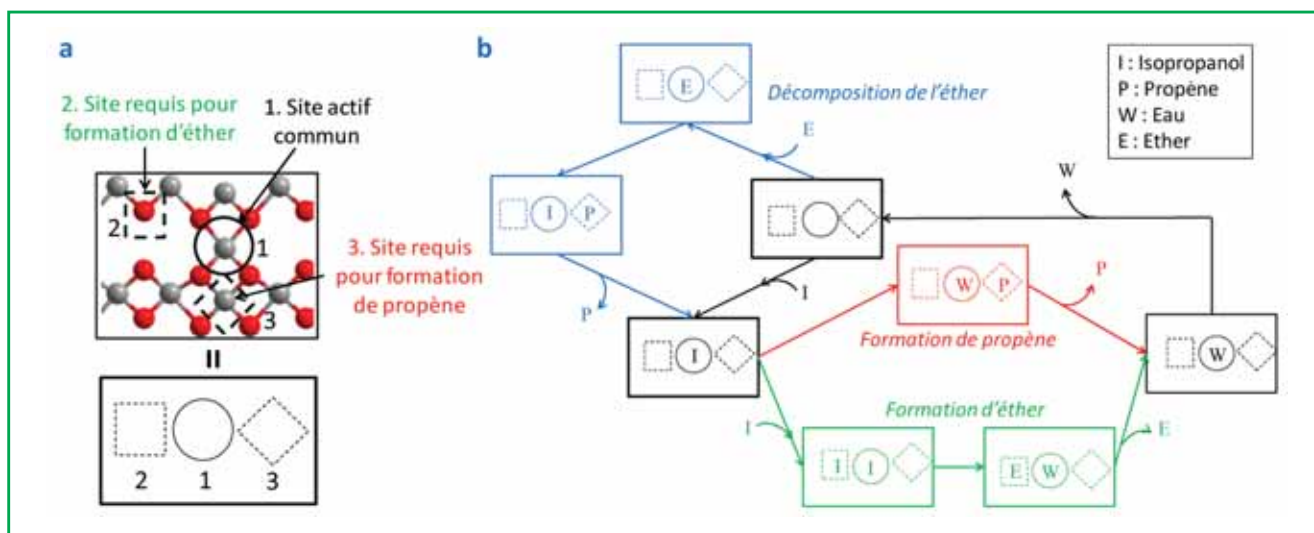


Figure 2 - (a) Modèle moléculaire du macro-site identifié sur les facettes (100). Gris : aluminium ; rouge : oxygène. (b) Schéma simplifié du mécanisme réactionnel de la transformation de l'isopropanol sur alumine γ . Adapté de [6], © 2016 American Chemical Society.

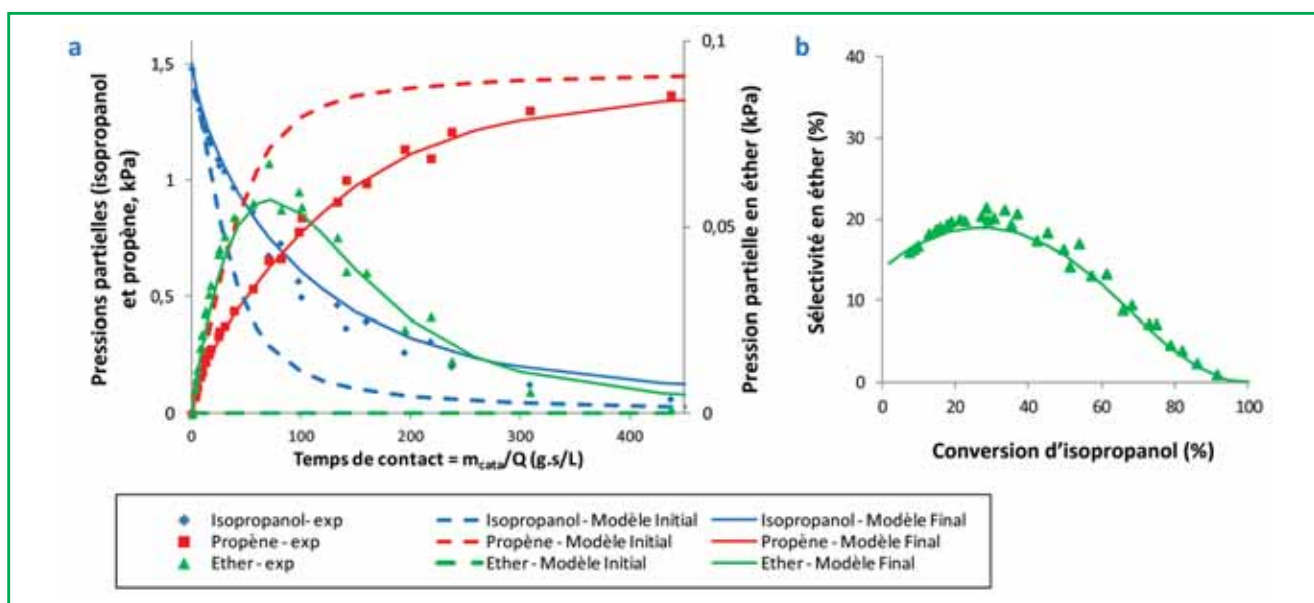


Figure 3 - Comparaison des mesures expérimentales et de la modélisation cinétique (température de réaction : 200 °C). (a) Évolution des pressions partielles d'isopropanol, de propène (axe de gauche) et d'éther (axe de droite) en fonction du temps de contact. Les symboles correspondent aux points expérimentaux, les courbes en pointillés et en traits pleins aux simulations obtenues avant ou après ajustements, respectivement. (b) Évolution de la sélectivité en éther en fonction de la conversion d'isopropanol. Adapté de [6], © 2016 American Chemical Society.

cette première modélisation). Même en tenant compte de l'incertitude intrinsèque sur les constantes de vitesses, la comparaison avec l'expérience souffre de certains écarts :
 - si les vitesses de formation du propène sont bien reproduites aux faibles temps de contact, elles sont surestimées aux temps de contact élevés, c'est-à-dire quand la quantité de propène et d'eau augmente en phase gaz ;
 - les vitesses de formation de l'éther sont largement sous-estimées quel que soit le temps de contact. En conséquence, la sélectivité pour l'éther est quasi nulle (contre environ 20 % expérimentalement).

Certains événements externes au site actif ont donc été négligés dans la modélisation moléculaire. En particulier, les calculs de modélisation ont été réalisés sur des surfaces

à faibles taux de recouvrement (une molécule d'isopropanol par cellule), alors que dans les conditions opératoires réelles, le recouvrement en isopropanol et/ou en eau est très élevé. Modéliser correctement la cinétique nécessite donc de réexaminer les résultats de modélisation moléculaire à la lumière de ces effets de recouvrement jusqu'ici négligés.

Des calculs de modélisation moléculaire complémentaires ont alors révélé que des interactions coopératives entre les molécules d'eau ou d'alcool adsorbées au sein du macro-site, liées au taux de recouvrement élevé, stabilisent l'adsorption des molécules par rapport à ce que l'on observe sur la surface nue, ce qui se traduit par des effets d'inhibition ou de renforcement de certaines des voies du modèle présenté en figure 2 (voir [5]). L'adaptation du modèle

cinétique par prise en compte de ces effets d'adsorption coopératifs et l'ajustement de certaines constantes dans les limites de la plage d'incertitude intrinsèque attendue de la DFT (environ $10 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour les énergies, $15 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour les entropies) permettent alors d'aboutir à un modèle qui reproduit de manière très satisfaisante à la fois l'activité du catalyseur *sur toute la plage de conversion*, et l'évolution de la sélectivité en éther avec l'avancement de la réaction (*figure 3*, traits pleins). La validité de ce modèle a pu être évaluée dans d'autres conditions opératoires (température différente ou changement de flux réactionnel) par comparaison avec des résultats expérimentaux additionnels. Ceci ouvre des perspectives intéressantes pour son utilisation pour la prédiction des vitesses et sélectivités dans une large gamme de conditions expérimentales.

L'étude présentée ici montre le parti qui peut être tiré d'une approche mixte alliant expérience et modélisation multi-échelles dans l'élucidation des mécanismes réactionnels. Par itérations successives entre les deux échelles de modélisation et l'expérience, un modèle présentant des qualités prédictives remarquables sur une large plage de conditions opératoires peut être construit. La force d'un tel modèle est de conserver une justification à l'échelle moléculaire des étapes proposées. D'un point de vue pratique, les éléments mécanistiques acquis montrent que l'activité de l'alumine peut être améliorée par des voies synthétiques, en augmentant le ratio de facettes (100) par exemple ; mais en revanche, l'intermédiaire réactionnel étant commun aux deux voies de déshydratation, il n'est pas possible de modifier les sélectivités en alcène et en éther de cette manière.

Les auteurs remercient leurs collègues Nicolas Cadran, Sylvie Maury, André Nicolle (IFPEN) et Anne-Félicie Lamic-Humblot (LRS, UPMC), qui ont contribué à la réalisation de cette étude.

Références

- [1] Taylor H.S., A theory of the catalytic surface, *P.R. Soc. London A*, **1925**, 108, p. 105.
- [2] Chizallet C., Larmier K., Leydier F., Costa D., Raybaud P., Modélisation par théorie de la fonctionnelle de la densité de catalyseurs hétérogènes à base de silice-alumines amorphes, *L'Act. Chim.*, **2016**, 403, p. 30.
- [3] Sautet P., La chimie théorique : une méthode clé pour une chimie durable, *L'Act. Chim.*, **2014**, 382-383, p. 78.
- [4] Kang M., DeWilde J.F., Bhan A., Kinetics and mechanism of alcohol dehydration on $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$: effects of carbon chain length and substitution, *ACS Catal.*, **2015**, 5, p. 602.
- [5] Larmier K., Nicolle A., Chizallet C., Cadran N., Maury S., Lamic-Humblot A.-F., Marceau E., Lauron-Pernot H., Influence of coadsorbed water and alcohol molecules

on isopropyl alcohol dehydration on γ -alumina: multiscale modeling of experimental kinetic profiles, *ACS Catal.*, **2016**, 6, p. 1905.

- [6] Larmier K., Chizallet C., Cadran N., Maury S., Abboud J., Lamic-Humblot A.-F., Marceau E., Lauron-Pernot H., Mechanistic investigation of isopropanol conversion on alumina catalysts: location of active sites for alkene/ether production, *ACS Catal.*, **2015**, 5, p. 4423.
- [7] Knözinger H., Köhne R., The dehydration of alcohols over alumina: I. The reaction scheme, *J. Catal.*, **1966**, 5, p. 264.
- [8] Christiansen M.A., Mpourmpakis G., Vlachos D.G., DFT-driven multi-site microkinetic modeling of ethanol conversion to ethylene and diethyl ether on $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(111)$, *J. Catal.*, **2015**, 323, p. 121.
- [9] Digne M., Sautet P., Raybaud P., Euzen P., Toulhoat H., Hydroxyl groups on γ -alumina surfaces: a DFT study, *J. Catal.*, **2002**, 211(1), p. 1.
- [10] Joubert J., Fleurat-Lessard P., Delbecq F., Sautet P., Simulating temperature programmed desorption of water on hydrated γ -alumina from first-principles calculations, *J. Phys. Chem. B*, **2006**, 110, p. 7392.



K. Larmier



C. Chizallet



E. Marceau



H. Lauron-Pernot

Kim Larmier (auteur correspondant) est chercheur à l'ETH Zürich¹. Il a réalisé sa thèse (2012-2015) au Laboratoire de Réactivité de Surface de l'UPMC² en collaboration avec IFPEN.

Céline Chizallet est ingénieure-chercheuse et chef de projet à IFPEN dans le domaine de la modélisation moléculaire appliquée en catalyse hétérogène, au sein de la Direction Catalyse et Séparation³.

Éric Marceau a été maître de conférences au Laboratoire de Réactivité de Surface² et est actuellement maître de conférences à l'Unité de Catalyse et Chimie du Solide, Université Lille 1⁴.

Hélène Lauron-Pernot est professeure à l'Université Pierre et Marie Curie (Paris 6) et directrice du Laboratoire de Réactivité de Surface².

¹ ETH Zürich, Department of Chemistry and Applied Biosciences, HCI H 220, Vladimir-Prelog-Weg 2, CH-8093 Zürich.

Courriel : kim.larmier@normalesup.org

² Sorbonne Universités, UPMC Université Paris 6, Laboratoire de Réactivité de Surface, UMR 7197 CNRS, 4 place Jussieu, F-75005 Paris.

Courriel : helene.pernot@upmc.fr

³ IFP Energies nouvelles, Direction Catalyse et Séparation, Rond-Point de l'Echangeur de Solaize, BP 3, F-69360 Solaize.

Courriel : celine.chizallet@ifpen.fr

⁴ Unité de Catalyse et Chimie du Solide, UMR 8181 CNRS, Université Lille 1, F-59655 Villeneuve d'Ascq Cedex.

Courriel : eric.marceau@univ-lille1.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>



Société Chimique de France
Le réseau des chimistes

Une association fondée en 1857 par des chimistes pour les chimistes !

INFORMER



Revue mensuelle et réseaux de publication



Les actualités de la chimie sur le site et les réseaux sociaux



METTRE EN RESEAU



Une communauté de chimistes ouverte sur le monde



© Aldo Soares -
Nicolas Guérbe

SOUTENIR



Réseau Jeunes
Aide à l'emploi
Manifestations scientifiques



VALORISER



Prix et distinctions
régionaux, nationaux
et binationaux



Chimie intégrative et approches systémiques : vecteurs de la seconde « énergie-morphose »

Clément Sanchez

Tout est chimie : nous-mêmes comme notre environnement ! La chimie est en fait la science de l'assemblage des atomes, une science qui étudie aussi leur réactivité et celle des réseaux qui en résultent. Ainsi, les édifices les plus complexes, y compris ceux des organismes vivants, relèvent quelque part de cette discipline. D'un autre point de vue, la chimie est duale. En effet, elle soulève nombre de questions fondamentales mais apporte aussi des réponses qui se concrétisent souvent par des applications qui font partie de notre quotidien. La chimie se situe donc nécessairement au cœur des grands défis sociétaux tels que le maintien d'un environnement de qualité, l'alimentation, la médecine, l'eau et l'énergie...

L'un des grands défis, dans lequel nous sommes fortement engagés, concerne la transition énergétique. Le passage d'une énergie basée sur le pétrole, le gaz et le nucléaire de première génération à des énergies décarbonées, douces et sécurisées. Cette transition lente et difficile demandera environ une cinquantaine d'années et sa planification nécessite de corréler des avancées, voire des ruptures scientifiques indispensables, avec le contexte géopolitique et l'économie. Le colloque SCF'15, qui s'est tenu à Lille en juillet 2015, et ce double numéro de *L'Actualité Chimique*, tous deux consacrés à la transition énergétique, nous ont permis de faire une analyse et un bilan sans concession de la situation en 2016. Cette analyse structurée en sept grands thèmes – Conversion et stockage de l'énergie ; Chimie bioinspirée pour l'énergie ; De la lumière à l'énergie ; Matériaux : quels défis pour les énergies renouvelables ? ; Efficacité énergétique ; L'énergie nucléaire aujourd'hui et demain : chimie, matériaux et systèmes ; Biomasse et fossile : quel avenir pour les chimies du carbone ? –, très bien illustrée par des travaux scientifiques et technologiques de qualité, illustre l'étendue des interfaces entre les différentes facettes de la chimie.

Une analyse rapide du contenu de cet ouvrage prouve qu'il nous semble à tous primordial d'intensifier la recherche scientifique et technologique sur le développement des énergies renouvelables et sur les mécanismes et procédés de transformation (physiques, chimiques, biologiques) de ces énergies en vecteurs utilisables (électricité, carburant, gaz). Il serait ainsi essentiel de trouver des processus de stockage originaux et efficaces, des procédés de transformation des photons et/ou des électrons en carburants performants, et si possible, de coupler ces procédés avec le recyclage du CO₂. Cela nécessite non seulement le développement de matériaux en photo- et électrocatalyse associé à une meilleure compréhension de leur comportement, mais

aussi la mise en œuvre de vraies recherches fondamentales sur les catalyseurs classiques.

Les énergies renouvelables non intermittentes comme la biomasse (ou la récupération des déchets) représente une filière prometteuse, et l'importance d'intensifier la recherche pour la production efficace de biomasse/biogaz et pour sa transformation en vecteur énergétique transportable doit être soulignée. Combiner efficacement biomasse/biogaz et électricité renouvelable est une solution déjà envisageable, et dans ce contexte, il faut répéter à nouveau que les recherches fondamentales sur les catalyseurs sont de toute première importance. Par ailleurs, en biomasse, l'utilisation de micro-organismes génétiquement modifiés, plus sélectifs et plus compatibles, qui nécessitent des surfaces d'échange minimales, est une piste qui ne doit pas être négligée.

Nous sommes aussi conscients que cette transition vitale pour nos sociétés nécessitera pendant encore un certain temps de poursuivre la production d'énergie nucléaire. Il nous semble cependant important de mettre en place les moyens et les actions qui permettront de transformer cette dernière. Le passage des réacteurs à neutrons thermiques aux réacteurs à neutrons rapides alimentés en plutonium combustible peut être une solution à moyen terme. Une orientation future à échelle plus éloignée, mais plus acceptable du point de vue écologique, pourrait être basée sur le passage de la fission à la fusion au cours de laquelle le tritium et le deutérium conduisent à la formation d'hélium, de neutrons et d'une grande quantité d'énergie. Ce développement prometteur conduirait à la production de carburants en quantité illimitée, avec un minimum de déchets. Il impose cependant de relever des défis colossaux dans le domaine de la science des matériaux.

L'ensemble des thématiques abordées fait apparaître de manière évidente à quel point les recherches fondamentales sur les matériaux, les catalyseurs et les procédés doivent être développées de façon très urgente. Il est en effet indispensable de trouver et de développer rapidement des matériaux performants et des procédés optimum pour « récolter » des énergies renouvelables en toute sécurité, avec une meilleure efficacité énergétique et économique.

Les propriétés finales des matériaux et leur robustesse dépendent fortement de la qualité du couplage entre leur chimie et leurs procédés d'élaboration. De « véritables défis scientifiques » sont à relever pour comprendre les processus complexes mis en jeu et leur modélisation. Cette démarche nécessite l'utilisation et la mise au point de méthodes

physiques de caractérisation, modernes, sensibles et performantes, au moyen de diverses sources de rayonnement et de microscopies environnementales de haute résolution, ou encore de spectroscopies utilisant le rayonnement synchrotron, etc. En particulier, mieux comprendre ces systèmes complexes pour mieux maîtriser leur mise en œuvre nécessite de concevoir et de mettre en place des expériences de caractérisation *in situ/in operando* qui permettent d'analyser tous les états de la matière, depuis l'état initial (la molécule ou le composé) jusqu'à l'état final (le matériau en cours d'utilisation). Ces méthodologies de conception difficile et qui nécessitent des moyens lourds sont incontournables si l'on veut avancer sur le chemin de la connaissance et permettre l'élaboration raisonnée de nouveaux matériaux et systèmes, de plus en plus bioinspirés, tirant parti d'une chimie douce hybridante.

Les stratégies qui intègrent « les chimies » moléculaire, supramoléculaire, macromoléculaire et des solides, la catalyse, la physico-chimie au sens large avec ses composantes matière molle, photo- et/ou électrochimiques, les méthodologies modernes de caractérisation et l'ingénierie des procédés sont actuellement à la base d'un fort courant de recherche et de réflexion qui donne naissance à une chimie dite « intégrative ». Ces approches systémiques sont indispensables à la réalisation des grandes ruptures technologiques du futur. Un sujet de recherche ambitieux et d'une telle ampleur nécessite de mettre en place des collaborations nationales et internationales constructives afin d'augmenter les interfaces entre les différents domaines disciplinaires impliqués.

Une énergie-morphose ne peut être efficace que si elle est associée à une métamorphose sociétale [1] et les grandes transitions sociétales se sont souvent réalisées sur plusieurs générations. Ce problème se pose pour la transition énergétique mais aussi pour les grands problèmes de la société. Rappelons que les constantes de temps longues de nombreux domaines de la recherche ne sont pas en phase avec celles beaucoup plus courtes des mondes politique, financier et numérique.

En effet, la recherche scientifique est une démarche à long terme qui ne peut être soumise à l'exigence de feuilles de

route qui ne permettent ni de garantir ni de planifier l'émergence de vraies ruptures scientifiques. Comme l'illustre cette phrase du grand biologiste François Jacob : « *L'imprévisible est dans la nature même de l'entreprise scientifique. Si ce que l'on va trouver est vraiment nouveau, alors c'est par définition quelque chose d'inconnu à l'avance.* » La prise de risque est un acte essentiel de la vie du chercheur. Les chimistes, à la fois architectes et maçons de la matière, sauront concevoir et élaborer des matériaux originaux pour apporter encore plus de réponses innovantes aux préoccupations sociétales, actuelles et futures, à la condition que les moyens soient donnés à la recherche fondamentale. Je suis convaincu que la chimie, véritable corne d'abondance nourrie par la créativité des scientifiques qui se consacrent à cette science, impactera positivement le domaine de l'énergie. Ces recherches rendront « *accessibles des étoiles aujourd'hui inaccessibles* ». Je sais bien qu'un optimiste peut se tromper, mais c'est souvent lui qui a raison !

Pour terminer, je souhaite remercier l'ensemble des collègues qui ont permis la réalisation de cet événement fédérateur autour de la thématique « Énergie » et l'élaboration de ce numéro de *L'Actualité Chimique*, tribune et vecteur de communication de qualité de notre discipline. En particulier, je souhaite remercier Stanislas Pommeret, président de l'inter-division Énergie de la SCF et président de SCF'15, ainsi qu'Hervé Toulhoat, membre du Bureau de l'inter-division Énergie et membre du Conseil scientifique de SCF'15, pour leur très forte implication dans la conception et l'organisation de cet événement et la coordination de ce numéro spécial. Leur contribution a été déterminante.

[1] De Vulpian A., *Éloge de la métamorphose : en marche vers une nouvelle humanité*, Éditions Saint Simon, 2016.



Clément Sanchez, président du Comité scientifique de SCF'15 (Lille, 4-9 juillet 2015), est professeur au Collège de France* et membre de l'Institut.

* Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris (LCMCP), UPMC/CNRS/Collège de France, Équipe Matériaux hybrides et nanomatériaux, 11 place Marcelin Berthelot, F-75231 Paris. Courriel : clement.sanchez@upmc.fr



Jean Normant nous a quittés

C'est avec une grande émotion que lors de la finalisation de ce numéro, nous avons appris la disparition, le 9 juin dernier, de Jean Normant, chimiste de renommée mondiale, professeur émérite à l'Université Pierre et Marie Curie et membre de l'Académie des sciences.

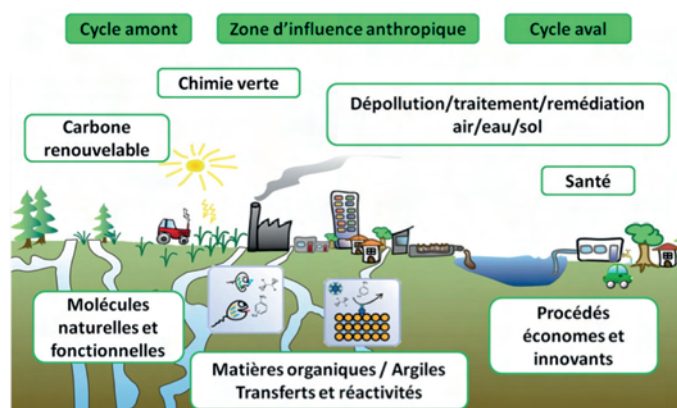
La Société Chimique de France et *L'Actualité Chimique* s'associent à la tristesse de sa famille, de ses amis, et de tous ceux qui l'ont connu.

L'Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers



L'Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers (UMR 7285 CNRS - Université de Poitiers) est un institut interdisciplinaire de recherche qui couvre un large continuum de savoir-faire scientifiques et techniques visant à développer une chimie qui maîtrise durablement son empreinte environnementale tout en respectant les impératifs de compétitivité économique et de progrès social.

L'IC2MP a été créé au 1^{er} janvier 2012 suite à la fusion de 4 UMRs historiques. Sa création a permis de réorganiser les forces de recherche autour de la chimie et des transferts réactifs dans l'environnement en les structurant autour de 5 équipes.



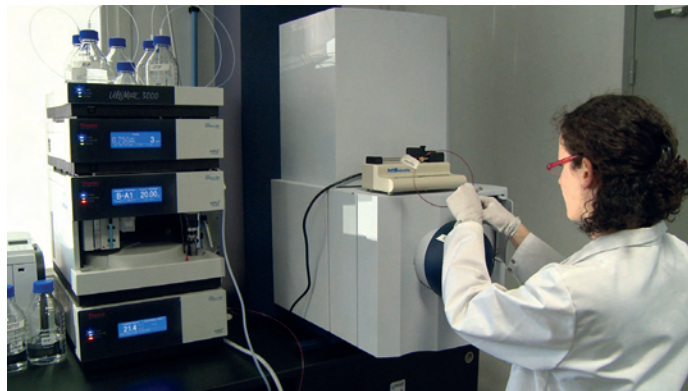
Nous sommes 280 : 150 permanents, dont 100 chercheurs CNRS et enseignants-chercheurs de l'université, et 50 personnels techniques CNRS et universitaires, une centaine de doctorants, de chercheurs et personnels techniques contractuels et de nombreux stagiaires.

Nos recherches traitent de l'efficacité et de la durabilité des procédés (catalyse, recyclage, traitement de l'eau...), de l'étude de l'impact environnemental et de la gestion durable des ressources (eaux, sols, carbone, minerais, déchets...), et de l'intégration de la chimie dans les filières d'avenir (matériaux biosourcés, stockage de l'énergie, molécules à haute valeur ajoutée...). Nous allions les approches fondamentales aux approches plus appliquées qui nous permettent de développer des collaborations industrielles solides et d'être relativement compétitifs sur les programmes européens (FP7/H2020) et ANR.



Grâce en grande partie aux fonds FEDER/CPER nous disposons d'une plateforme d'analyse de molécules organiques, d'une plateforme de caractérisation des matériaux et de plusieurs plateformes technologiques (hall de réacteurs sous pression pour les essais catalytiques à l'échelle du laboratoire dans des conditions de procédés industriels ; plateforme eaux, dédiée aux développements à l'échelle pilote de procédés de traitement des eaux ; site expérimental hydrogéologique labellisé ; ateliers de mécanique et de soufflage de verre, de lithopréparation et d'imprégnation de matériaux poreux, de préparation et mise en forme de matériaux...).

Nos travaux font l'objet de publications dans des journaux à fort impact ou spécialisés et de nombreux brevets d'invention. L'IC2MP a obtenu le trophée régional de l'INPI à ce titre en 2012. Nous avons également obtenu le prix Pierre Fabre de l'Innovation Thérapeutique en 2014, le prix Jeune Chercheur de la Division Catalytique de la Société Chimique de France en 2014 et 2015, la médaille de bronze du CNRS en 2015, le prix de thèse de la Division Chimie Organique de la Société Chimique de France en 2016. Nous formons des jeunes par la recherche dès le niveau licence (Cursus Master Ingénierie), et avons des masters adossés sur nos spécialités (Chimie Verte, Argiles,...).



Nous valorisons nos travaux auprès du grand public au travers de conférences, de manifestations, d'émissions radio ou même de films comme « La vie : Le début du commencement », de France 5 sur la découverte exceptionnelle des fossiles d'organismes multicellulaires les plus anciens faite par des chercheurs de l'IC2MP.

Enfin, l'IC2MP constitue un nœud dans de nombreux réseaux de collaborations. Nationales, comme la fédération INCREASE, et internationales, citons le *Global network of green chemistry* ou le projet de laboratoire miroir de l'UMI entre le CNRS et Solvay à Shanghai.



Prix et distinctions

Médaille de l'innovation 2016 du CNRS

La Médaille de l'innovation du CNRS récompense depuis 2011 des personnalités dont les recherches exceptionnelles ont conduit à des innovations marquantes sur le plan technologique, économique, thérapeutique et sociétal.

Cette année, elle a été décernée à quatre personnalités : Marin Dacos (informaticien), Thierry Heidmann (spécialiste des rétrovirus endogènes et infectieux), Ali Zolghadri (automaticien) et une chimiste : **Cathie Vix-Guterl**.



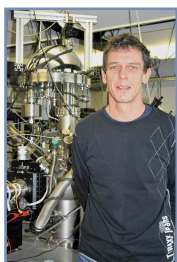
Cathie Vix-Guterl dirige l'Institut de science des matériaux de Mulhouse (CNRS/ Université de Haute-Alsace) et l'Institut Carnot MICA, qu'elle a tous deux contribué à créer et à implanter avec succès en Alsace. Manageuse hors pair de la recherche et de l'innovation, c'est une experte des matériaux carbonés, céramiques et hybrides. Ses travaux de recherche, aussi bien fondamentale qu'appliquée, portent sur la synthèse contrôlée de nouveaux matériaux, leur caractérisation multi-échelle et l'étude de leurs propriétés.

• Source : CNRS, 11/05/2016.

Médailles de cristal 2016 du CNRS

La Médaille de cristal distingue des ingénieurs, des techniciens et des administratifs, et récompense celles ou ceux qui, par leur créativité, leur maîtrise technique et leur sens de l'innovation, contribuent aux côtés des chercheurs à l'avancée des savoirs et à l'excellence de la recherche française.

• Christophe Méthivier



Christophe Méthivier, ingénieur de recherche au Laboratoire de Réactivité de Surface (LRS, CNRS/ Univ. Paris 6), est distingué pour ses travaux de développement en spectroscopie IR de surface en réflexion spéculaire (IRRAS et PM-IRRAS) pour la caractérisation de surfaces *in situ*, ainsi que pour l'implantation pour

l'Institut des Matériaux de Paris-Centre d'une plateforme d'analyse par spectroscopie de photoélectrons (XPS). Il a su mettre en place des avancées techniques considérables et originales dans ces deux domaines, et les appliquer en collaborant avec de nombreux chercheurs dans des domaines aussi variés que la catalyse, les traitements de surface, les bio-interfaces, la corrosion, les matériaux hybrides ou encore les capteurs.

Recruté en 1998 au CNRS et affecté au Laboratoire de Physico-Chimie des Surfaces (LPCS), Christophe Méthivier a eu dès son arrivée une contribution déterminante dans le développement de nouvelles techniques ou dans de nouvelles manières de les utiliser moyennant des avancées techniques adaptées. Il s'est vu confier la responsabilité technique d'un bâti ultravide de caractérisation de surfaces par spectroscopie d'électrons Auger et diffraction d'électrons de faible énergie. Il a développé ensuite la spectroscopie IR de surface avec modulation de polarisation en la couplant au bâti ultravide ainsi qu'à des cellules spécialement conçues pour des analyses en conditions réactives concernant des gaz ou/et des liquides. Arrivé en 2005 au LRS, il y a réimplanté ces nouvelles techniques, permettant à ce laboratoire d'ouvrir une nouvelle thématique dans le domaine de l'étude des interfaces biologiques.

Son premier apport majeur concerne le développement de la spectroscopie IR en réflexion spéculaire au sein du LRS. Christophe Méthivier a en effet mis en place la technique IR de réflexion spéculaire à angle rasant (IRRAS) et étendu celle-ci grâce à l'introduction de la modulation de polarisation (PM-IRRAS) pour l'analyse de surfaces en phase gazeuse. Pour cela, il a dû concevoir des cellules qui, installées sur un banc optique, permettaient de suivre simultanément les évolutions de la phase gazeuse et des espèces adsorbées. Fort de ce succès, il a ensuite développé des cellules pour la caractérisation de surfaces en phase liquide, ouvrant la voie à l'étude cinétique de systèmes complexes comme les peptides et les protéines. Ces dernières études ont nécessité l'utilisation de techniques d'électrospray qu'il a su intégrer à son dispositif d'analyse sous ultravide, ouvrant de nouvelles opportunités au groupe « Interfaces biologiques » dans l'étude des molécules « environnées », avec une approche « sciences des surfaces ». C'est un dispositif unique en France dans ce domaine.

Sa deuxième contribution importante concerne l'implantation des spectroscopies d'électrons (UPS, XPS) sur la plateforme de l'Université Paris 6. Grâce à son ingéniosité, il est parvenu à coupler les spectroscopies IR de surface et XPS sur un même appareil, rendant opérationnelles des techniques de haut niveau ouvertes à une large communauté de chimistes au sein de la Fédération Matériaux de l'université. Grâce à son expertise scientifique, son ingéniosité et son sens de l'innovation, Christophe Méthivier a acquis une réputation qui dépasse largement les frontières de son laboratoire et de son université.

• Marc Litaudon



© CNRS.

Ingénieur de recherche hors classe à l'Institut de chimie des substances naturelles (ICSN, CNRS, Gif-sur-Yvette), Marc Litaudon possède un savoir-faire unique dans la prospection de la biodiversité et l'identification de produits naturels bioactifs d'origine végétale. Cette activité requiert une gamme de compétences étendue et diversifiée : botanique pour l'identification et le classement des espèces, solides notions d'ethnopharmacologie, maîtrise des techniques d'extraction sélective et des outils analytiques modernes pour la caractérisation des mélanges et l'analyse structurale des produits purs, maîtrise de la gestion de collections d'extraits et des bases de données correspondantes, notions de pharmacologie, de chimie médicinale et biologique pour pouvoir assurer l'interface avec les équipes académiques et les partenaires industriels intéressés par le screening biologique. De plus, l'essentiel des ressources naturelles d'intérêt se situant dans des pays étrangers ou des territoires lointains, la collecte nécessite une bonne connaissance des règles d'exploitation, un savoir-faire dans la négociation et la mise en place de conventions, exigeant à la fois des qualités scientifiques et relationnelles. Marc Litaudon a su acquérir l'ensemble de ces compétences au cours de son activité à l'ICSN, où il a travaillé en interaction directe avec des chercheurs de référence dans le domaine des substances naturelles, en particulier Pierre Potier, Françoise Gueritte et Thierry Sévenet.

Il a mis en place et valorisé l'extractothèque de l'ICSN qui est aujourd'hui la plus grande collection d'extraits

L'IUPAC invite à discuter des noms des quatre nouveaux éléments

Les chercheurs à l'origine des découvertes des quatre nouveaux éléments du tableau de Mendeleïev ont proposé des dénominations à l'IUPAC [1]. Après avoir considéré ces propositions et rédigé un rapport, la division de chimie inorganique de l'IUPAC les soumet à présent à l'**avis du public**. Celui-ci a **jusqu'au 8 novembre 2016** pour se prononcer, en contactant l'auteur du rapport [2]. Les propositions sont :

- **Nihonium**, de symbole Nh, pour l'élément 113, terme qui signifie « la Terre du Soleil levant » en japonais ;
- **Moscovium**, de symbole Mc, pour l'élément 115, car il a été découvert à l'Institut unifié de recherches nucléaires en Russie, à côté de Moscou ;
- **Tennessine**, de symbole Ts, pour l'élément 117, pour rappeler le laboratoire d'Oak Ridge dans le Tennessee, point de départ de sa fabrication ;
- **Oganesson**, de symbole Og, pour l'élément 118, en hommage au professeur Yuri Oganessian, physicien russe pionnier dans la recherche des nouveaux éléments qualifiés de super lourds.

Les trois premiers éléments, les 113, 115 et 117, suivent la recommandation qui consiste à nommer des nouveaux éléments d'après un pays ou une région géographique, tandis que le dernier, le 118, suit celle de les nommer d'après un scientifique.

À noter que le site scienceamusante.net vous propose déjà de télécharger une **version révisée** du tableau périodique selon les recommandations de juin 2016 de l'IUPAC [3].

[1] <http://iupac.org/iupac-is-naming-the-four-new-elements-nihonium-moscovium-tennessine-and-oganesson>

[2] <http://iupac.org/recommendation/names-and-symbols-of-the-elements-with-atomic-numbers-113-115-117-and-118>

[3] http://wiki.scienceamusante.net/images/a/ac/Tableau_périodique_des_elements.pdf

naturels gérée par un laboratoire public français (avec plus de 14 000 extraits issus de 6 500 plantes). Ces extraits sont évalués régulièrement sur des cibles enzymatiques ou cellulaires en collaboration avec des biologistes de l'industrie pharmaceutique ou des unités de recherche du secteur public. Un partenariat entre l'ICSN et les Laboratoires Servier a par exemple été placé sous la responsabilité de Marc Litaudon dès 2005. Dans ce contexte, le criblage de l'extractothèque sur des cibles originales a conduit à la découverte de nouveaux ligands (cupaniopsin, isodrimanin, meiogynin, kingianin) et au développement de programmes de synthèse, de chimie médicinale, de modélisation et de biologie moléculaire. À son initiative, de nombreux accords de collaboration ont été noués avec des biologistes du secteur public (à Roscoff, MNHN, Marseille) pour la valorisation de séries chimiques originales et possédant de puissantes activités pharmacologiques. On peut noter les résultats très encourageants obtenus sur les trigocherrines, composés isolés des écorces d'une espèce néo-calédonienne en danger d'extinction et qui ont montré de puissantes activités antivirales sur les virus du chikungunya et du VIH. Ces résultats ont conduit à lancer un programme de recherche sur de nouveaux diterpènes d'euphorbiacées en collaboration avec les

Universités de Genève, de la Réunion, de Corse, l'Institut Rega et l'Institut National de Microbiologie de Madrid.

Les échantillons de l'extractothèque sont aussi mis à la disposition des chimistes de la communauté scientifique nationale pour le développement de thématiques spécifiques dans le domaine de la phytochimie. Tous les extraits et leurs activités biologiques sont répertoriés dans une base de données où sont consignés actuellement pas moins de 200 000 résultats de tests biologiques. À l'initiative de Marc Litaudon, l'extractothèque est associée à la Chimiothèque nationale à laquelle il participe en tant que membre du comité de pilotage.

Marc Litaudon est aussi à l'origine d'un Laboratoire international associé (LIA) entre le CNRS et l'Institut de Chimie de Hanoï au Vietnam dédié à l'exploration et l'investigation chimique de la flore terrestre et la biodiversité marine vietnamiennes. Fin 2015, il a lancé un deuxième LIA entre l'ICSN et l'Université Malaya (Malaisie) à Kuala Lumpur qui concrétise plus de trente ans de collaboration entre les deux institutions.

Ses travaux de recherche à l'ICSN ont donné lieu à près de 170 publications, dont 70 au cours des cinq dernières années, et plus d'une centaine de communications orales et posters. Ses recherches portent essentiellement sur l'isolement, la caractérisation, les modifications structurales et l'étude des

propriétés biologiques de molécules naturelles complexes. Il assume aussi un rôle de formation et d'encadrement. Il a été responsable scientifique ou partenaire de plusieurs projets ANR ou assimilés et participe à des programmes de recherche au sein du LabEx CEBA (Centre d'Étude de la Biodiversité Amazonienne).

Recherche et développement

Lancement d'Increase, un réseau associant recherche et industrie pour la chimie verte



© LIENSs (CNRS/Université de La Rochelle).

Créé par le CNRS avec le soutien de la Région Aquitaine Limousin Poitou-Charentes (1 165 M€) et inauguré en mai dernier à l'Université de Poitiers, Increase est un réseau collaboratif public-privé dédié à l'écoconception et aux ressources renouvelables. Il réunit près de 200 chercheurs issus de huit laboratoires de recherche⁽¹⁾ et des industriels de la chimie dans les secteurs de la cosmétique, l'agroalimentaire ou la détergence (grands groupes et PME). Fort de la synergie entre recherche et industrie, il vise à réaliser une recherche de pointe, tout en intégrant les problématiques de mise sur le marché de produits et de procédés chimiques durables en France et à l'international. Increase vise aussi à devenir un réseau de référence mondial dans la valorisation de la biomasse, source de carbone renouvelable comme matière première, par des méthodes physiques. L'objectif n'est pas de produire des molécules ou matériaux similaires à ceux existant déjà sur le marché, mais de synthétiser des produits renouvelables offrant des performances supérieures à celles des produits fabriqués à base d'énergies fossiles. Un autre objectif est de promouvoir l'éducation des jeunes chercheurs et la diffusion de connaissances sur les thèmes de la chimie verte via l'organisation tous les deux ans du congrès

mondial de chimie verte ISGC⁽²⁾ et de conférences-débats grand public.

* Source : CNRS, 13/05/2016.

(1) Institut de chimie des milieux et des matériaux de Poitiers (IC2MP, CNRS/Univ. de Poitiers), Centre de recherche sur l'intégration économique et financière (Crief) de l'Université de Poitiers, Institut des sciences chimiques de Rennes (CNRS/Univ. Rennes 1/ENSC Rennes/INSA Rennes), Biopolymères, interactions assemblages (BIA, INRA Nantes), Laboratoire Littoral, environnement et sociétés (CNRS/Univ. de La Rochelle), Institut des sciences moléculaires et Laboratoire de chimie des polymères organiques (CNRS/Univ. de Bordeaux/Bordeaux INP), Laboratoire de génie chimique (CNRS/Univ. Toulouse III-Paul Sabatier/INP Toulouse).

www.increase-greenchemistry.com

(2) International symposium on green chemistry (ISGC 2017), 16-19 mai 2017 à La Rochelle. www.isgc-symposium.com

De nouvelles molécules destinées à la production d'hydrogène

Des chercheurs de l'Institut van't Hoff de l'Université d'Amsterdam ont développé de nouveaux photocatalyseurs permettant la **production d'hydrogène à partir de l'eau**. Ces molécules miment le pigment naturel de la photosynthèse, la chlorophylle, en agissant comme donneur d'électrons pour séparer l'oxygène et l'hydrogène de l'eau **sous l'action de la lumière du Soleil**. Alors que les systèmes actuels utilisent des métaux rares et perdent rapidement en efficacité avec le temps, ces molécules photostables sont composées d'éléments abondants, de loin moins coûteux, offrant ainsi une solution durable à la future demande énergétique. Spécialisée dans la synthèse de molécules photoactives, la société dijonnaise **PorphyChem*** sera en charge du processus de fabrication et de la distribution mondiale des photocatalyseurs. La phase de production devrait débuter cette année.

* Source : Université d'Amsterdam, 25/04/2016.
*www.porphychem.com

Cancer de la peau : la molécule HA15 pousse les cellules malades au suicide

Le mélanome est l'une des formes les plus agressives du cancer de la peau. Depuis 2011, pas moins de sept nouveaux traitements ont vu le jour. Néanmoins, des résistances aux traitements apparaissent fréquemment. Dans ce contexte, une équipe de chimistes de l'Institut de chimie de Nice (CNRS/Univ. Nice Sophia Antipolis) menée par Rachid Benhida et Cyril Ronco, en collaboration avec des biologistes du Centre méditerranéen de médecine moléculaire (Inserm/Univ. Nice Sophia Antipolis), est parvenue à

concevoir de nouvelles molécules capables d'induire un stress cellulaire qui pousse les cellules cancéreuses au suicide [1]. Ce suicide touche principalement les cellules tumorales, épargnant les cellules saines. Les scientifiques ont cherché à amplifier l'activité anticancéreuse des thiazolidinediones (TZD) connues initialement pour leur activité antidiabétique mais présentant également des propriétés anticancéreuses intéressantes. Ils sont parvenus à synthétiser une molécule baptisée HA15 dont la structure est totalement différente des TZD initiaux. Cette molécule bloque l'activité d'une protéine BiP surexprimée dans les cellules cancéreuses et impliquée dans la gestion du stress au niveau du réticulum endoplasmique. Son niveau d'expression est fortement corrélé au pouvoir prolifératif et invasif des cellules cancéreuses ainsi qu'à leur résistance.

La molécule HA15, en inhibant BiP, augmente le stress du réticulum endoplasmique à un niveau que les cellules saines pourront supporter, mais que les cellules cancéreuses, intrinsèquement stressées, ne pourront pas supporter, ce qui va conduire à leur suicide. Ce mécanisme, qui échappe aux processus de défense classiques, permet de tuer sélectivement des cellules cancéreuses sensibles, mais également celles résistantes aux thérapies ciblées. De plus, les cellules provenant d'autres cancers (sein, pancréas, prostate, colon, certaines leucémies) et possédant plusieurs statuts mutationnels différents pourraient potentiellement être traitées par la molécule HA15.

Pour le mélanome, les chercheurs sont maintenant à la recherche d'un partenaire pour démarrer un essai clinique de phase I et valider ensuite l'efficacité de ces molécules dans d'autres cancers.

* Source : CNRS, 13/06/2016.

[1] Cerezo M. *et al.*, New anti-melanoma compounds targeting endoplasmic reticulum stress, *Cancer Cell*, 2016, 29, p. 805.

À la recherche du xénon manquant

Les gaz rares constituent le groupe d'éléments les plus inertes ; on apprend au lycée qu'« un gaz rare ne peut former de liaison avec aucun autre atome. » Cette stabilité est utilisée par la géochimie, qui considère qu'en l'absence de liaison, ces éléments se retrouvent très rapidement sous forme de gaz dans l'atmosphère. Ils sont donc utilisés comme des marqueurs du dégazage des enveloppes terrestres. Parmi les six gaz rares, l'un intrigue particulièrement les chercheurs : le xénon.

La chimie du xénon est plus complexe qu'il n'y paraît. En effet, plus les atomes de gaz rares sont gros, moins les électrons externes sont liés au noyau, et le xénon est l'un des plus gros. Ainsi, depuis les années 1960, des composés contenant du xénon oxydé ont été synthétisés ; mais les oxydes de xénon sont instables. Plus récemment, il a été prédit à l'aide de calculs *ab initio* que plusieurs composés contenant du xénon, en particulier des oxydes de xénon, deviennent stables sous haute pression. Mais ces oxydes de xénon n'ont jamais été observés.

Le xénon est une énigme géologique : il est très rare dans notre atmosphère, alors qu'il est nettement plus abondant dans des météorites similaires à celles qui ont formé la Terre il y a 4,54 milliards d'années. Plusieurs hypothèses ont été formulées pour expliquer ce « paradoxe du xénon manquant ». L'une des principales serait le stockage du xénon dans les profondeurs de la Terre, ce qui explique les études menées sur la réactivité chimique du xénon sous pressions extrêmes (jusqu'à 3,6 millions d'atmosphères, au centre de la Terre).

Une équipe scientifique internationale du CEA, de l'ESRF et de l'Université de Cambridge, le synchrotron européen de Grenoble, a combiné plusieurs techniques de rayonnement synchrotron avec la modélisation *ab initio* pour déterminer si le xénon et l'oxygène pouvaient réagir ensemble sous haute pression – ce qui est impossible dans les conditions normales. Des mélanges des gaz xénon et oxygène ont été chargés dans des cellules à enclumes de diamants, où ils ont été comprimés jusqu'à presque 1 million d'atmosphères et chauffés à l'aide d'un laser infrarouge pour induire les réactions. Des réactions ont effectivement eu lieu. Ses produits ont été caractérisés par diffraction de rayons X micro focalisés et absorption de rayons X sur les lignes de lumière ID27 et BM23 de l'ESRF, spécialisées respectivement dans ces deux techniques. Les données expérimentales ont été interprétées avec l'aide de calculs *ab initio* et deux oxydes ont ainsi été synthétisés et caractérisés : Xe₂O₅ et Xe₃O₂ (ce dernier avait été prédit par des calculs *ab initio*).

Les calculs prédisent que ces deux oxydes de xénon seraient stables dès 0,5 million d'atmosphères, ce qui est plus faible que ce qui était précédemment estimé. Cela indique que le xénon est plus réactif chimiquement que ce que l'on pensait. Ceci est dû au rôle inattendu de ses électrons *d* dans les liaisons. Le xénon adopte une valence

Le site Mediachimie fait peau neuve !



Depuis plusieurs années, Mediachimie, médiathèque dédiée à la fois à la chimie, à ses innovations, à ses métiers et à ses formations créée par la Fondation de la Maison de la Chimie, l'éditeur EDP Sciences et l'Éducation nationale (Canopé, ex-CNDP), est un site de référence. Fin mai, il a dévoilé son nouveau visage : grâce à son nouveau design et son ergonomie optimisée, l'exploration de son fonds documentaire enrichi en articles et vidéos est plus simple à utiliser.

Plus de mille ressources numériques (vidéos, textes...) en libre accès, accompagnées chacune d'un niveau de lecture et d'un résumé, sont indexées en six catégories dans l'**espace Médiathèque** : Nature-agriculture-environnement, Qualité de vie, Analyse et imagerie, Énergie et économie des ressources, Santé et bien-être, Histoire de la chimie. Une grande partie de ces ressources a été créée spécifiquement pour la médiathèque avec la collaboration de spécialistes, universitaires et industriels. Les autres sont sélectionnées auprès d'une cinquantaine de sites partenaires nationaux et internationaux, dont ceux de *L'Actualité Chimique* et de la Société Chimique de France.

On y trouve également un **espace Métiers**, pour découvrir les différents métiers liés à la chimie, et un **espace Enseignants** (divisé en trois sections : école & collège, lycée, enseignement supérieur), pour faciliter le partage des savoirs, complémentaire aux ressources connues des enseignants (portails disciplinaires, sites institutionnels), ainsi qu'un éditorial lié à l'actualité et une « Question du mois ».

• mediachimie.org

mixte dans ces oxydes, avec des degrés d'oxydation allant de + 4 à + 6 et de 0 à + 4, ce qui explique leur formule chimique inhabituelle pour des oxydes (Xe_2O_5 et Xe_3O_2). Ceci pourrait être une tendance générale dans les composés formés sous pression. Comme l'explique Agnès Dewaele, auteur principal (CEA) : « *Il y a de plus en plus de preuves que le xénon devient très réactif sous haute pression. Récemment, des calculs ont prédit que le fer et le nickel, les composants majeurs du noyau qui est au centre de la Terre, réagissent également avec le xénon, ce qui reste à vérifier expérimentalement. Nous ne savons pas encore comment sa réactivité a influencé le cheminement des atomes de xénon à partir de la formation de la Terre. Cependant, toutes ces études suggèrent que le comportement géochimique du xénon, qui est considéré comme un élément volatil et atmosphérique [dont l'existence dans la nature à l'état solide est marginale], est susceptible d'être révisé, ainsi que l'utilisation de ses isotopes pour dater les événements de différenciation de la Terre.* »

• Source : CEA, 30/05/2016.

[1] Dewaele A. et al., Synthesis and stability of xenon oxides Xe_2O_5 and Xe_3O_2 under pressure, *Nature Chem.*, 2016, doi:10.1038/nchem.2528.

Industrie

Pascal Juéry, président de l'UIC



© UIC.

Lors de son Assemblée générale le 25 mai, l'Union des Industries Chimiques⁽¹⁾ a élu **Pascal Juéry** à sa présidence pour un mandat de trois ans. Il succède à Philippe Gœbel.

Diplômé de l'ESCP-Europe, Pascal Juéry a débuté sa carrière chez Rhône-Poulenc en 1988. Il a ensuite pris diverses responsabilités au sein de Rhodia et a été nommé directeur des achats en 2006. Après l'acquisition de Rhodia par Solvay, il est nommé président de Solvay Essential Chemicals.

Lors du discours qui a suivi sa nomination, il a indiqué qu'il reprenait « *une organisation en pleine forme* ». Il s'inscrit dans la pleine continuité des réflexions et des actions menées par son prédécesseur et se donne pour objectif de « *rassembler tous les acteurs de la chimie quelle que soit leur taille, autour d'une ambition forte : construire*

l'industrie chimique durable de demain, attractive, innovante, responsable. »

Il a dégagé trois priorités :

- se rappeler de la « raison d'être » de l'organisation : d'abord le service à l'adhérent – l'UIC compte environ mille membres et a acquis sa représentativité au sein des acteurs de la chimie ;
- la compétitivité : l'industrie chimique française (157 000 salariés, 75 milliards d'euros (Md€) de chiffre d'affaires en 2015, 55,6 Md€ réalisés à l'export avec un solde commercial de 7,3 Md€) est le deuxième producteur européen, après l'Allemagne, et le 6^e au rang mondial. Or le marché a été multiplié par deux ces dernières années du fait de la progression de la demande de certaines zones, mais l'évolution n'a pas suivi en Europe. Il faut trouver les solutions pour se replacer... d'autant que l'investissement en France a reculé de 2 % tandis qu'il augmentait significativement dans d'autres pays européens (Allemagne, Royaume-Uni...) ;
- arriver à ce que l'industrie chimique française trouve « la place qu'elle mérite » : aujourd'hui, la perception de la chimie est complexe dans notre société alors qu'elle est porteuse de solutions pour faire face aux principaux défis à venir ; l'UIC entend donc continuer à contribuer à redonner « ses lettres de noblesse » à l'industrie chimique.

S. Bléneau-Serdel

(1) L'UIC a publié fin mai son rapport sur les faits marquants de l'année 2015 pour l'UIC et le secteur de l'industrie chimique : www.uic.fr/Actualites-et-publications/Actualites/Communication/Rapport-annuel-et-de-developpement-durable-de-l-UIC-2015

Trophées Responsible Care® 2016

À la suite du discours de Pascal Juéry, les **trophées nationaux Responsible Care® 2016** ont été remis. Cette démarche volontaire de l'industrie chimique mondiale, qui implique une soixantaine de pays, a vu le jour en 1985 au Canada et a été adoptée en 1989 par l'UIC. L'organisation remet les trophées tous les deux ans afin de donner de la visibilité aux actions en faveur du développement durable et de l'amélioration des performances HSE. C'est **Elbé Pédro** (Saint-Dié-des-Vosges, 88), société de R & D privée spécialisée dans le développement de matériaux innovants et/ou de produits les intégrant, qui a reçu le trophée dans la **catégorie Environnement**. Avec l'ENSIC de Nancy, Elbé Pédro a mis au point des **flotteurs biomimétiques sur des réservoirs de liquides inflammables permettant de limiter l'évaporation** inspirés des lentilles

d'eau du marais poitevin : en couvrant la surface, on réduit l'évaporation qui se limite aux interfaces*. Leur taux d'efficacité est directement proportionnel au recouvrement et il suffit de les déverser dans le bac de stockage à la place des films habituels. Le procédé est également développé pour des liquides alimentaires tel le cognac vieilli.

Le trophée de la **catégorie Santé** a été remis à **Steiner** (Saint-Marcel, 27), entreprise de 70 personnes spécialisée dans le domaine des colorants, pour la conception d'une cabine de ventilation limitant l'exposition de l'opérateur aux vapeurs émises dans le cadre de la modernisation des conditions de travail de l'entreprise. Le trophée **catégorie Sécurité** a quant à lui été attribué à **l'Association des industriels de la plateforme de Carling** (Saint-Avold, 57), qui rassemble douze entreprises de la chimie présentes sur le site, pour l'organisation d'une sensibilisation Sécurité commune à l'ensemble des industriels de la plateforme et de leurs clients, soit environ 5 000 personnes, lors d'une Journée mondiale de la sécurité. Enfin, le trophée **catégorie RSE** a été attribué à **SOBEGI** (Mourenx, 64), gestionnaire de plateformes industrielles, qui a mis en place une organisation de tri et de collecte des déchets impliquant et mobilisant les salariés, valorisant ainsi quelques 350 t de déchets par an par l'intermédiaire de filières spécialisées. La cagnotte issue de cette récupération, avec abondement de l'entreprise, est utilisée pour créer des spectacles de sensibilisation à la protection de l'environnement.

S. Bléneau-Serdel

* <http://elbe-petro.com>

La Vallée de la Chimie au cœur des enjeux énergétiques

La Vallée de la Chimie est l'un des bassins de la production d'énergies renouvelables de la Métropole de Lyon avec 49 % de la production totale d'énergies renouvelables, dont 15 % de la production d'électricité photovoltaïque. La Métropole de Lyon porte un ambitieux projet de développement et d'aménagement à l'horizon 2030 visant à faire de la Vallée une référence européenne en matière de « cleantech », notamment en chimie, énergie et environnement.

Soutenus par la Métropole de Lyon, les acteurs de la Vallée de la Chimie se sont déjà largement engagés dans des projets d'énergies renouvelables parmi lesquels :

- l'usine hydroélectrique de la CNR à Pierre-Bénite : production annuelle de 450 000 MWh, soit 55 % de la production électrique hydraulique de la métropole ;
- l'unité de traitement et valorisation énergétique de la métropole sur le port Édouard Herriot (usine Lyon sud) : production annuelle électrique de près de 64 000 MWh et production thermique (vapeur) de 247 000 MWh, dont 235 000 MWh pour injection sur le réseau de chaleur urbain ;
- la centrale photovoltaïque de Solvay Belle-Étoile sur les communes de Saint-Fons et Feyzin : 12 000 m² de panneaux photovoltaïques ont été implantés en 2011 sur des toitures industrielles pour une production de 2 millions de kWh par an, équivalente à la consommation électrique annuelle de 2 000 habitants et permettant d'économiser l'émission de mille tonnes de CO₂ par an.

Trois exemples de projets complètent ce panorama en matière d'innovation énergétique à l'horizon 2020 :

- Lancé en 2010 à l'initiative de onze partenaires issus du monde industriel, institutionnel et académique et piloté par Engie, le projet de R & D Gaya vise à valider les choix technologiques innovants (notamment la méthanation) et les applications du **biométhane dit de 2^e génération**, issu principalement de matières lignocellulosiques (bois, paille...). Première étape : la construction d'une plateforme technologique de pointe à Saint-Fons, au cœur de la Vallée, permettant la production d'un gaz vert, transportable dans les réseaux actuels ou directement utilisable pour les véhicules GNV. La plateforme sera un pilote modèle expérimental pour de futures usines de production de biométhane qui pourraient voir le jour à partir de 2020.

- Fin 2015, une étude portant sur la **récupération de la chaleur fatale industrielle** (projet Thermi'Cité) a été lancée sur le périmètre de la Vallée, avec pour objectif d'évaluer la faisabilité de la mise en place d'une filière de valorisation de la chaleur industrielle (chaleur fatale) sur ce périmètre. Elle associe deux industriels, Arkema et Solvay, mais le périmètre concerne aussi les réseaux de chaleur de Vénissieux et Lyon Centre Métropole, ainsi que les stations d'épuration de Pierre-Bénite et de Saint-Fons. La première phase de l'étude qui consistait à étudier les différents schémas fonctionnels possibles vient d'être réalisée et une étude de pré-faisabilité sur quelques scénarios va être menée.

- Total investit en 2016 près de 3,5 millions d'euros dans un nouveau laboratoire de recherche destiné à développer de **nouveaux biocomposants pour les carburants** sur le site du centre de recherche de Solaize (CRES). Douze personnes occuperont ce laboratoire de 500 m².

Par ailleurs, IFP Energies nouvelles travaille à la fois à l'optimisation de l'utilisation des ressources fossiles et au développement d'énergies alternatives respectueuses de l'environnement. Dans le domaine des **biocarburants**, le projet Futuro^l™ doit aboutir en 2016 à la mise sur le marché d'une chaîne complète de production de bioéthanol de 2^e génération.

« La Vallée de la Chimie est au cœur des enjeux énergétiques. Une des forces des acteurs présents sur ce territoire est de constituer un écosystème cohérent et complet incluant des organismes de recherche comme IFP Energies nouvelles, les pôles de compétitivité Axelera et Tenerrdis, les plateformes Axel'One, et surtout des industriels impliqués comme Solvay, Arkema, Total, Air Liquide, Engie, Kem One ou encore Bluestar Silicones. Tous ensemble, sous l'impulsion forte de la Métropole de Lyon, nous créons des synergies pour innover et construire les cleantech de demain » (Pierre Beccat, directeur IFPEN-Lyon).

* Source : Métropole Grand Lyon, 11/04/2016.

Enseignement et formation

Sélection nationale pour les Olympiades internationales de chimie



L'équipe française qui s'apprête à concourir aux OIC 2016 : A. Mesnil, T. Tchong, G. Archer et A. Coste (de gauche à droite).

En mars dernier, parmi 264 candidats, dont 36 % de jeunes filles, issus de 29 centres de préparation regroupant 44 lycées en France métropolitaine et outre-mer, 24 ont été retenus après

une épreuve écrite de présélection pour participer à un stage de formation expérimentale au lycée Galilée de Gennevilliers, lycée des métiers de la chimie. À l'issue de ce stage, une épreuve expérimentale et une nouvelle épreuve écrite ont permis de sélectionner les quatre meilleurs. La France sera donc représentée par Gaëtan Archer (lycée du Parc, Lyon), Astrid Coste (lycée Montaigne, Bordeaux), Alexandre Mesnil (lycée Corneille, Rouen) et Titouan Tchong (lycée Carnot, Dijon) lors des 48^e Olympiades internationales de la chimie qui se tiendront à Tbilissi (Géorgie) du 23 juillet au 1^{er} août prochain. Bonne chance à eux !

Le dispositif ministériel « Sciences à l'École » finance la participation de la France et pilote la préparation et la sélection nationales, s'appuyant notamment sur l'engagement bénévole de professeurs, d'enseignants-chercheurs, de doctorants et d'étudiants qui contribuent au fonctionnement des centres de préparation et à la conception des sujets, et sur des partenaires tels la Société Chimique de France et *L'Actualité Chimique*.

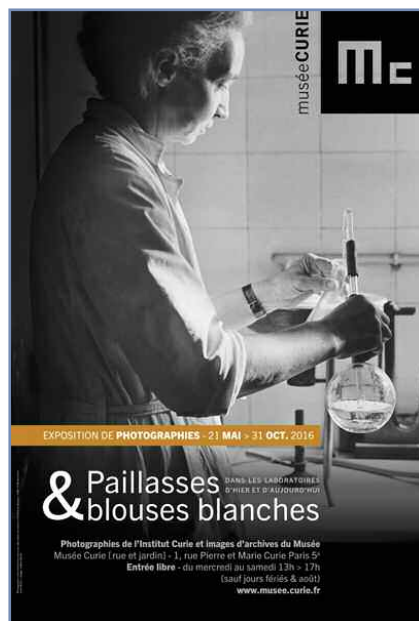
Les Olympiades internationales de chimie en France en 2019 ! La SCF soutient l'organisation par la France de la 51^e édition en 2019 et appelle à une mobilisation de l'ensemble des chimistes.

• Pour plus d'information :
contact_oic@societechimiquedefrance.fr

Chimie et vie quotidienne

Exposition

« Paillasses et blouses blanches »
au musée Curie



Jusqu'au 30 octobre 2016, le musée Curie à Paris présente une exposition de photographies de laboratoires.

Donner l'impression de pousser la porte des laboratoires d'hier et d'aujourd'hui, c'est la volonté de la nouvelle exposition temporaire du musée Curie. Elle met en miroir photographies anciennes en noir et blanc et clichés actuels en couleur du laboratoire de Marie Curie, devenu l'institut du même nom. Avec 30 photos contemporaines, choisies dans la photothèque de l'Institut Curie, et 35 clichés sélectionnés dans les archives du musée Curie, nul doute que le voyage dans le temps sera surprenant et inédit ! Par exemple, vous pourrez voir que la blouse blanche – tenue de travail emblématique des chercheurs encore aujourd'hui – de Marie Curie était... noire ! Étant veuve, elle était la seule personne à

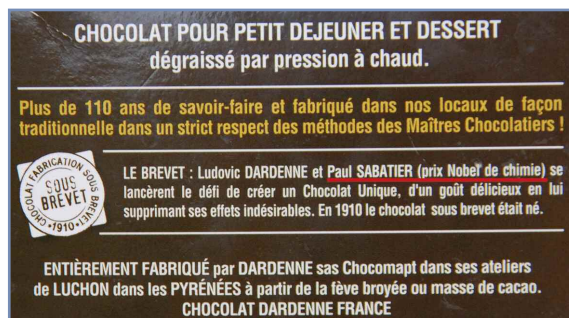
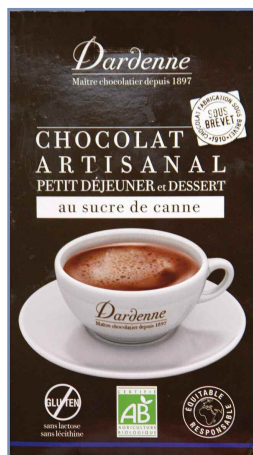
« The chemical way of life »

Deux nouvelles petites découvertes inattendues dénichées ce mois-ci dans un magasin et dans la cuisine d'une collègue : du chocolat en poudre breveté par un prix Nobel de chimie, Paul Sabatier, et la gamme londonienne de cosmétiques, Skin Chemists, les « chimistes de la peau » donc, qui promet le « nano perfect » (pas testé...).



À vous de nous faire partager vos découvertes !

- Contact : bleneau@lactualitechimique.org
Voir la galerie « Inspiration chimie » sur :
www.lactualitechimique.org/Ressources/Bibliotheques-d-images/Inspiration-chimie



Un complément de brèves, notamment sur le « Beau Jeu », le Comité stratégique de la filière « Chimie et matériaux », le développement dans le biogaz d'Air Liquide, le monocoque du futur d'Arkema, les Falling Walls Labs ou le concours d'innovation PiLi Biotech vous attend sur le site de la revue*, page liée à la rubrique « En bref » du sommaire de ce numéro.

Et n'oubliez pas les « Actualités web » du site, régulièrement alimentées.

*www.lactualitechimique.org

l'Institut du Radium à déroger à cette règle esthétique. Cette tenue lui donnait une allure austère, entrée dans la légende.

- <http://musee.curie.fr/decouvrir/expositions-temporaires/paillasses-et-blouses-blanches>

Quiz « Étonnantes étymologies ! »

Vous êtes un lecteur fidèle de la rubrique mensuelle « Clin d'œil étymologique » et vous êtes donc incollable sur les histoires qui se cachent derrière les noms et symboles des éléments du tableau périodique et des molécules ? Testez vite vos connaissances avec le nouveau quiz proposé par la SCF.

- <https://docs.google.com/forms/d/1uE-bc2yxOiQ0U0K0x1XPAmNC2e2GyLWg8NdAoOTx28g/viewform>

Livres



La recherche et l'innovation en France Futuris 2016

J. Lesourne, D. Randet (coord.)
456 p., 27,90 €
Odile Jacob, 2016

L'excellent volume annuel sur la recherche et l'innovation vient de paraître et comme toujours, les auteurs ont réussi à collationner et agréger des données éparées sur le sujet et son évolution, tant aux niveaux français, qu'europpéen et mondial. Ils offrent ainsi à la réflexion des lecteurs un panorama argumenté de nos forces et faiblesses et les comparent à celles de nos principaux « concurrents », notamment l'Allemagne et la Grande-Bretagne.

Le suivi du système français de recherche et d'innovation (SFRI) sur une cinquantaine d'années montre que, malgré une conjoncture économique instable et mal maîtrisée, de multiples actions porteuses d'avenir ont été lancées.

Le démarrage du programme européen H2020, l'augmentation en volume de la dépense intérieure de recherche et développement (DIRD) ne suffisent pas, cependant, à calmer les inquiétudes soulevées par la question des effectifs du personnel de recherche des grands organismes de recherche (vieillesse, évolution des métiers, nouveaux métiers...).

Diverses initiatives ont été prises – Institut de recherche technologique (IRT), société d'accélération des transferts technologiques (SATT), appels à projets des Instituts Carnot – pour promouvoir et favoriser les relations entre les entreprises et les établissements publics de recherche, avec un résultat significatif dans leur rapprochement : les barrières culturelles s'amoinissent, des formes variées et souples de partenariat ont été mises en place, etc.

Une analyse approfondie des stratégies territoriales de recherche et d'innovation conforte le ressenti des acteurs sur l'effet bénéfique des effets de proximité et/ou des regroupements régionaux, sous forme de pôles de compétitivité « spécialisés » notamment.

Un chapitre particulièrement intéressant pour nos jeunes chimistes traite

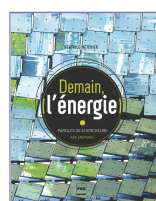
de la question cruciale « Docteurs et entreprises : 2015 et après ? ». Le bilan est nuancé et la loi en gestation sur la réforme de la formation doctorale, l'accueil des doctorants étrangers, etc. pourra-t-elle stimuler la créativité de nos chercheurs, malgré une ambiance morose ?

Dans divers chapitres, on retrouve mention du rôle de la chimie, des bioressources et du recyclage, ou du développement de la mobilité et du contrôle des émissions de CO₂ (seconde phase de la nouvelle France industrielle...). La recherche publique doit y jouer un rôle majeur, comme c'est le cas en Allemagne par exemple.

Il est temps de ne plus se cramponner aux idéaux d'Auguste Comte et de l'élitisme à la française. Mais il est tout aussi important de ne pas se recroqueviller sur un principe de précaution mal interprété.

En conclusion, il s'agit d'un livre qui doit être recommandé à tous les enseignants et chercheurs car, très bien documenté, il apporte les éléments chiffrés. « On peut faire mieux, mais ce n'est déjà pas si mal ! Et l'évolution observée est très encourageante. »

Rose Agnès Jacquesy



Demain, l'énergie Paroles de chercheurs

B. Méténier
190 p., 30 €
Presses Universitaires de Grenoble, 2015

Ce livre, publié avec le concours de la Région Rhône-Alpes, présente pour un grand public éclairé et souhaitant le demeurer l'ensemble des questions posées par la transition énergétique et les réponses apportées aujourd'hui par les 2 500 chercheurs de la Communauté Académique de Recherche Énergies Rhône-Alpes (ARC 4), dont les priorités scientifiques sont la maîtrise de l'énergie et des matières premières, les énergies renouvelables, les réseaux énergétiques, et les matériaux pour l'énergie.

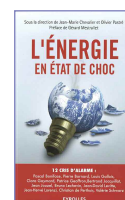
L'ouvrage se présente sous la forme d'entretiens avec des acteurs de la recherche et de l'innovation issus des laboratoires participant à l'ARC. Conçu sous l'égide du comité de pilotage de

ce dernier, il est structuré en quatre parties : définir la transition énergétique, participer à l'efficacité énergétique, diversifier les ressources, et enfin les enjeux du stockage et de la distribution.

Les points de vue philosophique, climatologique, économique et thermodynamique contribuent à la définition inaugurale. Les voies d'économie de cette énergie qui est notre avenir sont discutées ensuite sur les postes bâtiment, transports et industrie. L'inventaire des ressources n'est pas exhaustif puisque l'énergie éolienne et l'énergie des mers ne sont pas présentées, mais il reflète bien les compétences et richesses régionales (hydraulique, solaire, nucléaire, fossiles, biomasse). L'intermittence des énergies renouvelables et la diversité des ressources à mobiliser pour réduire notre dépendance aux combustibles fossiles imposent le développement des technologies de stockage et celui d'un réseau complètement repensé : les problèmes sont bien posés et la palette de solutions bien déployée.

Ce plan intelligent invite ainsi très pédagogiquement le lecteur à une réflexion complète et objective, si nécessaire en ces temps d'indigestion, voire d'intoxication médiatique. Citoyens responsables, professeurs, lycéens et étudiants trouveront dans ce livre très bien illustré et de présentation agréable, une précieuse source de concepts et de données synthétiques.

Hervé Toulhoat



L'énergie en état de choc 12 cris d'alarme

114 p., 13,90 €
J.-M. Chevalier, O. Pastré (dir.)
Eyrolles, 2015

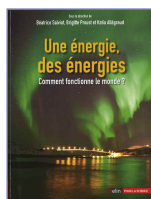
Le monde se trouve face à un défi énergétique qui influe fortement sur l'écologie et l'économie mondiale. Dans la préface de ce livre, Gérard Mestrallet estime que la politique énergétique est un triple échec car les prix de l'énergie augmentent, certains pays accroissent leurs émissions de CO₂ et la sécurité de l'approvisionnement énergétique n'est plus assurée. Dès cette préface, le politiquement correct et le consensus mou ne sont plus de mise.

L'ouvrage est organisé en deux parties. La première est une monographie de Jean-Marie Chevalier et Olivier Pastré qui met en relief les grands défis énergétiques à venir. Ce point de vue d'économiste reste suffisamment didactique pour garantir une lecture aisée par un public large. Il permet à tout un chacun de mettre en perspective les informations que les acteurs du domaine de l'énergie et du climat nous donnent.

La seconde partie est composée de douze cris d'alarme forcément partisans et orientés, qui émanent des acteurs du débat scientifique, technologique, économique et sociologique, que la fameuse transition énergétique génère. Chacun y va de sa recette et la préface de Gérard Mestrallet et la monographie de Jean-Marie Chevalier et d'Olivier Pastré permettent de les mettre en perspective.

Ce livre permet au lecteur de construire son propre point de vue sur l'énergie et de comprendre les débats qui ont animé la COP21 et qui animeront les COP à venir.

Stanislas Pommeret



Une énergie, des énergies Comment fonctionne le monde ?

B. Salviat, B. Proust, K. Allégraud (dir.)
351 p., 26,5 €
Belin/Pour la science, 2015

Voici enfin le livre du Grand Horloger, ou du moins de ses apprentis, les scientifiques. De nombreux membres de l'Académie des sciences ont contribué à cet ouvrage collectif voulu par la fondation « La main à la pâte ». Préfacé par l'un de ces derniers, Yves Bréchet, en forme de leçons de l'histoire familiale d'un Français moyen, incidemment devenu haut-commissaire à l'énergie atomique, il se clôt, ou peut-être s'ouvre, sur une instructive postface linguistique de Michel Serres, membre de l'Académie française.

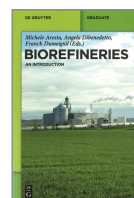
Le plan du livre conduit le lecteur à réfléchir à ce qu'est l'énergie, depuis pour ainsi dire l'empirisme perceptif jusqu'aux principes fondant la vision légale de la physique moderne. La première partie décrit les manifestations de l'énergie aux différentes

échelles dont l'individu doit prendre conscience : celle de ses préoccupations quotidiennes et vitales, celle de la biosphère, de la planète, de l'Univers. La deuxième partie est consacrée à la variété des transformations entre formes d'énergies qu'il s'agit de maîtriser pour fournir un travail essentiel à la vie en général et à la vie humaine en particulier : maîtrise de la nutrition et saine homéostasie, maîtrise de la production et de l'usage pour l'économie, le transport et l'habitat, maîtrise de la communication. La troisième partie est celle de l'approfondissement, pour un accès plus responsable aux clés de ce qui est la meilleure ou la pire des choses (est-ce une chose, Chap. 3.1, ou un fruit de l'arbre de la connaissance ?) selon l'usage qu'en fait notre espèce : l'émergence de la physique moderne est présentée dans la perspective historique qui s'impose, indissociable de l'élucidation progressive du concept d'énergie jusqu'à l'admirable et mystérieuse équation d'Einstein $E = mc^2$, et aux frontières actuelles de la pensée scientifique.

Quelques critiques légères néanmoins : l'œcuménisme naïf affiché aux chapitres 2-21 et 2-23 entre art et physique de l'énergie n'a pas convaincu le fils d'artiste que je suis, et ne convaincra pas plus ceux qui osent garder leur bon sens. Le chapitre 2-24 est bien le seul à souligner le rôle central de l'énergie dans un processus industriel moderne de production, alors qu'une généralisation était possible, en contrepoint du chapitre 1-3 sur les industries du passé. Au chapitre 3-17 sur l'énergie après Einstein, que j'ai particulièrement aimé, une malencontreuse erreur typographique (omission du signe de fraction dans la formule de l'inertie relativiste) contredit le passage à la limite correct qui suit et dérouté le lecteur en pleine aventure conceptuelle !

Enfin, ma consciencieuse recension m'ayant conduit à beaucoup feuilleter ce beau livre, j'ai malheureusement dû constater qu'il est mal relié. Je recommande donc vivement à ceux, que je souhaite très nombreux, qui en feront bon usage, notamment vis-à-vis de la très précieuse « pâte humaine » de nos enfants qu'il faut impérativement former et informer, de recourir très vite à un artisan relieur : ces modestes contributeurs depuis Gutenberg à l'abaissement de l'entropie des idées.

Hervé Toulhoat



Biorefineries An introduction

M. Aresta, A. Dibenedetto, F. Dumeignil (coord.)
248 p., 69,95 €
De Gruyter, 2015

Cet ouvrage, destiné aux étudiants confirmés et aux chercheurs, traite un sujet d'actualité car il s'agit du secteur industriel émergent des bioraffineries.

Les auteurs de nombreux pays européens nous embarquent sur un voyage à travers les méandres de la bioéconomie, en commençant par la question de la production de la biomasse, source de carbone renouvelable, et en passant des thèmes aussi divers que la fermentation microbienne, la catalyse hétérogène, les bio-huiles et les biogaz de synthèse.

Treize chapitres se succèdent sans ordre particulier et, même si la biocatalyse est abordée, l'ouvrage dans son ensemble est souvent orienté vers la chimie et le génie chimique, ce qui en fait une source d'information intéressante pour les biologistes et biotechnologues.

Bien évidemment, le fait que l'ouvrage soit la création de 42 auteurs n'a pas facilité la tâche des éditeurs qui ont tout de même réalisé un travail remarquable d'harmonisation des styles. Néanmoins, il en reste une certaine diversité, avec parfois l'expression de points de vue légèrement différents sur un même sujet. À cet égard, les lecteurs ne possédant pas déjà de connaissances des domaines abordés risquent parfois de percevoir des contradictions là où en réalité il s'agit d'informations partielles mais complémentaires.

De façon générale, ce livre offre aux lecteurs un aperçu de l'excellence européenne dans les sciences et technologies liées aux bioraffineries, notamment à travers la présentation de résultats issus du projet EuroBioRef, l'un des projets phares du 7^e PCRD.

Michael J. O'Donohue



La lumière et la vie Une subtile alchimie

B. Valeur, E. Bardez
224 p., 25 €
Belin/Pour la science, 2015

Ce livre qui explique le rôle essentiel de la lumière dans le monde du vivant est dédié à un large public possédant une certaine culture scientifique. Il est structuré autour de sept grands thèmes et accompagné d'un glossaire très utile.

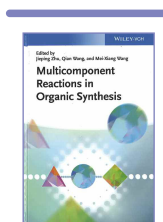
Les auteurs étant tous les deux d'excellents photochimistes, on n'est pas étonné d'y trouver un récit penchant vers cette spécialité, avec un bon nombre de schémas réactifs. Mais l'œuvre se veut plus large, avec l'ambition de montrer comment la lumière peut avoir des conséquences sur tous les aspects de la vie, de l'échelle de la molécule à celle de l'Univers : un pari risqué, mais gagné !

Un premier chapitre traite de la photosynthèse, phénomène emblématique qui, à lui seul, reflète parfaitement le titre du livre. Sans la lumière, pas d'oxygène sur Terre, et par conséquent, pas de vie. Suivent des textes dédiés aux photomouvements, où l'on apprend comment la lumière influence la croissance et les mouvements de la flore et de la faune, et à la vision, avec l'explication du fonctionnement de l'œil chez l'animal. Ce dernier sujet amène naturellement à la notion des couleurs, phénomène fascinant qui mélange des éléments d'optique (interférence et diffraction) et de chimie (molécules colorantes, pigments). Deux thèmes sont ensuite dédiés à la fluorescence dans le monde du vivant (passage « obligé » car l'un des auteurs est un expert mondial de la spectroscopie de fluorescence) et à la bioluminescence, cette lumière « vivante ». L'ouvrage se termine avec une partie consacrée aux actions où l'homme (voire le chercheur) essaie d'utiliser la lumière pour sonder ou contrôler le vivant.

C'est un livre de vulgarisation, très transversal, où le lecteur voyage constamment entre des notions de physique (optique), chimie (réactivité) et biologie (fonctions d'organismes), mais en même temps d'un niveau scientifique certain. Le texte est très

fluide et les explications détaillées sont présentées dans des encadrés. En dehors des explications scientifiques, les auteurs enrichissent le texte avec l'histoire des découvertes scientifiques majeures et les protagonistes impliqués, des anecdotes (par exemple, comment un détecteur de neutrinos devient un observatoire de mouvement des masses d'eau *via* la bioluminescence), ainsi que des réflexions plus philosophiques, notamment sur les questions éthiques de la recherche sur le vivant. Le livre est de plus superbement illustré de photos bien choisies et de figures didactiques. Ce bon mélange rend la lecture très vivante, et en le lisant, on peut vraiment sentir la passion des auteurs, pas seulement pour le sujet exposé, mais pour la (ou les) science(s) en général. Pour conclure, un livre vivement recommandé !

Thomas Gustavsson



Multicomponent reactions in organic synthesis

J. Zhu, Q. Wang, M.-X. Wang (eds)
493 p., 115 £
Wiley-VCH, 2015

À la différence des synthèses multi-étapes classiques assemblant séquentiellement les différentes parties d'une molécule, les réactions à composants multiples permettent de synthétiser des molécules de manière convergente en mélangeant dans un seul réacteur plus de deux matières premières différentes. Ces réactions sont généralement aisées dans leur mise en œuvre et apportent un gain de temps considérable. Certaines réactions à composants multiples étaient connues depuis le milieu du XIX^e siècle mais n'étaient pas exploitées. Ce n'est que dans les années 1960 que leur potentiel fut révélé par Ivar Ugi. Dès la fin des années 1980, l'apparition des techniques de criblage à haut débit, principalement pour la recherche de molécules bioactives, a créé un besoin en molécules nouvelles : les réactions à composants multiples ont donc été largement utilisées pour accéder rapidement à de grandes collections d'analogues par des stratégies combinatoires et parallèles. Cette approche efficace en termes d'économie d'atomes

est toujours très utilisée, d'autant plus que la panoplie de ces réactions s'est grandement accrue lors des dernières décennies.

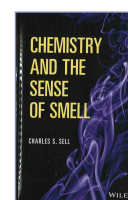
Un premier ouvrage faisant un point complet sur ce domaine avait été publié en 2005*. Depuis, les nombreuses recherches consacrées aux réactions multicomposants ont étendu les connaissances et applications de ces techniques. Il est donc apparu nécessaire d'éditer un nouveau livre pour compléter les informations sur les sujets abordés en 2005, mais aussi pour ajouter de nouveaux chapitres dédiés à des réactions non étudiées jusqu'alors.

Le premier chapitre est une introduction qui présente de manière générale les applications actuelles des réactions à composants multiples. Le deuxième aborde les stratégies utilisées pour concevoir de nouvelles réactions à composants multiples. Les autres chapitres sont organisés en fonction du réactif principal de la réaction (arynes, isonitriles, 1,3-dicarbonyles, hétérocycles, carbènes stabilisés, allènes, alcynes, anhydrides) ou du type de réaction (catalyse organométallique, réactions radicalaires, oxydations, réactions énantiosélectives, synthèse de macrocycles). Ces chapitres, écrits par des experts reconnus mondialement, décrivent les principes des réactions, les applications récemment publiées, ainsi que les perspectives pour de nouvelles applications.

Associé à la publication précédente, cet ouvrage est une référence pour tous les chercheurs, académiques ou industriels, qui désirent s'impliquer dans ce domaine dynamique aux applications multiples.

Jean-Marc Paris

*Multicomponent reactions, J. Zhu, H. Bienaymé (eds), Wiley-VCH.



Chemistry and the sense of smell

C.S. Sell
460 p., 100 £
Wiley, 2014

Charles Sell est un ancien de la société Givaudan, connue pour ses parfums et « compositions ou extraits odoriférants » (même si la loi l'autorise, je me refuse à utiliser le mot « arôme », un

arôme étant, en français, l'odeur d'un aromate). Comme il l'indique lui-même dans sa préface, le livre est très « personnel », et il y est même question d'« art ». Le contenu ? Les chapitres sont les suivants : Pourquoi avons-nous un odorat ? ; Les mécanismes de l'olfaction ; Analyse et caractérisation des odeurs ; L'odorant au quotidien ; Les odeurs de la nature ; La confection des ingrédients ; La conception de nouveaux ingrédients ; Relations structure moléculaire/odeur ; Les défis de la chimie des odeurs.

On le voit, des thèmes passionnants, notamment parce que la science de ces divers sujets a considérablement progressé, en particulier depuis que les récepteurs olfactifs ont été clonés. Le livre donne de nombreuses informations techniques à propos de cet « art chimique » qu'est la parfumerie. Ici, le mot « art » est dans une acception différente de l'emploi précédent, car si la composition de parfums ou la mise en œuvre de ces derniers dans des produits d'utilisation courante (liquides pour la vaisselle, savons, etc.) est une technique dont les perfectionnements se fondent sur d'indispensables connaissances produites par les sciences chimiques et biologiques, il n'en reste pas moins que le métier met en œuvre à la fois des intuitions et une idée de la beauté (le beau à sentir).

À côté d'une foule d'informations justes, le livre contient toutefois des données contestables, qui manquent d'ailleurs de références (et pour cause) : il y aurait cinq saveurs (on sait en réalité qu'il y en a sans doute une infinité, avec peut-être onze dimensions pour l'espace des saveurs) ; la saveur servirait à évaluer le contenu nutritif des aliments et à détecter des poisons (mais elle a sans doute bien d'autres rôles) ; le goût serait principalement dû à l'odeur rétronasale (une vieille idée répétée sans justification, et qui n'a pas fait l'objet d'une détermination quantitative) ; l'amertume serait rejetée (mais la bière alors ?) ; etc.

On se demande parfois si le livre n'est pas né de la collection de faits un peu épars. Par exemple, à propos de la difficile question des éventuelles « phéromones des mammifères », l'auteur cite d'abord un certain Dick Doty... qui n'est que l'un des très nombreux scientifiques qui se sont penchés sur la question. Si l'on est intéressé par cette question, on se reportera plutôt au livre (en français celui-là) coordonné par Roland Salesse et Rémi Gervais, *Odorat et goût - De la neurologie des sens chimiques aux applications* (éditions Quae, 2012). On y verra notamment que la question est

moins celle de phéromones des mammifères que des êtres humains. Pour les chevaux, les vaches, les moutons, etc., la présence d'organe voméronasal semble établie, et c'est pour l'espèce humaine que l'organe a régressé. D'autre part, contrairement à ce qu'écrit l'auteur, la question n'est pas de savoir si les humains peuvent ou non reconnaître les odeurs d'autres humains, car on sait bien, et depuis longtemps, qu'ils le peuvent, mais de savoir si oui ou non, nos comportements sont déclenchés par des odeurs émises par des congénères.

Finalement, on se demande si le morceau n'était pas trop gros pour un seul homme. Pour un livre de vulgarisation, il n'y aurait pas eu de problème, mais pour un livre technique, le document est trop petit, incomplet et pas assez référencé. C'est pourquoi on se reportera très bientôt au *Springer Handbook of Odor*, coordonné par le professeur Andrea Buettner, de l'excellent groupe munichois à qui l'on doit des travaux remarquables sur la composition des odeurs des aliments*.

Hervé This

*Nature's chemical signatures in human olfaction: a foodborne perspective for future biotechnology, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2014, 53, p. 7124.



Principes de chimie Une approche moléculaire

N.J. Tro
867 p., 75 €
Pearson Education, 2013
(traduction française : 2015)

Il s'agit d'un « gros » livre d'enseignement de la chimie générale principalement. L'auteur présente un ouvrage de grande qualité pédagogique dans un style alerte qui plaira au lecteur, celui-ci étant un étudiant abordant la chimie en première année après le baccalauréat. L'auteur a choisi de présenter une approche très progressive en abordant les propriétés de la matière à partir de celles des molécules et atomes. Les concepts sont illustrés systématiquement par de nombreuses figures et schémas très parlants. Il guide le lecteur pas à pas en détaillant tous les raisonnements, même les plus « simples ». Les calculs numériques sont très détaillés, ce qui est à noter dans ce genre d'ouvrage d'introduction à la chimie.

Chaque chapitre contient un très bon résumé et de nombreux exercices avec un index détaillé pour les solutions. On indique régulièrement au lecteur qu'il peut résoudre des exercices au fur et à mesure de sa progression !

Quelques points particulièrement pédagogiques sont à mentionner : de bonnes pages sur les chiffres significatifs, un beau tableau des variations des rayons atomiques en fonction du nombre atomique Z, sur la variation de l'électronégativité des atomes, de belles pages pour les notations de Lewis et la géométrie des molécules (VSEPR), celles aussi sur la méthode de calcul pour équilibrer les équations chimiques. On trouve de manière très détaillée de bons paragraphes sur le calcul de la concentration molaire volumique et les méthodes de dosage qui sont présentées par des études aux points remarquables des courbes.

Cependant, quelques points négatifs sont à signaler : il y peu de renvois historiques ; il ne s'agit que de chimie générale et en aucun cas on envisage d'introduire quelques idées sur la chimie organique. Dans la chimie des solutions, on est surpris de ne pas trouver d'introduction sur les complexes. Les unités et leur écriture ne sont pas toujours à jour : masse volumique en g/cm³, pression en atmosphère et le choix surprenant de E pour l'énergie interne U par exemple. Regrettons quelques imprécisions sur le choix de progression de réaction pour l'abscisse des diagrammes d'énergie potentielle en cinétique, les coordonnées des graphiques ne possèdent pas toujours des échelles précises ; l'électrode ESH est définie pour une concentration molaire d'acide et non pour pH = 1.

En conclusion, un ouvrage d'apprentissage individuel très agréable à lire pour un étudiant béotien en chimie.

Jean-Pierre Foulon



L'or brun de l'estuaire L'industriel, le port et le paysan

P. Martin
164 p., 24,50 €
Coiffard Éditions, 2015

Cet ouvrage sur le patrimoine et l'histoire des industries chimiques de Nantes aborde un thème assez peu

traité qui méritait d'être mis en valeur. L'histoire en ce domaine de la chimie est considérée comme étant réservée à quelques spécialistes, et d'un intérêt limité, car portant sur des événements techniques, industriels ou économiques considérés comme obsolètes. Elle a, au contraire, le mérite de fournir des repères intéressants sur la situation contemporaine. C'est un jeune historien nantais, Philippe Martin, qui s'est intéressé dans cet ouvrage au passé des engrais de sa région. Grâce à lui, la dynamique de la création technique locale remémorée par les activités des hommes et des entreprises qui y ont participé, une belle page d'histoire complètement oubliée est écrite ici. De nos jours, que reste-t-il de ces usines qui ont contribué à la renommée internationale du port de Nantes ? Peu de traces restent en définitive de ces industries. De ces activités qui ont évolué ou disparu, l'auteur en reconstitue l'histoire avec soin. Celle-ci est parcourue ici sur près de deux cents ans, depuis la première filière des engrais à base de noir animal au XIX^e siècle, suivie de la filière des superphosphates jusqu'à la fin des années 1930, jusqu'à l'émergence progressive des engrais azotés de synthèse. Les années 1970 marquent la fin de cette saga industrielle régionale.

Dans ce parcours, sont mis en perspective les modes de consommation, les transports et les évolutions de l'agriculture en relation avec cette industrie des engrais. Une histoire du développement de la ville, de ses environs et de son port apparaît en filigrane. Et plus généralement, une page de l'histoire de la chimie française est aussi écrite avec, comme fil conducteur, celle des engrais sous toutes leurs formes adaptées aux besoins de l'agriculture. L'originalité de cet ouvrage est d'avoir complété l'étude historique des productions et des usines, avec une étude d'archéologie industrielle qui revisite les lieux de ces anciens sites de production et qui retrouve les nombreuses empreintes que ces activités ont laissées dans le paysage local actuel.

Très abondamment illustré, avec des photographies anciennes et contemporaines (lieux et entreprises), des extraits d'ouvrages, de publicités, de plans, le texte suit la chronologie de toutes les étapes de cette histoire des engrais à Nantes.

De lecture agréable et très documenté, cet ouvrage est à conseiller à tous ceux qui s'intéressent à la mémoire des industries chimiques et du patrimoine industriel.

Gérard Emptoz

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° 983 (avril 2016)

- La culture scientifique des élèves français de quinze ans : résultats de l'évaluation internationale PISA 2012, par N. Coppens.
- Caractérisation d'un équilibre dépendant de la concentration - Illustration de la loi de dilution d'Ostwald, par J.-P. Placial-Marzin et C. Doré.
- Réforme du collège et interdisciplinarité : des pratiques à inventer – Un exemple de répartition thématique du programme de cycle 3 pour organiser l'enseignement en sixième, par P. Carrel, S. Robert et D. Launer.
- Fiches « Un point sur » 28 à 30 (co-publication avec *L'Act. Chim.*).



N° 984 (mai 2016)

- Scène des arts et des sciences, par E. Bouchaud.
- Qui a découvert la fission nucléaire ?, par J. Treiner.
- La question de l'enseignement de la physique, par N. Hulin.
- Excès énantiométrique ou ratio énantiométrique, par A. Martinez et S. Farina.
- Synthèse et étude d'un cristal liquide cholestérique : fabrication d'un thermomètre, par J. Piard, V. Génot, C. Bon, Y. Cheref et A. Brosseau.



N° 985 (juin 2016)

- Vous pouvez le dire en français... : la cinquième liste des termes généraux de la chimie, par C. Andrieux.
- Photostabilité des produits de protection solaire : cas de l'avobenzone, par J. Piard, L. Coiffard et C. Couteau.

• Sommaires complets, résumés des articles et modalités d'achat sur www.udppc.asso.fr

À signaler



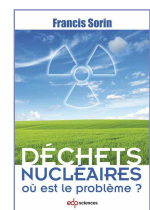
IFPEN consacre un numéro spécial à Yves Chauvin

À l'occasion de l'anniversaire de la disparition il y a un an d'Yves Chauvin, co-lauréat du prix Nobel de chimie 2005 et directeur de recherche à IFP Energies nouvelles, IFPEN consacre un numéro spécial de sa revue scientifique *Oil & Gas Science and Technology* (OGST) à ce grand chimiste français. Placé sous le patronage de l'Académie des sciences dont Yves Chauvin était membre, ce numéro a été conçu sous la direction d'Hélène Olivier-Bourbigou, très proche collaboratrice d'Yves Chauvin à IFPEN, elle-même reconnue parmi les meilleurs experts mondiaux en catalyse moléculaire.

Des chimistes de renommée internationale, dont Robert Howard Grubbs, co-lauréat du prix Nobel, ont accepté de contribuer à cet hommage. Leurs articles scientifiques de haut niveau traitent en particulier de la métathèse qui a valu à Yves Chauvin ce prix Nobel. Ses découvertes sur le mécanisme de la métathèse ont en effet révolutionné la chimie organique et la catalyse. Elles ont permis des applications industrielles dans des domaines très variés comme le raffinage, la production de plastiques ou la pharmacie, qui s'inscrivent dans une chimie plus durable.

La revue est consultable en ligne gratuitement (vol. 71, n° 2, mars-avril 2016) :

<http://ogst.ifpennergiesnouvelles.fr/fr/articles/ogst/abs/2016/02/Contents/contents.html>

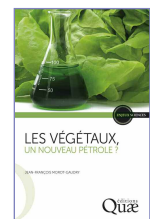


Déchets nucléaires Où est le problème ?

F. Sorin

160 p., 18 €

EDP Sciences, 2015



Les végétaux, un nouveau pétrole ?

J.-F. Morot-Gaudry

160 p., 16 €

Éditions Quæ, 2016

11-13 juillet 2016

IREEC-2016

5th International renewable energy and environment conference

Madrid (Espagne)
• www.warponline.org

17-22 juillet 2016

Solar energy conversion

Gordon research conference

Hong Kong (Chine)
• www.grc.org/programs.aspx?id=17307

24-27 juillet 2016

Chirality 2016

Heidelberg (Allemagne)
• www.chirality2016.com

24-29 juillet 2016

ISOCS 2016

27th International symposium on organic chemistry of sulfur

Jena (Allemagne)
• www.isoics-27.org

24-29 juillet 2016

ISSP 17

International symposium on solubility phenomena and related equilibrium processes

Genève (Suisse)
• <http://issp17.unige.ch>

27-28 juillet 2016

ICER 16

International congress of environmental research

Lübeck (Allemagne)
• <http://icer16.jerad.org>

31 juillet-4 août 2016

EUCMOS 2016

33rd European congress on molecular spectroscopy

Szeged (Hongrie)
• <http://eucmos2016.mke.org.hu>

1-4 août 2016

ISPC 2016

International symposium of the International Society for the Philosophy of Chemistry

Boca Raton (FL, États-Unis)
• <https://sites.google.com/site/ispc2016>

2-5 août 2016

SOACHIM 2016

7^e Journées scientifiques de la Société Ouest-Africaine de Chimie

Cotonou (Bénin)
Thème : Contribution de la chimie face aux défis de l'énergie et de l'environnement.
• www.soachim.org

22-24 août 2016

ICCE 2016

International conference on clean energy

Montréal (Canada)
• www.icce2016.iaemm.com

22-26 août 2016

ElecMol

8th International conference on molecular electronics

Paris
• www.elec-mol.com

27-31 août 2016

5th HRSMC photochemistry school

Maastricht (Pays-Bas)
• www.hrsmc.nl/photochemistry2016

28-31 août 2016

CHISA 2016

22nd International congress of chemical and process engineering

Prague (Rép. Tchèque)
• www.chisa.cz/2016

28 août-1^{er} septembre 2016

ECM-30

30th Meeting of the European Crystallographic Association

Bâle (Suisse)
• <http://ecm30.ecanews.org/ecm2016/home.html>

28 août-1^{er} septembre 2016

EuroBIC 13

13th European biological inorganic chemistry conference

Budapest (Hongrie)
• www.eurobic13.mke.org.hu

28 août-1^{er} septembre 2016

ISMIC 2016

EFMC international symposium on medicinal chemistry

Manchester (Royaume-Uni)
• www.ldorganisation.com/v2/produits.php?langue=english&cle_menus=1238915829

28 août-2 septembre

ECOSS-32

32nd European conference on surface science

Grenoble
• www.ecoss2016.org

29-31 août 2016

SyCOCAL X

Symposium de chimie organique en Centre-Auvergne-Limousin

Clermont-Ferrand
• <http://sycocal10.sciencesconf.org>

29 août-2 septembre 2016

ESCB1

1st European symposium on chemical bonding

Rouen
• <https://escb1.univ-rouen.fr/fr>

31 août-2 septembre 2016

Future of chemical physics

Oxford (Royaume-Uni)
• <http://10times.com/future-chemical-physics>

1-2 septembre 2016

Meeting franco-japonais

Grenoble
Organisé par la subdivision Nanosciences de la division Chimie physique.
Thème : (Bio)-fonctionnalisation du carbone nanostructuré et (bio)-électrocatalyse.
Participation gratuite mais inscription obligatoire.

• <http://divchimiephysique.wix.com/meeting-france-japon>

4-7 septembre 2016

23rd Conference of isoprenoids

Minsk (Biélorussie)
• <http://isoprenoids-23.basnet.by>

4-8 septembre 2016

21st EuroQSAR

Vérone (Italie)
Thème: Where molecular simulations meet drug discovery.
• www.ldorganisation.com/v2/produits.php?langue=english&cle_menus=1238915962

4-8 septembre 2016

6th International IUPAC conference on green chemistry

Venise (Italie)
• www.greeniupac2016.eu/wordpress

5-6 septembre 2016

7th French-Czech "Vltava" chemistry meeting

Orléans
• www.lestudium-ias.com/event/vltava2016

5-7 septembre 2016

XII^e Colloque franco-roumain sur les polymères

Nice

- www.gfp.asso.fr/events/xiieme-colloque-franco-roumain-sur-les-polymeres

5-8 septembre 2016

CAFC 11

11th International congress on catalysis and fine chemicals

Lyon

- <http://cafc11.univ-lyon1.fr>

5-9 septembre 2016

Advances in drug discovery 3rd Prague summer school

Prague (Rép. Tchèque)

- www.praguesummerschool.cz

7-9 septembre 2016

JCO

Journées de chimie organique

Palaiseau

- www.jco2016.com/fr

9-10 septembre 2016

Challenges and prospects for solid chemistry

Séville (Espagne)

- <http://cpssc16.ciccartuja.es>

10 septembre 2016

6^e Colloque de la recherche à l'enseignement

Paris

(voir p. 154)

- www.societechimiquedefrance.fr/1/enseignement-formation.html

11-15 septembre 2016

6th EuChemS chemistry congress

Séville (Espagne)

- www.euchems-seville2016.eu

13 septembre 2016

Redox films for energy conversion International workshop

Marseille

- <https://anrdtfgshields.wordpress.com/redox-films-for-energy-conversion>

14-16 septembre 2016

World Nuclear Association symposium 2016

Londres (Royaume-Uni)

- www.wna-symposium.org

15-16 septembre 2016

Bioinorganic chemistry and catalyse workshop

Marseille

- <https://bicmarseille2016.wordpress.com>

18-21 septembre 2016

IXth European conference on nanostructured polymers and nanocomposites

Rome (Italie)

- www.ecnp-eu.org/roma.php

19-22 septembre 2016

Bari congress 2016

Joint congress of the French and Italian photochemists and photobiologists

Bari (Italie)

- www.sifb.it/index.php?option=com_content&view=article&id=8:congresso-2016&catid=26:news&Itemid=494

19-23 septembre 2016

JEPO 2016

44^e Journées d'études des polymères

Piriac-sur-Mer

- www.gfp.asso.fr/events/jepo-2016

21-23 septembre 2016

Natural products and biocontrol 2016

Perpignan

- www.biocontrol2016.com

21-23 septembre 2016

World congress on chromatography

Amsterdam (Pays-Bas)

- <http://chromatography.conferenceseries.com>

22-24 septembre 2016

7th International conference of the European Society for the History of Science

Prague (Rép. Tchèque)

Thème : "Science and power, science as power".

- www.7eshs2016.cz

24-27 septembre 2016

ISCNP-29 & ICOB-9

29th International symposium on the chemistry of natural products & 9th International conference on biodiversity

Izmir (Turquie)

- www.iscnp29-icob9.org

25-28 septembre 2016

4th Congress on innovation in drug delivery

Antibes-Juan-les-Pins

- <http://idd2016.sciencesconf.org>

2-5 octobre 2016

Fluoropolymer 2016

New Orleans (États-Unis)

- www.gfp.asso.fr/events/fluoropolymer-2016

6 octobre 2016

Cosmétiques et parfums : naturels ? D'origine naturelle ?

Compiègne

Journée scientifique et professionnelle organisée par la Société des Experts Chimistes de France et l'ESCOM.

- <http://chimie-experts.org>

9-13 octobre 2016

World water congress 2016

Brisbane (Australie)

- www.iwa-network.org/event/world-water-congress-exhibition-2016

9-14 octobre 2016

Spectroscopies vibrationnelles École thématique du CNRS

Porquerolles

- www.gfsv.net/ecole-thematique-2016-porquerolles

11-13 octobre 2016

Forum Eco-Tox 2016

Valence

- www.fcsrovaltain.org/objectif-du-forum

13-14 octobre 2016

JMJC 2016

4^e Journées méditerranéennes des jeunes chercheurs

Nice

- <http://rjscfpacalr.wix.com/jmjc2016>

16-19 octobre 2016

NICE 2016

3rd International conference on bioinspired and biobased chemistry and materials

Nice

- <http://sites.unice.fr/site/tarrade/NICE2016>

17-20 octobre 2016

CPC 16

Conférence de physique-chimie

Nancy

Journées organisées par la division de Chimie physique.

- <http://cpc2016nancy.wix.com/website>

Vous trouverez de nombreuses autres manifestations sur le site de la SCF : www.societechimiquedefrance.fr, rubrique **Manifestations**.

Remise des Grands prix, prix binationaux et diplômes de Membres distingués 2015

La remise des prix 2015 de la SCF, à savoir les Grands prix Joseph-Achille Le Bel, Pierre Süe et Félix Trombe et les prix binationaux franco-polonais, franco-italien et franco-britannique, a eu lieu le 26 mai dernier à Caen, dans la bonne humeur et la convivialité. Nous avons eu le plaisir d'entendre :

- **Serge Cosnier**, prix Le Bel : *Bioarchitectures based on carbon, nanotubes, graphen and polymers.*
- **Karol Grela**, prix franco-polonais : *Olefin metathesis.*
- **Daniel Lincot**, prix Süe : *De la photo-électrochimie des semi-conducteurs à la conversion photovoltaïque de l'énergie solaire.*
- **William B. Motherwell**, prix franco-britannique : *Some tales from a curious chemist.*
- **Blanchard Nitoumbi**, prix Trombe : *La société Benetis et les technologies avancées comme la projection thermique.*
- **Maurizio Prato**, prix franco-italien : *Synergies between chemistry and nano-sciences.*

Cette cérémonie a été associée à la remise des diplômes de Membres distingués de la SCF (promotion 2015, voir *L'Act. Chim.*, janvier 2016, p. 61).



Les lauréats entourés de membres de la SCF.



Les membres distingués 2015.



Les membres distingués juniors 2015.

Appel à candidatures pour le poste de rédacteur en chef



Le Bureau de la SCF lance un appel à candidatures pour pourvoir le poste de rédacteur(ice) en chef de *L'Actualité Chimique*, le journal de l'association.

Les candidatures devront parvenir au Secrétariat général* **au plus tard le 15 septembre 2016.**

Elles devront être accompagnées d'un projet limité à deux pages et d'un bref curriculum vitæ, limité à une page. Ce projet devra décrire la vision du(de la) candidat(e) sur la politique éditoriale de la revue et les lignes d'actions essentielles qu'il(elle) souhaiterait développer.

Il est rappelé que le rédacteur en chef fait partie du Bureau de la SCF et que la durée de son mandat est de trois ans, renouvelable une fois.

* secretaire.general@societechimiquedefrance.fr

Prix des divisions 2016

Chimie physique

Prix Chercheur confirmé

• Emmanuel Flahaut



Emmanuel Flahaut a obtenu son doctorat en science des matériaux à l'Université de Toulouse en 1999. Après un postdoctorat en Angleterre (Pr Malcolm Green, Université d'Oxford) durant lequel il s'initie à la synthèse de nanocristaux confinés dans des nanotubes de carbone (NTC), il est recruté en tant que chargé de recherche au CNRS en 2001. Il est actuellement directeur de recherche au Centre Interuniversitaire de Recherche et d'Ingénierie des Matériaux à Toulouse, où il développe ses travaux dans le domaine des nanomatériaux carbonés (NTC et graphène et matériaux apparentés). Ses travaux s'étendent des matériaux nanocomposites aux applications biomédicales, en passant par la nanoélectronique et l'énergie. Spécialiste de la synthèse des NTC (en particulier biparois), il s'intéresse aussi à leur fonctionnalisation afin de permettre leur dispersion mais aussi de les étudier à l'échelle individuelle, ou

plus largement de leur conférer de nouvelles propriétés. En particulier, il étudie la cristallisation des nanomatériaux inorganiques dans la cavité interne des NTC et les modifications structurales induites ainsi que leur transformation chimique *in situ* afin de préparer des nanostructures originales qui n'existent le plus souvent pas sous la forme « bulk ».

Soucieux d'un développement responsable de ses recherches, il fait partie des pionniers des études de l'impact potentiel des nanoparticules carbonées sur la santé humaine et sur l'environnement. Cet engagement se traduit notamment par sa participation active en tant qu'expert à l'Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail (ANSES) pour les questions relatives aux nanoparticules (Comité d'experts spécialisé agents physiques, groupes de travail « Évaluation des risques sanitaires nano » et « Nanomatériaux », et membre du Comité scientifique du programme de recherche). Il est auteur de plus de 160 articles dans des revues internationales à comité de lecture.

Prix Jeune chercheur



• Céline Chizallet

Céline Chizallet est ingénieur-chercheur à IFP Energies nouvelles (IFPEN), au sein de la direction Catalyse et Séparation, où elle exerce ses activités de recherche dans le domaine de la modélisation, par calcul quantique *ab initio*, en physico-chimie des surfaces et ses applications en catalyse. Elle a soutenu sa thèse en 2006 à l'Université Pierre et Marie Curie (Paris 6), sous la direction de M. Che, G. Costentin et H. Lauron-Pernot (Laboratoire de Réactivité de Surface), en collaboration avec P. Sautet de l'ENS-Lyon. Ce travail a consisté en l'élucidation des propriétés basiques de surface de MgO par une approche associant spectroscopies, tests catalytiques et calculs quantiques *ab initio*. Dès lors, elle se consacre pleinement au calcul *ab initio*, tout d'abord dans la direction chimie et physico-chimie appliquée d'IFPEN à Rueil-Malmaison (2006-2007), dans l'équipe de H. Toulhoat et P. Raybaud, puis à partir de 2007 dans la direction Catalyse et Séparation à Solaize, près de Lyon. Ses travaux portent sur la rationalisation et la prédiction, à l'échelle atomique, de la structure et la réactivité de catalyseurs hétérogènes complexes d'intérêt pour l'industrie

(zéolithes, silice-alumine amorphes, particules métalliques subnanométriques supportées notamment), avec des applications dans les domaines de l'énergie et de la chimie.

Depuis 2014, elle est responsable d'un projet de recherche visant à l'élaboration de modèles cinétiques macroscopiques à l'aide de calculs *ab initio*. Cette approche multi-échelle permet à la fois d'élucider des mécanismes réactionnels, par comparaison à l'expérience, et d'accéder à des outils robustes de prédiction de performances. Elle est co-auteure de plus de 50 publications, deux brevets et un chapitre d'ouvrage, et a donné une vingtaine de conférences sur invitation. Elle a d'ailleurs participé à ce numéro thématique (voir p. 130).



• Sophie Le Caër

Chargée de recherche au CNRS, Sophie Le Caër effectue ses travaux au sein du service Nanosciences et Innovation pour les

Matériaux, la Biomédecine et l'Énergie (NIMBE, CNRS/CEA) à Saclay.

Ancienne élève de l'École Normale Supérieure de Cachan, agrégée de chimie, elle s'est tout d'abord spécialisée dans la chimie organométallique en phase gazeuse. Elle a réalisé ses travaux de thèse au Laboratoire de Chimie Physique de l'Université de Paris-Sud, centre d'Orsay, sous la direction d'Hélène Mestdagh. Juste après sa thèse, en 2003, elle effectue une reconversion thématique et rejoint l'équipe Radiolyse (groupe de J.-C. Mialocq et S. Pommeret) du Laboratoire Claude Fréjacques (CNRS, Saclay) pour un séjour postdoctoral. Elle travaille alors sur la radiolyse de l'eau en milieu confiné, thématique de recherche fondamentale qui a des applications importantes dans le domaine de l'énergie nucléaire. Elle entre au CNRS en 2005 en qualité de chargée de recherche dans ce même laboratoire. Ses recherches sont d'abord centrées sur la réactivité, induite par les rayonnements ionisants, en milieu confiné. Elle s'intéresse alors à la caractérisation structurale et dynamique des effets de surface et de confinement sur les molécules d'eau, en utilisant la spectroscopie infrarouge comme outil de prédilection pour étudier ces effets, qu'elle soit statique ou dynamique (notamment à l'échelle de la femtoseconde). L'ensemble de ces travaux la conduit à développer un montage expérimental nouveau couplant électrons accélérés et spectroscopie infrarouge, afin d'étudier *in situ*

l'évolution de systèmes, notamment organiques, sous l'action des rayonnements ionisants.

Plus récemment, elle a montré que les outils de la chimie sous rayonnement permettaient d'accélérer de manière importante les réactions de dégradation dans les électrolytes des batteries lithium-ion, et apportaient des informations complémentaires à celles obtenues lors des études d'électrolyse. Sophie Le Caër a à son actif plus de 40 publications, des conférences et séminaires invités, ainsi que de nombreuses communications orales.

Prix de thèse

• Yaovi Holade



Les générateurs électrochimiques ayant la spécificité de convertir directement l'énergie chimique en énergie électrique au cours d'un processus néces-

sitant la présence synchrone d'un combustible et d'un comburant (pile à combustible) attirent l'intérêt de la communauté scientifique et politique.

Par ailleurs, un dispositif implantable tel qu'un stimulateur cardiaque (pacemaker) ou une pompe à insuline (patient diabétique) a besoin d'une grande autonomie énergétique pour éviter des opérations chirurgicales répétitives de remplacement. À l'heure actuelle, les piles au lithium qui les alimentent ne produisent pas l'énergie électrique par utilisation directe de substances présentes dans l'hôte et ont une durée de vie limitée. Or en théorie, de la présence simultanée de sucre (dont se nourrissent les cellules vivantes) et d'oxygène (issu de la respiration) peut résulter une réaction chimique convertible en électricité, offrant ainsi une réserve énergétique illimitée puisque les deux y sont présents, continuellement. Ainsi, les piles à combustible fonctionnant en milieux physiologiques sont nées comme une alternative intéressante. Néanmoins, la performance optimale d'un tel système reste un défi majeur en (bio)électrocatalyse et en nanotechnologie.

Pour améliorer ces performances, c'est dans ce contexte que Yaovi Holade a réalisé sa thèse de doctorat (2012-2015) intitulée « Transformation électrocatalytique de sucres couplée à la réduction enzymatique de l'oxygène moléculaire pour la production d'énergie », sous la direction de K. Boniface Kokoh et Karine Servat à l'Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers (IC2MP, Université de Poitiers). Ce projet, financé par l'Agence

Nationale de la Recherche (ANR), a donné lieu à plus de 15 articles dans des revues internationales à comité de lecture. Ainsi, une formulation judicieuse et minutieuse d'électrodes à base de métaux nanostructurés grâce à une approche expérimentale novatrice a permis d'atteindre une sélectivité et une stabilité inédites.

Pour la première fois, des piles sans membrane séparatrice et faites d'électrodes à base desdits nano-objets ont été réalisées avec succès pour activer un stimulateur cardiaque et un système de transmission d'information en mode wifi, ce qui ouvre une ère nouvelle pour l'alimentation des implants médicaux ou des appareils sans fil de détection et de surveillance.

Depuis décembre 2015, Yaovi Holade est chercheur postdoctoral à l'Université d'Utah aux États-Unis au sein du groupe de recherche du Prof. Shelley D. Minter (Departments of Chemistry and Materials Science and Engineering) où il poursuit ses travaux de recherche sur les nanomatériaux et la (bio)électrochimie.

Chimie du solide

• Houria Kabbour



Houria Kabbour est chargée de recherche au CNRS à l'Unité de Catalyse et de Chimie du Solide (UCCS, ENSCL) au sein de l'équipe OXID (Oxydes Innovants et Diffraction Avancée).

Docteur en physico-chimie du solide de l'Université de Nantes, elle a soutenu sa thèse en 2005 à l'Institut des Matériaux Jean Rouxel sur le thème « Conception rationnelle de nouveaux composés inorganiques à partir de sous-unités structurales 2D » sous la direction de Laurent Cario et Alain Meerschaut. Suivant une approche prédictive et en combinant simulations DFT et expériences, elle a développé et étudié au cours de sa thèse de nouveaux composés à anions mixtes aux propriétés remarquables. De 2005 à 2007, elle intègre le California Institute of Technology (Caltech) aux États-Unis pour élaborer et étudier des matériaux pour le stockage de l'hydrogène. Puis elle rejoint le Max Planck Institute for Solid State Research de Stuttgart pour travailler sur la synthèse de nouveaux oxydes lamellaires par des voies non conventionnelles, avant d'être recrutée au CNRS en 2008 à l'UCCS.

L'objectif de ses travaux actuels consiste à concevoir de nouveaux

matériaux fonctionnels et à mettre en relation leurs propriétés et leur structure. Pour cela, elle allie expérimentation et simulations DFT pour la prédiction, la synthèse et la compréhension des propriétés de ces matériaux. Elle s'intéresse au développement de nouvelles phases oxydes et à anions mixtes avec un large éventail de propriétés (magnétisme de basse dimension, propriétés optiques...). Plus récemment, l'accent est mis sur la chimie topotactique pour former des phases métastables originales, ainsi que sur l'élaboration de phases à anions mixtes incluant un anion chalcogène et/ou pnicture (modulation du gap, propriétés électroniques remarquables...). À 36 ans, Houria Kabbour est responsable d'un projet ANR jeune chercheur et est co-auteur de près d'une cinquantaine de publications (*h-index* de 16 et environ mille citations). Elle a reçu la Médaille de bronze du CNRS en 2015.

Les prix SCF et les diplômes de Membre distingué

La 7^e édition de la cérémonie de remise des Grands Prix, des prix binationaux et des diplômes de Membre distingué 2015 qui vient de se dérouler à Caen dans une ambiance scientifique et conviviale nous conforte dans la décision qui avait été prise de réunir annuellement notre communauté pour saluer les mérites de nos membres. Nous préparons activement la promotion 2016. À l'issue du Conseil d'administration du 23 juin seront connus les lauréats 2016 des Prix Joseph-Achille Le Bel, Pierre Süe et Félix Trombe, ainsi que ceux des prix binationaux – cette année l'Allemagne, la Chine et l'Espagne.

En ce qui concerne les Membres distingués, l'appel à nominations sera lancé avant la mi-juillet. Nous rappelons que le Conseil d'administration attribue, sur proposition du Bureau de la SCF, le titre de « Membre distingué » à une personne qui a fait preuve d'excellence dans le domaine de la chimie et a contribué à son expansion dans les domaines de la recherche, de l'enseignement, de l'industrie. Ce titre est attribué après nomination obligatoirement validée par les Bureaux des entités opérationnelles (divisions scientifiques et sections régionales), examen par le Bureau de la SCF et validation par le Conseil d'administration. Il concerne des adhérents âgés de plus de 45 ans. Le titre de « Membre distingué junior » est également décerné, mais pour une durée de cinq ans, à des candidats de moins de 45 ans qui doivent prouver avoir été le leader d'une entité de recherche indépendante pendant au moins trois ans et auteur d'un fait scientifique remarquable. Dans les deux cas, une participation notable aux activités de la SCF sera également considérée.

6^e Congrès EuCheMS à Séville : bourses de voyage pour les jeunes

Le prochain congrès européen de l'EuCheMS, ECCS-16, se déroulera à Séville du 11 au 15 septembre prochain et nous espérons que les chimistes français s'y retrouveront nombreux. Pour favoriser la participation des jeunes, le Bureau a mis en place 14 bourses de voyage d'un montant de 400 € qui ont été attribuées après sélection par un jury constitué de représentants des sections régionales (2), des divisions (2) et du Réseau des Jeunes chimistes de la SCF (RJ-SCF) (4). Ces bourses sont données à neuf doctorants et cinq jeunes chercheurs confirmés (moins de 35 ans). Une telle expérience avait été menée lors des précédents congrès EuCheMS et nous avons pu constater cette année une demande en nette augmentation dont nous nous réjouissons et qui nous a conduits à augmenter le nombre de bourses accordées.

Modernisation du site Internet de la SCF et des formulaires d'adhésion

Si vous vous êtes connectés récemment au site Internet de la SCF, vous avez pu constater sa rénovation, qui n'est pas que de façade. La structure a été modifiée pour faciliter l'accès aux informations et nous voulons attirer en particulier votre attention sur l'accès au formulaire d'adhésion. Celui pour l'année 2016 est déjà en ligne sous une forme renouée et simplifiée, et celui pour 2017 sera disponible dès septembre. Allant de pair avec celui du site, le formulaire papier sera également renoué et simplifié après les décisions prises lors du CA du 23 juin 2016.

Le Bureau de la SCF

• David Portehault



David Portehault est chargé de recherche CNRS au Laboratoire Chimie de la Matière Condensée de Paris (LCMCP).

Ancien élève de l'École Normale Supérieure de Paris, agrégé de physique-chimie et docteur en physique et chimie des matériaux de l'Université Pierre et Marie Curie (UPMC-Paris 6), il soutient sa thèse en 2008 sous la direction de Jean-Pierre Jolivet et Sophie Cassaignon, avec pour sujet l'application de la chimie douce à la synthèse de nanoparticules d'oxydes de manganèse pour batteries lithium-ion. Il intègre ensuite l'Institut Max Planck pour les Colloïdes et les Interfaces à Potsdam dans le département de Markus Antonietti, grâce au Programme d'Excellence pour les Nanomatériaux conjoint entre le CNRS et la société Max Planck. Il tire profit de

10 septembre 2016

6^e Colloque « De la recherche à l'enseignement »

Paris (ESPCI, 8h30-17h30)

Organisé par la SCF, et soutenu par l'Union des professeurs de classes préparatoires scientifiques (UPS), l'Union des professeurs de physique et de chimie (UdPPC) et l'Inspection générale de l'Éducation nationale, ce colloque réunit tous les ans des professeurs de chimie autour de conférenciers de haut niveau récemment primés par l'Académie des sciences, la SCF ou le CNRS, et qui s'attachent à faire découvrir leurs champs de recherche respectifs. Au programme :

- *Synthèse totale de produits naturels*, par Stelios Arseniyadis (Médaille de bronze CNRS 2015)
- *Chimie organométallique*, par Jean-François Carpentier (prix Lequeux/Fondation de l'Institut de France 2014)
- *Chimie des matériaux*, par Daniel Lincot (prix Sûe SCF 2015)
- *Chimie des matériaux : oxydes de terres rares*, par Patrick Maestro (prix de l'innovation CNRS 2015)
- *Synthèse peptidique*, par Jean Martinez (prix Léon Velluz 2014)
- *Chimie des systèmes complexes*, par Yannick Rondelez (Médaille de bronze CNRS 2014)

• www.societechimiquedefrance.fr/spip.php?page=news-entite&id_rubrique=130

cette bourse pour initier pendant deux ans des recherches sur la synthèse de nouveaux composés du bore de taille nanométrique. Il est recruté par le CNRS en 2010 au sein de l'équipe Matériaux Hybrides et Nanomatériaux de Clément Sanchez (UPMC/CNRS/ Collège de France).

De retour en France, il développe son activité de recherche portant sur la synthèse de nanomatériaux inorganiques et hybrides aux compositions d'une complexité inatteignable jusqu'ici. Ces matériaux, aux propriétés potentielles inédites, impliquent des composés originaux jamais obtenus à l'échelle nanométrique, mais aussi des composites aux hétérogénéités contrôlées à l'échelle nanométrique. Cette activité se décline en quatre axes principaux : les nano-alliages à base d'hétéroéléments, en particulier du bore ;

les réseaux covalents bore-carbone-azote-phosphore ; les oxydes métalliques à valences mixtes ; et de façon transversale, le développement de méthodes originales de synthèse de nanomatériaux, notamment la chimie douce pour des oxydes complexes et les sels fondus inorganiques comme solvants haute température. Ces travaux, effectués dans un cadre académique mais aussi en lien avec l'industrie, ouvrent de nouvelles opportunités dans les domaines de l'énergie, de la catalyse et des technologies de l'information, grâce aux propriétés inédites et parfois inattendues de ces nouveaux nanomatériaux.

David Portehault, 36 ans, est co-auteur de deux chapitres d'ouvrages, trois brevets et d'une trentaine de publications à fort impact avec plus de 800 citations.

Journée « Histoires et philosophies de la chimie : quels apports pour son enseignement ? »

Appel à contributions

Une **journée d'étude** consacrée à l'histoire de la chimie, à l'épistémologie, et plus spécifiquement à leur utilisation dans l'enseignement sera **organisée en 2016-2017 par la division Enseignement-Formation avec le partenariat du club Histoire de la chimie de la SCF et du groupe Physique-chimie de l'Inspection générale de l'Éducation nationale**. Elle permettra à des enseignants et des universitaires de divers horizons de croiser leurs regards sur la chimie, son histoire, son enseignement, ses interactions avec les autres sciences et la société.

Les deux thèmes de cette journée d'étude seront :

- **De l'histoire de la chimie pour quoi faire ?** Pour stimuler la curiosité et susciter des vocations, pour changer le regard sur la science et ceux qui la construisent, pour faciliter l'appropriation des connaissances scientifiques, pour questionner les pratiques pédagogiques, pour...
- **De l'épistémologie pour quoi faire ?** Pour réfléchir sur ce qu'est la chimie, la spécificité de ses questions, de ses méthodes et de son objet, pour voir dans quelle mesure la philosophie de la chimie peut éclairer ce qu'est la science en général, pour sonder les contours de la chimie en tant que discipline scientifique, pour enrichir nos enseignements et prendre du recul en questionnant la démarche scientifique, l'expérimentation, la théorisation, la modélisation, pour imaginer ce que pourrait vouloir dire « être un chimiste » dans l'avenir », pour...

Vous avez été amené à pratiquer ou pratiquez encore l'histoire des sciences ? Vous faites appel à des notions d'épistémologie dans vos enseignements, quel que soit le niveau ? Vous avez eu l'occasion de travailler sur le thème de l'histoire des sciences, de l'épistémologie (projets, publications, communications) et vous souhaitez faire connaître et diffuser vos expériences ou vos travaux sous forme d'articles, de posters, d'une communication lors de cette journée ? N'hésitez pas à prendre contact avec Xavier Bataille ou/et Vangelis Antzoulatos*.

*xavierbataille@free.fr ; vangelis.antzoulatos@gmail.com

Les voies LES 13, 14 & 15 OCTOBRE 2016
[voix] de la diversité



1916 - 2016

Chimie ParisTech
précurseur de diversité

1916 : les premières femmes intègrent l'École Nationale Supérieure de Chimie de Paris



AVEC LE SOUTIEN DE



Au rapport !



© Assemblée nationale.

J'attendais ce moment avec impatience ! Assis au premier rang des tribunes de l'Assemblée nationale, j'attendais ce moment où le député M..., représentant une circonscription de province, éloignée de Paris, devait s'exprimer à la tribune sur le budget de la recherche scientifique. Chercheur lui-même et soucieux de l'avenir de la recherche française, on savait – « dans les milieux bien informés » – qu'il préparait une intervention musclée comme celles auxquelles il nous avait habitués.

Conseiller au ministère de la Recherche et des Enseignements supérieurs, mes chefs m'avaient choisi pour réaliser une analyse complète de son discours, analyse à laquelle ma situation d'enseignant-chercheur m'avait bien préparé.

Après quelques mots d'introduction d'une grande banalité, M... aborda enfin l'essentiel de son plaidoyer :

« Personne plus que moi, (mesdames et) messieurs, n'est pénétré de la nécessité, de l'urgente nécessité d'alléger le budget ; seulement, à mon avis, le remède à l'embarras de nos finances n'est pas dans quelques économies chétives et contestables ; ce remède serait, selon moi, plus haut et ailleurs : il serait dans une politique intelligente et rassurante, qui donnerait confiance à la France, qui ferait renaître l'ordre, le travail et le crédit... Et qui permettrait de diminuer, de supprimer même les énormes dépenses spéciales qui résultent des embarras de la situation. C'est là, (mesdames et) messieurs, la véritable surcharge du budget, surcharge qui, si elle se prolongeait et s'aggravait encore, et si vous n'y preniez garde, pourrait, dans un temps donné, faire crouler l'édifice social. »

L'émotion semblait alors submerger l'orateur, lorsqu'il continua :

« Ces réserves faites, je partage sur beaucoup de points l'avis de la commission des finances. J'ai déjà voté, et je continuerai de voter la plupart des réductions proposées, à l'exception de celles qui me paraîtraient tarir les sources mêmes de la vie publique et de celles qui, à côté d'une amélioration financière douteuse, me présenteraient une faute politique certaine.

C'est dans cette dernière catégorie que je range les réductions proposées par la commission des finances sur ce que

j'appellerai le budget spécial de la Recherche. Je dis que les réductions proposées sur ce budget spécial sont mauvaises doublement : elles sont insignifiantes au point de vue financier, et nuisibles à tous les autres points de vue.

Insignifiantes au point de vue financier. Cela est d'une telle évidence, que c'est à peine si j'ose mettre sous les yeux de l'Assemblée le résultat d'un calcul de proportion que j'ai fait. Je ne voudrais pas éveiller le rire de l'Assemblée dans une question sérieuse ; cependant il m'est impossible de ne pas lui soumettre une comparaison bien triviale, bien vulgaire, mais qui a le mérite d'éclairer la question et de la rendre pour ainsi dire visible et palpable.

Que penseriez-vous, messieurs, d'un particulier qui aurait 100 000 euros de revenus, qui consacrerait tous les ans à sa culture intellectuelle par les sciences, une somme bien modeste, 50 euros, et qui, dans un jour de réforme, voudrait économiser sur son intelligence six centimes ?

Voilà, messieurs, la mesure exacte de l'économie proposée. Eh bien, ce que vous ne conseilleriez pas à un particulier, au dernier des habitants d'un pays civilisé, on peut le conseiller à la France ! »

Tous ces mots me rappelaient quelque chose, un événement passé ??? Curieusement, ce même sentiment devait animer A. D..., député divers droite d'Ile-de-France, qui arrêta la lecture du *Figaro* qui l'occupait depuis le début de la séance. Le sourire aux lèvres, il se mit à écouter avec attention ces propos exaltés.

« Je viens de vous montrer à quel point l'économie serait petite ; je vais vous montrer maintenant combien le ravage serait grand. Pour vous édifier sur ce point, je ne sache rien de plus éloquent que de consulter la simple nomenclature des institutions, des établissements, des intérêts, que les réductions proposées atteignent dans le présent et menacent dans l'avenir.

Voilà ce qu'on pourrait dire et voilà ce qu'on ne dira pas, car, à coup sûr, vous n'entrerez pas dans ce système d'économies qui consternerait l'intelligence et qui humilierait la nation.

Vous le voyez, ce système, comme vous le disait si bien hier notre honorable collègue M. Ch. D..., ce système attaque tout, ce système ne respecte rien, ni les institutions anciennes, ni les institutions modernes. Ce système d'économies ébranle d'un seul coup tout cet ensemble d'institutions civilisatrices qui est, pour ainsi dire, la base du développement de la pensée française.

Et quel moment choisit-on ? C'est ici, à mon sens, la faute politique grave que je vous signalais en commençant : quel moment choisit-on pour mettre en question toutes les institutions à la fois ? Le moment où elles sont plus nécessaires que jamais, le moment où, loin de les restreindre, il faudrait les étendre et les élargir.

Eh ! Quel est, en effet, j'en appelle à vos consciences, j'en appelle à vos sentiments à tous, quel est le grand péril de la situation actuelle ? L'ignorance ; l'ignorance plus encore que la misère... l'ignorance qui nous déborde, qui nous assiège, qui nous investit de toutes parts. C'est à la faveur

de l'ignorance que certaines doctrines fatales passent de l'esprit impitoyable des théoriciens dans le cerveau confus des multitudes. Le jour où l'ignorance disparaîtrait, les sophismes s'évanouiraient. Et c'est dans un pareil moment, devant un pareil danger qu'on songerait à attaquer, à mutiler, à ébranler toutes ces institutions qui ont pour but spécial de poursuivre, de combattre, de détruire l'ignorance ! »

Mais oui, bien sûr, l'orateur lisait tout simplement le discours que Victor Hugo avait prononcé en 1848 devant l'Assemblée nationale ! Mais quelle actualité, quelle modernité ! En modifiant légèrement certains passages, M... envoyait un message très fort. Le connaissant, je savais qu'il ne se dévoilerait pas et se réjouirait par la suite que seuls deux ou trois députés aient trouvé la vérité. Après A. D..., N. K..., député divers gauche, avait à son tour cessé de parcourir le journal *Le Monde* pour écouter attentivement... Il chercha le regard de son collègue A. D... avec qui il partageait une complicité intellectuelle depuis leurs études communes rue d'Ulm, et comme deux potaches, ils jouèrent le jeu en manifestant bruyamment leur approbation. Mais M... continuait, toujours à partir de la même source :

« Sur ce point, j'en appelle, je le répète, au sentiment de l'Assemblée. Quoi ! D'un côté, la barbarie dans la rue, et de l'autre, le vandalisme dans le gouvernement ! (Mesdames et) Messieurs, il n'y a pas que la prudence matérielle au monde, il y a autre chose que ce que j'appellerai la prudence brutale. Les précautions grossières, les moyens de force, les moyens de police ne sont pas, Dieu merci, le dernier mot des sociétés civilisées ! On pourvoit à l'éclairage des villes, on allume tous les soirs, et on fait très bien, des lampadaires dans les carrefours, dans les places publiques ; quand donc comprendra-t-on que la nuit peut se faire aussi dans le monde moral, et qu'il faut allumer des flambeaux pour les esprits !

Oui, (mesdames et) messieurs, j'y insiste. Un mal moral, un mal moral profond nous travaille et nous tourmente ; ce mal moral, cela est étrange à dire, n'est autre chose que l'excès des tendances matérielles. Eh bien, comment combattre le développement des tendances matérielles ? Par le développement des tendances intellectuelles. Il faut ôter au corps et donner à l'âme.

Il me semble, (mesdames et) messieurs, que ce sont là les questions qui ressortent naturellement de ce budget que nous discutons en ce moment.

Eh bien, la grande erreur de notre temps a été de pencher, je dis plus, de courber l'esprit des hommes vers la recherche du bien-être matériel, et de les détourner par conséquent du bien-être intellectuel. La faute est d'autant plus grande que le bien-être matériel ne peut et ne pourra jamais être que le partage de quelques-uns, tandis que le bien-être intellectuel, c'est-à-dire l'éducation, peut être donné à tous.

Il importe de remédier au mal, il faut redresser, pour ainsi dire, l'esprit de l'homme. Pour arriver à ce but, (mesdames et) messieurs, que faudrait-il faire ? Précisément tout le contraire de ce qu'ont fait les précédents gouvernements ; précisément tout le contraire de ce que vous propose votre

commission des finances : il faudrait multiplier tous les établissements, tous les asiles où l'on médite, où l'on s'instruit, où l'on se recueille, où l'on apprend quelque chose, où l'on devient meilleur, en un mot : il faudrait faire pénétrer de toutes parts la lumière dans l'esprit du peuple, car c'est par les ténèbres qu'on le perd.

Ce résultat vous l'aurez quand vous voudrez ; quand vous le voudrez, vous aurez en France un magnifique mouvement intellectuel ; ce mouvement, vous l'avez déjà ; il ne s'agit que de l'utiliser et de le diriger. L'époque où vous êtes est une époque riche et féconde ; ce ne sont pas les intelligences qui manquent, ce ne sont pas les talents, ce ne sont pas les grandes aptitudes ; ce qui manque, c'est l'impulsion sympathique, c'est l'encouragement enthousiaste d'un grand gouvernement. Je voterai contre toutes les réductions que je viens de vous signaler et qui amoindriront l'éclat utile des lettres, des arts et des sciences.

Je ne dirai plus qu'un mot aux honorables auteurs du rapport. Vous êtes tombés dans une méprise regrettable, vous avez cru faire une économie d'argent, c'est une économie de gloire que vous faites ; je la repousse pour la dignité de la France, je la repousse pour l'honneur de la République. »

Les applaudissements nourris qui saluèrent ce magnifique plaidoyer, l'ovation même de la presque totalité de l'hémicycle où les députés debout saluaient l'exploit, montraient que la plupart d'entre eux n'avaient pas décelé le traquenard et qu'ils attribuaient à leur collègue ce qui revenait à l'auteur des *Misérables* !!!

Mais cela ne changeait rien au problème car une fois l'enthousiasme retombé, chacun reprit ses occupations et les votes exprimés plus tard reflétaient davantage les positions des partis (surtout de la majorité en place soucieuse de suivre le gouvernement) que celles liées au moment de grâce que nous venions de vivre.

En tant que conseiller au ministère, il me revenait maintenant de mettre en forme ce qui n'était que paroles, de rapporter « l'enthousiasme » des parlementaires..., et d'aider à trouver des solutions à ce problème récurrent des demandes de moyens que la recherche moderne exige.

La réalité budgétaire était malheureusement toujours là pour nous rappeler les limites qui accompagnaient la réalisation des projets et leur accompagnement financier. Comment résoudre ce problème ? Ou, plus politiquement, comment trouver des solutions qui puissent satisfaire les chercheurs ou, tout au moins, les maintenir dans une activité peu dépendante, tout en montrant aux électeurs que nous faisons tout ce qui était possible pour que ces chercheurs aient l'impression d'avoir été entendus ?

Il existait déjà un exemple de stratégie particulièrement significatif qui s'était traduit, très vite, par des économies substantielles en permettant de réduire à moins de 10 % de la masse totale des chercheurs ceux qui pouvaient être financés : **l'Agence Normative de la Recherche** qui mobilisait l'ensemble des équipes françaises et se traduisait à la fin par une dépense limitée au financement des travaux de 8 % de celles-ci.

Évidemment, une question inquiétait les politiques en place : que faire des 92 % restant sur le carreau ? À la longue, cette situation pouvait dégénérer en entraînant des désordres liés au mécontentement des chercheurs qui avaient réfléchi, imaginé, rédigé et proposé, pendant des mois, des travaux de qualité et qui, *in fine*, avaient fait tout cela pour rien !

À partir de cet exemple (à améliorer), une idée émergea des discussions du groupe des conseillers : l'ANR occupant les équipes pendant plusieurs mois, il suffisait de créer de nouvelles agences dont les appels d'offres paraîtraient tous les trois mois afin de maintenir l'espoir et d'occuper les troupes ! C'est ainsi qu'ont été successivement créées :

- l'Agence pour une Recherche Citoyenne (ARC), dont les appels d'offres devaient paraître trois mois après ceux de l'ANR ;

- l'Agence pour le Développement Harmonieux de la Recherche et des Chercheurs (ADHRC), qui proposerait des axes prometteurs (choisis par des scientifiques habitués des comités et des jurys) trois mois après ceux de l'ARC ;

- l'Agence pour l'Amélioration du Bien-Être, de la Santé et des Loisirs (ABESL), qui bouclerait l'année scientifique et culturelle (!) par des propositions issues de réflexions entre des représentants de plusieurs ONG, du ministère de l'Écologie, du ministère de la Santé, de celui de la Culture et de la Jeunesse et du Sport (à l'heure actuelle, il n'a pas été possible de tenir une réunion du comité de cette agence car son rattachement direct n'a pu faire l'objet d'un accord !).

Chacune de ces agences se devait de proposer des programmes qui soient liés à la fois aux problèmes du moment, mais aussi à des problèmes généraux qui pouvaient satisfaire (et occuper) l'ensemble de la communauté des chercheurs français.

Pour maintenir un niveau (?) et une pression suffisants, les réponses aux questionnaires (10 à 15 pages), les exposés des motifs et les propositions des travaux devaient être rédigés en trois langues choisies parmi celles en usage en Europe (dont le français ou l'anglais).

C'est toujours dans l'enthousiasme que cette proposition fut adoptée ! Restait cependant un point clé à renseigner : que faire des projets reçus ? Comment les traiter ? Comment les financer ? La réponse à la dernière question évitait de répondre aux deux premières : pour le ministre, « *pas question de financement supplémentaire de la recherche.* »

Là encore, de la concertation des conseillers et des suggestions du ministre du Budget une solution émergea : il n'y aurait pas de financement direct ! Les résumés des meilleurs projets seraient publiés dans une revue spéciale, accessible à tous les intéressés : chercheurs du privé et du public, laboratoires de recherche, industriels (français et étrangers) ; ce qui devait permettre (en théorie) de mettre en contact les chercheurs et les utilisateurs (et financeurs) potentiels. Les meilleurs projets recevraient, de plus, une médaille ou un diplôme d'honneur qui leur serait remis lors d'une réception au ministère (après calculs, le ministre accepta de prendre en charge les médailles et les diplômes sous réserve que les médailles ne soient pas en métal rare, trop onéreux).

Cette procédure ne permettait cependant pas de se livrer par la suite à une analyse des résultats (si tant est qu'il y ait eu exécution !)... mais cela n'était pas trop grave car c'était déjà le cas dans de nombreuses commissions où seuls les projets étaient jugés mais non les résultats, permettant aux candidats de changer de projet régulièrement, en particulier au moment où la commission était renouvelée.

Le lancement des agences fut un événement important de la vie culturelle française : pour le public, jamais la recherche n'avait été aussi bien soutenue que par ce ministère. Pour les chercheurs, ce fut, au contraire, un désappointement quand ils s'aperçurent que les idées émises et publiées par eux, puis diffusées largement dans le monde entier, étaient reprises par des équipes étrangères qui trouvaient là, facilement, la source d'inspiration de leurs propres travaux. **Là encore, ce n'était qu'un épisode de ce qui était déjà connu et publié depuis longtemps : les Français ont des idées que les autres développent !**

Une délégation reçue au ministère fut bien accueillie, et le ministre promit d'étudier la question ; c'est-à-dire qu'il demanda aux conseillers de trouver rapidement une solution aux problèmes dont ils étaient à l'origine. La discussion fut longue (et bien arrosée) ! Mais une proposition fut émise par un petit groupe et devint bientôt LA PROPOSITION qui fut présentée au ministre : pourquoi ne pas profiter de l'intérêt suscité par les projets publiés en s'en servant pour alimenter les caisses de l'État ? Il suffit de ne publier que le titre et l'acronyme des projets, le texte complet n'étant fourni que sur règlement d'une somme proportionnelle à l'intérêt dont le projet faisait l'objet. Ce fut fait, **et pour la première fois d'une façon directe et claire, il était démontré que la recherche pouvait conduire à des profits !**

La discussion s'orienta alors vers un détail : fallait-il donner tout ou partie de cet argent aux équipes lauréates ? Oui, mais en tenant compte des dépenses du ministère, des frais d'impression et de diffusion des documents, etc., soit au mieux abonder de 10 % des sommes perçues aux chercheurs concernés.

Ainsi fut fait ! L'équilibre financier fut rapidement atteint : les chercheurs français rédigeaient des propositions, les autres les réalisaient, la communauté internationale profitait des découvertes, la moralité « globale » s'en trouvait enrichie : on parlait même du Nobel de la paix pour le ministre...

Armand Lattes

Professeur émérite des universités

Président honoraire de la Société Chimique de France

et de la Société de Chimie industrielle

Toulouse, 3 juin 2016

"Made in Europe for the World"

Oui, mais avec vos contributions !

Analytical
and
Bioanalytical Chemistry



Springer

the language of science

WILEY-VCH



Les journaux de ChemPubSoc*

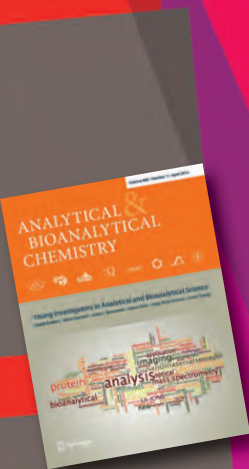
* ChemPubSoc regroupe 16 sociétés de chimie européennes, dont la SCF

- Chemistry - A European Journal
- European Journal of Inorganic Chemistry
- European Journal of Organic Chemistry
- ChemBioChem
- ChemCatChem
- ChemElectroChem
- ChemMedChem
- ChemPhysChem
- ChemPlusChem
- ChemistrySelect
- ChemSusChem
- ChemistryOPEN
- ChemViews

L'Actualité Chimique



Société Chimique de France



Pour montrer la vitalité de la chimie française,
toutes ces revues attendent vos communications

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	☐ 105 €	☐ 110 €	☐ 55 €	(pour les lycées et les institutions)
Lycées	☐ 120 €	☐ 140 €	☐ 70 €	☐ 420 €
Institutions	☐ 205 €	☐ 220 €	☐ 155 €	☐ 420 €

* 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

- ☐ Chimie et transition énergétique (juin-juil.-août 2016) : 32 €
- ☐ 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) : 15 €
- ☐ Chimie et société : construire un dialogue (sept. 2011) : 15 €
- ☐ La chimie prépare notre avenir, vol. 2 (juin-juil.-août 2011) : 15 €
- ☐ La chimie prépare notre avenir, vol. 1 (janv.-fév. 2011) : 15 €
- ☐ La chimie mène l'enquête (juin-juil.-août 2010) : 15 €

Retrouvez tous les numéros thématiques précédents sur www.lactualitechimique.org

Achat à l'unité hors numéros spéciaux

11 € pour les numéros avant 2013 ; 20 € à partir de 2013
(également disponibles en version électronique sur le site)

☐ Numéro(s) souhaité(s) :

Collection "Chimie et...", co-éditée et diffusée par EDP Sciences

Dernières parutions :

- Chimie et expertise : santé et environnement (janv. 2016) : 25 €
- 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

Les voies **[voix]** de la diversité

LES 13, 14 & 15 OCTOBRE 2016



1916 - 2016

Chimie ParisTech
précurseur de diversité

1916 : les premières femmes intègrent l'École Nationale Supérieure de Chimie de Paris



AVEC LE SOUTIEN DE

