

MASTER DE CHIMIE DE PARIS CENTRE - M2S2

Proposition de stage 2020-2021

Internship Proposal 2020-2021

Parcours type(s) / Specialty(ies) :

X Chimie Analytique, Physique et Théorique / *Analytical, Physical and Theoretical Chemistry* :

Chimie Moléculaire / *Molecular Chemistry* :

Chimie et Sciences Du Vivant / *Chemistry and Life Sciences* :

X Chimie des Matériaux / *Materials Chemistry*:

X Ingénierie Chimique / *Chemical Engineering*:

Laboratoire d'accueil / Host Institution

Intitulés / *Name* : Laboratoire de Réactivité de Surface/Laboratoire Interfaces et Systèmes Electrochimiques

Adresse / *Address* : Sorbonne Université, Campus Pierre et Marie Curie, place Jussieu, Paris 5

Directeur / *Director (legal representative)* : Hélène Pernot/Hubert Perrot

Tél / *Tel* :

E-mail : helene.pernot@upmc.fr

Equipe d'accueil / Hosting Team :

Adresse / *Address* : Sorbonne Université Campus Pierre et Marie Curie, place Jussieu, Paris 5

Site Web / *Web site* :

Responsable du stage (encadrant) / *Direct Supervisor* : Claude Jolivalt/Alain Pailleret

Fonction / *Position* : enseignants-chercheurs

Tél / *Tel* : 01 44 27 60 13/01 44 27 41 69

E-mail : claude.jolivalt@upmc.fr/ alain.pailleret@upmc.fr

Période de stage / *Internship period* * : Février à Juin 2021

* min. 5 mois à partir du 18 janv 2021 / *min. 5 months not earlier than January, 18th 2021.*

Fin de stage au plus tard le 16/07/2021 ou le 30/09/2021 (dates de validation de diplôme). / *End of internship at the latest July 16, 2021 or Sept. 30, 2021 (dates of graduation).*

Développement d'une nouvelle génération de cathodes pour biopiles opérant par transfert électronique direct

Projet scientifique

Parmi les nouvelles sources d'énergie renouvelable et durable possibles, les piles à combustible, et plus particulièrement les biopiles qui permettent de convertir de l'énergie chimique en énergie électrique à l'aide de réactions bioélectrocatalytiques utilisant des enzymes ou des microorganismes, sont à l'étude depuis une quarantaine d'années, avec une nette accélération des recherches depuis 10 ans [1]. Depuis les premières expériences qui ont établi la faisabilité du concept jusqu'à aujourd'hui, la densité de courant de ces dispositifs a augmenté de quelques $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ à plus de $4 \text{ mA}/\text{cm}^2$ [2], une valeur suffisamment élevée pour permettre leur utilisation comme source d'énergie dans des appareils portables, voire implantables dans le corps humain, comme les pacemakers ou les pompes à insuline [3].

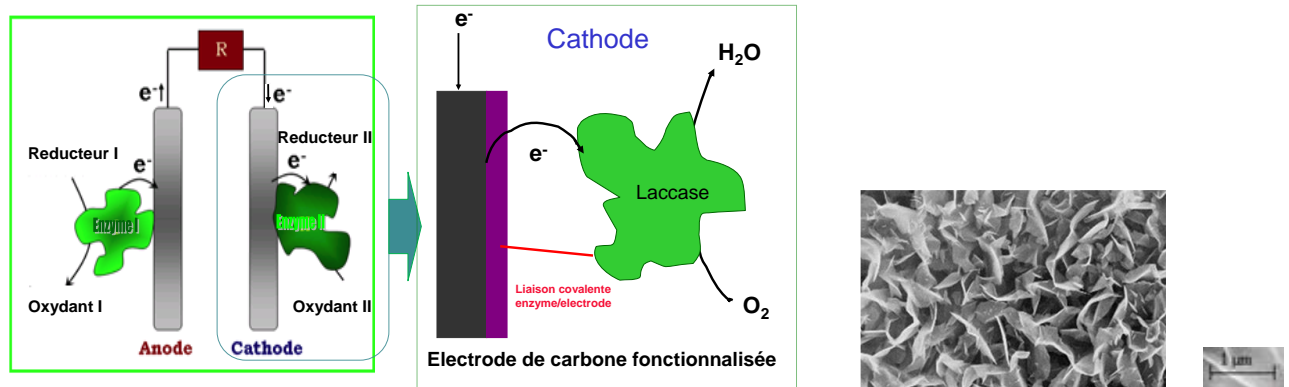


Schéma de principe d'une biopile, et image MEB d'une électrode de carbone nanostructurée

De nombreux défis restent toutefois posés pour proposer des dispositifs performants en termes de puissance, de coût et de biocompatibilité. Par exemple, les biopiles les plus puissantes réalisées à ce jour nécessitent la présence d'un médiateur redox, petite molécule électro-active qui sert de navette d'électrons entre la surface de l'électrode et les enzymes catalysant la réduction du dioxygène à la cathode ou l'oxydation du comburant, généralement du glucose, à l'anode. Outre le fait que ces composés sont toxiques, donc difficilement compatibles avec des dispositifs implantables, cette méthode pose un problème de principe difficile à résoudre : afin d'éviter leur relargage, ces composés doivent être immobilisés, ce qui limite leur mobilité et donc leur capacité à transporter les électrons.

L'objectif du projet « biopiles » développé dans nos laboratoires est donc de mettre en œuvre des dispositifs basés sur le transfert direct des électrons (DET) entre l'enzyme et l'électrode, sachant que la faisabilité de cette méthode a été établie et a contribué à la réalisation de la biopile la plus puissante à ce jour [2], bien qu'élaborée sans contrôle de l'orientation du biocatalyseur (enzyme) greffé à la surface de l'électrode. Or ce dernier point est essentiel, comme nous l'avons démontré en utilisant la même enzyme, une laccase, comme biocatalyseur de la réduction de dioxygène [4], car il conditionne l'efficacité du transfert des électrons entre la surface de l'électrode et le site actif de l'enzyme. Il est donc essentiel d'optimiser ce transfert électronique, ce que nous proposons de faire par deux méthodes dans ce projet : l'immobilisation contrôlée de l'enzyme par greffage covalent sur la surface et la nanostructuration de la surface des électrodes grâce au dépôt de « carbon nanowalls » sur graphite.

La méthodologie et les techniques envisagées sont les suivantes et elles s'ajoutent à la mesure du courant de réduction bioélectrocatalytique de O_2 à l'aide de techniques voltampéro- et chronoampérométriques :

- * La nanostructuration des électrodes ainsi que leur fonctionnalisation sera réalisée par des méthodes de modification de surface utilisant un plasma, PECVD et plasma atmosphérique par jet, respectivement. Les électrodes seront ensuite caractérisées par microscopie électronique à balayage, Raman et XPS.
- * Le contrôle de l'immobilisation sera réalisé par PM-IRRAS sur des surfaces modèles planes.
- * La modélisation du transfert électronique sera entreprise sur la base de mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).

Bibliographie

- [1] X. Xiao, ..., A. Liu, Chem. Rev., 2019, 119, 16, 9509-9558
- [2] B. Reuillard, ..., S. Cosnier, Phys. Chem. Chem. Phys., 2013, 15, 4892-4896
- [3] M. Southcott, ..., E. Katz, Phys. Chem. Chem. Phys., 2013, 15(17), 6278-6283
- [4] A. Blout, ..., A. Pailleret, C. Jolival, Electrochim. Acta, 2018, 277, 255-267