

L'ENS de Cachan a organisé ce stage intitulé « électrochimie – des concepts aux applications » sur 3 jours du 12 au 14 avril 2016, et nous étions une vingtaine de collègues de physique et chimie accueillis par Fabien Miomandre, Pierre Audebert et Jonathan Piard autour d'un café et des viennoiseries dès 8h45 le 12 avril.

Le programme était clair : la première journée serait consacrée à l'introduction à l'électrochimie avec un rappel des concepts de bases, pour ouvrir vers les techniques modernes d'analyse, puis un cours sur l'électrochimie organique avec de l'analyse mécanistique.

La deuxième journée permettrait de parler de l'électrochimie à l'échelle nano, puis d'enfiler les blouses de chimistes pour des séances de TP en demi-groupes sur les deux demi-journées du mercredi après-midi et du jeudi matin : d'une part, obtention de polymères conjugués (PEDOT et polyaniline), observation et caractérisation électrochimique des polymères obtenus, et d'autre part manipulations présentant les avantages des ultramicroélectrodes (UME) en électrochimie rapide.

Le jeudi après-midi serait l'occasion d'élargir nos connaissances concernant l'électrochimie dans le domaine de l'énergie, avec deux conférences : la première de Sylvain Franger (Institut de Chimie Moléculaire et des Matériaux d'Orsay – ICMMO) autour des problématiques de stockage d'énergie (piles et supercondensateurs), la seconde de Daniel Lincot (Institut Photovoltaïque Ile de France – IPVF, Institut de Recherche et Développement sur l'Energie Photovoltaïque – IRDEP, CNRS-EDF-Chimie ParisTech, Chatou) à propos de conversion photovoltaïque et électrochimie.

La première journée commence donc par une présentation des concepts de base en électrochimie par Fabien Miomandre : rappel de la distinction entre équations d'oxydoréduction et électrochimique, réaction par transfert d'électron ou transfert d'atome, modélisation de l'interface, relation entre potentiel d'électrode et niveau d'énergie dans les molécules – passer de l'échelle en volt où la référence est une ESH, à celle en électron-volt où la référence est l'électron à l'infini sans énergie cinétique, position des niveaux d'énergie dans la cellule Grätzel, visualisation du gap dans le polythiophène –, aspects cinétiques de la réaction électrochimique (transport de matière, transfert d'électron, problèmes de solvatation), passage particulièrement apprécié pour la clarté du propos. Il est à noter que des développements peuvent être retrouvés dans le livre *Électrochimie, des concepts aux applications* de F. Miomandre, S. Sadki, P. Audebert et R. Méallet-Renault, éd Dunod.

L'après-midi, Pierre Audebert expose les avantages de la voltamétrie cyclique pour la détermination de mécanismes en électrochimie organique (calculs théoriques développés par C. P. Andrieux et J.-M. Savéant) : étape chimique réversible ou non puis étape électrochimique (C_rE , C_iE), étape électrochimique puis étape chimique réversible ou non (EC_r et EC_i), succession de deux étapes électrochimiques (EE), étape électrochimique suivi de dimérisation (DIM), mécanisme ECE (succession de trois étapes : électrochimique, puis chimique, puis électrochimique) et mécanisme catalytique. Ces développements, qui permettent de déterminer des critères d'identification des mécanismes grâce à cette technique, sont suivis d'un second exposé concernant les exemples concrets de transformations chimiques. La présentation commence par une discussion sur la stabilité comparée des radicaux-anions et radicaux-cations pour ouvrir sur les réactivités des composés hydroxylés, aminés, soufrés, aromatiques, cétones, quinones, halogénures, réaction catalysée par une faible quantité d'électrons. Un grand intérêt des réactions d'électrochimie organique réside dans la sélectivité des réactions mais les choix de solvant et d'électrolytes supports limitent les applications industrielles : le procédé Monsanto de synthèse électrochimique d'adiponitrile à partir d'acrylonitrile est aujourd'hui supplanté par d'autres méthodes de synthèse non électrochimiques.

Le deuxième jour, Fabien Miomandre présente les modes de fonctionnement des ultramicroélectrodes (UME) et de la microscopie électrochimique (SECM) : ces outils et techniques électrochimiques permettent à la fois d'étudier, de « voir », et de construire à l'échelle nano. Côté « étude », Fabien Miomandre présente en particulier les observations du régime de charge quantique autour de la dimension des nanoparticules d'or ainsi que les mécanismes de transferts dans les nanoparticules fonctionnalisées. Côté « voir », la voltamétrie cyclique et la chronoampérométrie permettent d'accéder aux échelles de temps de transfert électronique par « saut » (hopping) entre sites rédox, autorisant en particulier la différenciation entre une structure mésoporeuse et une structure amorphe. Côté « construire », citons la microstructuration contrôlée par utilisation de la SECM et l'utilisation de « lentille chimique » permettant une modification de surface localisée. L'exposé se termine sur la présentation de fabrication de nanocontacts métalliques par SECM à 3 et 4 électrodes. Les nombreux travaux cités dans tout l'exposé sont issus en particuliers des recherches récentes en France : ENS Paris (C. Amatore), CNRS Nancy (A. Walcarius), Paris VII (F. Kanoufi et J.-C. Lacroix), ENS Cachan (P. Audebert).

L'après-midi de cette deuxième journée ainsi que la matinée du lendemain sont dédiées aux séances de manipulations en demi-groupes : concernant les synthèses et caractérisations des polymères conjugués, encadrées par Fabien Miomandre, on pourra notamment consulter les articles référencés dans les poly de TP distribués lors du stage : *Synthèse et caractérisation électrochimique du PEDOT en milieu micellaire aqueux*, A. Lima, S. Sadki, BUP n° 830

(2001) p. 193, et *À la découverte de l'univers fabuleux de la polyaniline*, S. Picart, F. Miomandre, V. Launay, BUP n° 832 (2001) p. 581. L'observation de l'électrochromisme au fur et à mesure de la synthèse par voltampérométrie cyclique et lors de la caractérisation a été fort appréciée pour son aspect visuel.

Les manipulations proposées par Pierre Audebert sont l'occasion de discuter de la réalisation d'ultramicroélectrodes. La première manipulation réalisée par celui-ci sur une solution de ferrocène montre que l'étude électrochimique donne accès au coefficient de diffusion de cette espèce et à la surface de l'électrode ; la seconde manipulation, également réalisée par Pierre Audebert, sur une solution renfermant du diphénylanthracène met en évidence l'intérêt d'une UME par rapport à une électrode conventionnelle de carbone vitreux, en voltamétrie cyclique à haute vitesse de balayage (limitation de la chute ohmique).

Notons une présentation le jeudi matin, après la collation matinale, du schéma d'étude et des nouveautés en recrutement-diplômes de l'ENS Cachan avec la mise en place en septembre 2016 du « diplôme de l'ENS Paris Saclay » en 4 ans.

Côté recrutement en première année : 19 postes en 2016 sur concours CPGE (élèves normaliens) et une nouveauté qui consiste en un recrutement sur dossier ouvert aux étudiants titulaires d'un L2 ou équivalent, pour le statut d'étudiant normalien (modalités et dossier de candidature sur le site du département, rubrique admission ; à noter que cette admission à intégrer le département de Chimie en tant qu'étudiant Normalien et à préparer le Diplôme de l'ENS Paris Saclay ne confère pas le statut de fonctionnaire stagiaire et ne comprend pas de rémunération).

La matinée se poursuit avec l'inversion des séances de TP entre les deux demi-groupes.

L'après-midi permet de conclure le stage en présentant l'utilisation des recherches en électrochimie appliquées au stockage d'énergie et à la conversion photovoltaïque.

Sylvain Franger commence son exposé par la problématique du stockage de l'énergie vis-à-vis en particulier des productions intermittentes, le cahier des charges de ce stockage et l'intérêt d'optimiser les électrodes (matériaux, structure), tant vis-à-vis d'écoconception que d'optimisation énergétique et de géopolitique. L'exposé passionnant se poursuit par la description détaillée des cellules Li-ion et des perspectives (cellule Li-air, problématiques du remplacement de Li par Na, puces autonomes, des batteries « tout solide », filière hydrogène), avant de parler d'optimisation des supercondensateurs vis-à-vis de la taille des pores du matériau collecteur de charges ; les mécanismes expliquant l'augmentation importante de capacité dans les micropores (moins de 1 nm de diamètre) ne sont pas encore élucidés.

Daniel Lincot expose les problématiques de conversion photovoltaïque : la problématique de séparation électron-trou, l'historique des grandes évolutions dans le domaine, l'importance des filières « couches minces », et l'apport de l'électrochimie pour l'électrodépôt de matériaux dans le cadre de la réalisation complète de cellules photovoltaïques. Nous avons été très sensibles à la pédagogie autour du cas des électrodépôts de CdTe et de ZnO, où Daniel Lincot présente entre autre des courbes intensité-potentiel, des diagrammes potentiel-pH et des graphes de solubilité en fonction du pH, ainsi que le va-et-vient entre la préoccupation de recherche et la volonté d'optimisation de procédés pour des productions industrielles (exemple de la société Nexcis). L'exposé se termine notamment par la présentation des recherches en électrodépôt de ZnO nanoporeux.

Ces deux conférences qui ouvrent les perspectives sur les technologies actuelles et les innovations, furent particulièrement appréciées en guise de conclusion à ce stage d'électrochimie.

La table ronde de fin de stage est proposée autour d'une collation où les discussions sont plus informelles. Sur le retour direct vis-à-vis du stage, nous remercions Fabien Miomandre et Pierre Audebert d'avoir été très attentifs à nos attentes – notamment les liens entre courbes intensité-potentiel et les phénomènes de corrosion, points sur lesquels pour éviter les grandes généralités que nous enseignons, les réponses à nos préoccupations nécessitent, de l'avis d'expertise de Fabien Miomandre et Pierre Audebert, l'intervention de spécialistes de corrosion, loin des préoccupations des laboratoires d'enseignement et de recherche qui ont été citées tout au long de ce stage de trois jours.

Notons aussi pour les collègues l'existence d'un stage LIESSE « cinétique électrochimique et corrosion métallique » à l'ENSIC Nancy.

Fabien Miomandre et Pierre Audebert ont bien noté la demande des collègues et verront ce qui est possible dans le cadre de l'organisation d'une seconde session de ce stage d'électrochimie, stage qui fut l'occasion de partages et de discussions autour de l'électrochimie de pointe dans les laboratoires de recherche actuelle.

Nous remercions chaleureusement l'ENS de Cachan, toute l'équipe d'organisation du stage, les intervenants, et Jonathan Piard, pour la qualité de ce stage qui sera, selon Fabien Miomandre et Pierre Audebert, amené à être reconduit, peut-être pas nécessairement l'année prochaine, mais dans les années ultérieures.

Pour conclure, notons un petit clin d'œil de Fabien Miomandre concernant les possibilités des recherches en électrochimie : « il est normal que l'électrochimie ait un bon potentiel ».

Cyril Louault et Pierre-Franck Ravet