

**MASTER DE CHIMIE DE PARIS CENTRE - M2S2**  
**Proposition de stage 2023-2024**

**Parcours type(s) / Specialty(ies) :**

- Chimie Analytique, Physique et Théorique / *Analytical, Physical and Theoretical Chemistry* :  
 Chimie Moléculaire / *Molecular Chemistry* :  
 Chimie et Sciences Du Vivant / *Chemistry and Life Sciences* :  
 Chimie des Matériaux / *Materials Chemistry*:  
 Ingénierie Chimique / *Chemical Engineering*:

**Laboratoire d'accueil / Host Institution**

Intitulés / *Name* : Laboratoire de Réactivité de Surface (LRS)/Laboratoire des Sciences et Procédés des Matériaux (LSPM)

Adresse / *Address* :

Sorbonne Université, Campus Pierre et Marie Curie, place Jussieu, Paris 5

Université Sorbonne Paris-Nord, Institut Galilée, Avenue Jean-Baptiste Clément, 93 Villetaneuse

Directeur / *Director (legal representative)* : Hélène Pernot/Dominique Vrel

E-mail : [helene.pernot@upmc.fr](mailto:helene.pernot@upmc.fr)/[dominique.vrel@lspm.cnrs.fr](mailto:dominique.vrel@lspm.cnrs.fr)

**Equipe d'accueil / Hosting Team :**

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

Site Web / *Web site* : : <https://lrs.sorbonne-universite.fr/>

Responsable du stage (encadrant) / *Direct Supervisor* : Claude Jolivalt et Michael Redolfi

Fonction / *Position* : enseignants-chercheurs

Tél / *Tel* : 01 44 27 60 13/01 49 40 34 39

E-mail : [claude.jolivalt@upmc.fr](mailto:claude.jolivalt@upmc.fr)

[michael.redolfi@lspm.cnrs.fr](mailto:michael.redolfi@lspm.cnrs.fr)

Période de stage / *Internship period* \* : Février à mi-juillet 2024 / 5-6 mois

**Développement d'une nouvelle génération de cathodes pour biopiles fonctionnalisées par implantation d'ions**

**Description du projet**

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 bio-électrocatalytiques 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].

**min. 5 mois maximum 6 mois à partir du 29 janv 2024 / min. 5 months and max. 6 months not earlier than January, 29th 2024.**

**Fin des conventions de stage au plus tard le 12/07/2024 ou le 17/09/2024 et le 15 novembre. End of internship at the latest July 12, 2024 or September. 17, 2024 and 15 November, 2024.**

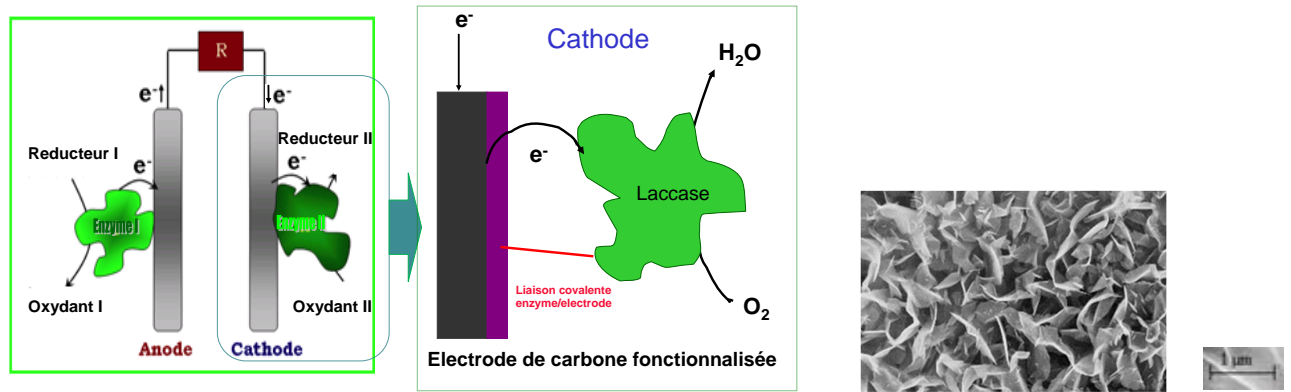
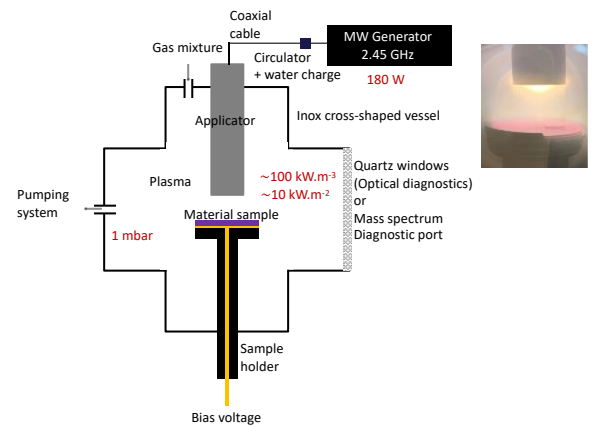


Schéma de principe d'une biopile, et image MEB d'une électrode de carbone nanostructurée

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. Or ces composés sont toxiques, donc difficilement compatibles avec des dispositifs implantables et doivent être immobilisés, ce qui limite leur mobilité et donc leur capacité à transporter les électrons.

L'objectif de ce projet est d'optimiser des dispositifs basés sur le transfert direct des électrons (DET) entre l'enzyme et l'électrode, sachant que la faisabilité de cette méthode a d'ores et déjà été établie et que des courants d'oxydation de l'ordre du millivolt, donc très compétitifs, ont été obtenus en utilisant une électrode de carbone nanostructurée (voir figure ci-dessus), en collaboration avec l'Institut de Technologie de Tokyo. Afin d'optimiser l'efficacité du transfert des électrons entre la surface de l'électrode et le site actif du biocatalyseur, une enzyme appelée laccase, celle-ci doit être immobilisée à la surface de l'électrode préalablement fonctionnalisée. La méthode innovante proposée dans ce projet consiste à utiliser l'implantation d'ions, un procédé plasma qui permet de créer en surface des fonctions réactives dont le rôle est à la fois de rendre le carbone hydrophile, et de permettre une immobilisation covalente de l'enzyme.

Cette fonctionnalisation sera effectuée à l'aide d'un système de décharge micro-ondes haute fréquence ( $f = 2,45 \text{ GHz}$ ) déjà utilisé pour d'autres applications [3-5]. Le réacteur (voir figure) est constitué d'une cuve en acier inoxydable en forme de croix d'un volume de 5 L. Il possède 6 ouvertures qui ont des usages multiples : système de pompage, porte-substrat polarisé, applicateur micro-ondes et diagnostics plasma. La puissance micro-ondes fournie est de 180 W avec une plage de pression de  $10^{-3}$  à 1 mbar, paramètres clés du procédé permettant de faire varier la densité des espèces actives. La nature des espèces actives (neutres, ions, radicaux) dépendra du gaz injecté dans le réacteur (oxygène, azote, hydrogène, etc.). Un porte-substrat, sur lequel se situe l'électrode à fonctionnaliser, peut être polarisé jusqu'à une tension de -1000 V afin de faire varier l'énergie des ions par leur accélération. Ce dernier paramètre détermine la profondeur d'implantation des ions dans la surface de l'électrode. Les diagnostics optiques et la spectrométrie de masse permettront de détecter et qualifier les espèces neutres et ionisées dans le plasma permettant de donner des informations sur les mécanismes réactionnels des différents traitements effectués à la surface du matériau.



## Techniques et méthodes

La méthodologie et les techniques envisagées sont les suivantes :

- \* Implantation Ionique par Plasma : Réacteur micro-ondes avec polarisation de l'électrode à fonctionnaliser.
- \* Après fonctionnalisation, les surfaces de carbone seront analysées par XPS, mesure d'angle de contact et spectroscopie Raman
- \* Le courant de réduction bioélectrocatalytique de  $\text{O}_2$  sera mesuré à l'aide de techniques voltampéro- et chronoampérométriques

### Conditions matérielles du stage

Ce stage interdisciplinaire se déroulera dans un premier temps au LSPM à Villeteuse, puis lorsque le procédé d'implantation d'ions aura été validé, au LRS afin de réaliser l'étape d'immobilisation de l'aldéhyde et de tester les électrodes ainsi préparées.

### Candidature

Il est demandé au(à la) candidat(e) intéressé(e) de contacter Claude Jolival et Michael Redolfi par courriel, en joignant un CV, et ce avant le 10 décembre 2023.

### Références

- [1] X. Xiao, ..., A. Liu, Chem. Rev., 2019, 119, 16, 9509-9558
- [2] A. Blout, ..., C. Jolival, **Applied Surface Science** (2021), 547, 149112, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.149112>
- [3] M.-C. Dragassi, S. Haj-Khlifa, N. Menguy, M. Redolfi and S. Ammar. 2023. Int. J. Hydrog. Energy. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2023.09.135
- [4] L. Colina Delacqua, K. Ouaras, M. Redolfi, J.-M. Orlac'H, F. Silva, X. Bonnin, K. Hassouni, G. Lombardi. 2023. Contrib. Plasma Phys. DOI: 10.1002/ctpp.202300045
- [5] S. Haj-Khlifa, S. Nowak, P. Beaunier, C. Stancu, P. De Rango, M. Redolfi, S. Ammar-Merah. 2020. Nanomat. 10. 136. DOI: 10.3390/nano10010136