

CHIMIE NOUVELLE

LA REVUE DE CONTACT DE LA **SOCIÉTÉ ROYALE DE CHIMIE**

36^{ème} année - janvier 2018



Electrochimie et stockage de l'énergie

- Organic Batteries - the route towards sustainable electrical energy storage technologies** 1
A. E. LAKRAYCHI and A. VLAD

Catalyse

- Réactivité de surface d'un alliage Au-Ag au cours de l'hydrogénation catalytique du N₂O : une étude par techniques d'émission de champ** 10
L. JACOBS, C. BARROO, N. GILIS, S. V. LAMBEETS, E. GENTY, et T. VISART de BOCARME

Chimie et développement durable

- Repositionnement des sciences chimiques en vue de créer un avenir durable** 21
A. KRIEF, H. HOPF, G. MEHTA and S. A. MATLIN

Chimie et Toxicologie

- Les substances chimiques : comment identifier leurs dangers potentiels et gérer les risques associés à leur exposition** 32
J. de GERLACHE

Rubrique de la SRC

- 2018 SRC Scientific Day** 42

Directeurs de rédaction

Bernard Mahieu
UCL, Ecole de Chimie
Place Pasteur, 1
Boite L4.01.07
1348 Louvain-la-Neuve
bernard.mahieu@uclouvain.be

Benoît Champagne
UNamur,
Département de Chimie
Rue de Bruxelles, 61
5000 Namur
benoit.champagne@unamur.be

Comité de rédaction

Kristin Bartik, ULB
Gwilherm Evano, ULB
Philippe Dubois, UMONS
Sophie Laurent, UMONS
Bernard Joris, ULG
Raphaël Robiette, UCL
Damien Debecker, UCL
Johan Wouters, UNamur
André Colas, Dow Corning

Infographisme:

Emmanuel Bonaffini
emmanuel@norproduction.eu

Secrétariat

Violaine SIZAIRE
ULB
avenue Franklin Roosevelt 50, CP 160/07 1050 Bruxelles
Tel : +32 2 650 52 08 Fax : +32 2 650 51 84 - email : src@ulb.ac.be
Fortis : 210-0420804-70 Dexia : 088-0169820-65

Comité directeur

Conseil de gestion

Président	B. Champagne, UNamur,	benoit.champagne@unamur.be
Vice-président	L. Provins, UCB,	laurent.provins@ucb.com
Président sortant	T. Randoux, Certech,	Thierry.Randoux@certech.be
Secrétaire générale	C. Buess, ULB,	cbuess@ulb.ac.be
Trésorier	P. Laurent, ULB	pl Laurent@ulb.ac.be
Délégué relations extérieures	P. Baekelmans, Solvay	paul.baekelmans@solvay.com
Délégué communication	A. Colas, Dow Corning	colas.andre@outlook.com

Divisions

Chimie Médicinale	L. Provins, UCB	laurent.provins@ucb.com
Jeunes Chimistes	S. van den Wildenberg, ULG	svdwildenberg@ulg.ac.be
Histoire et Enseignement de la Chimie	B. Van Tiggelen	vantiggelen@memosciences.be
Délégué Essenscia Wallonie	C. Moucheron, ULB	cmouche@ulb.ac.be
	T. Randoux, Certech,	Thierry.Randoux@certech.be

Sections locales

Bruxelles	A. De Wit, ULB	adewit@ulb.ac.be
Louvain-la-Neuve	R. Robiette, UCL	raphael.robiette@uclouvain.be
Mons	P. Gerbaux, UMONS,	Pascal.GERBAUX@umons.ac.be
Liège	A. S. Duwez, ULG	asduwez@ulg.ac.be
Namur	S. Vincent, UNamur	stephane.vincent@unamur.be

Membres protecteurs de la SRC

ALLNEX
CERTECH
DOW CORNING
EXXONMOBIL CHEMICAL
ESSENSCIA
LHOIST
SOLVAY
TOTAL PETROCHEMICALS RESEARCH FELUY
UCB

Parution : trimestrielle

Avec le soutien du Fonds National de la Recherche Scientifique. Les articles paraissant dans Chimie nouvelle sont repris dans CHEMICAL ABSTRACTS

Editeur responsable : Jean-Claude Braekman,
ULB, CP 160/07,
avenue Roosevelt 50, 1050 Bruxelles

Les articles sont publiés sous la responsabilité de leur(s) auteur(s).
Les annonces publicitaires sont établies sous la responsabilité des firmes.

« CHIMIE NOUVELLE » est un titre déposé

ISBN 0771-730X

Alae Eddine LAKRAYCHI and Alexandru VLAD

Institut de la Matière Condensée et des Nanosciences (IMCN),
Université catholique de Louvain, Place L. Pasteur 1,
1348 Louvain-la-Neuve, Belgium

Organic Batteries - the route towards sustainable electrical energy storage technologies

Abstract

Transition metal compounds have been long dominating the field of rechargeable batteries. The recent times however led to an explosion of portable electric powered applications requiring portability of the energy sources. Portable electronics, Internet-of-Things, Electric vehicles are only few of the major domains to be cited here. But this aggressive demand has also led to a sustainability dilemma: green energy management should proceed through green processes as well. It has therefore become crucial the consideration of the material abundance, efficiency of synthesis and recycling processes, life-cycle analysis and scalability. Within this context, all-organic batteries are emerging as probably one of the most promising approaches to render the electrochemical energy storage (EES) technology green and sustainable. But there are also many fundamental challenges to overcome in this direction before claiming technological relevance. In this article we discuss the feasibility, the challenges and the potential technological impact of the all-organic batteries.

Keywords

electrochemistry; organic battery; alkali metal battery; solid-state chemistry

1. Introduction

Global warming, fossil fuel availability and energy management have become popular yet highly debated topics of our modern society [1]. Whereas the sustainable energy production has already a significant role to play in the energy production landscape, storage technologies lag behind. This is particularly true for the electrical energy production and storage. Wind and hydropower turbines, photovoltaic panels, biomass conversion and geothermal power plants continuously increase their share in the (direct) electrical energy production [2]. Further exponential trend is to be expected here as the impact of fossil fuel consumption is being largely recognized as the main cause for climate change. Yet, competitive electrical energy storage solutions are scarce; and while Tesla's "Power Plant" initiative demonstrates that this can become our reality, worldwide implementation remains difficult given several bottlenecks to overcome, in particular when it comes to versatile and multi-scale electrical energy storage solutions.

Electrochemical energy storage systems (EESS) (e.g. batteries and supercapacitors being the most representative here, with the Lithium-ion technology monopolizing by far this field) have thus become essential elements towards a sustainable energy management economy. The ever-increasing demand for transportation and

consumer electronics mobility further adds to the strategic importance of EESS. The lithium-ion battery (LIB) rush is about to entirely reshape our economy!

The main challenges to overcome for EESS to really enable this revolution can be resumed to three words - Cost, Abundance and Reliability (CAR) [3]. Making a battery at lowest costs, based on abundant elements and resources and with a long cycle life has become the challenging dream of any battery scientist and engineer. Low costs should be associated to any aspect related to battery life cycle - raw materials, production, assembly, use and end-of-life disposable (here, ideally, through efficient recycling). Closely related to raw materials costs, abundance is also an important element. Since the stored energy (or the stored charge) scales linearly with the mass of the active battery materials, massive production of batteries will inevitably require enormous amounts of raw materials (e.g. lithium, cobalt, nickel following current technology) so that developing chemistries based on scarce elements is not justified. Finally, a long and safe cycle life (ideally, more than 25 years of unfaultry operation or equivalent of 10.000 re-charges) is highly sought.

The currently used battery technologies seem to be out of the energy storage strategic intent. The oldest rechargeable battery is still used nowadays: the lead-acid (Pb-acid) battery invented in 1859 by G. Planté, offering an energy density of 25-40 W.h.kg⁻¹ with an output voltage of 2.0 V and a life of 200-300 re-charge cycles [4]. Higher energy densities and longer cycle life were attained with Ni-Cd or NiMH (Nickel-Metal Hydride) rechargeable batteries (40-80 W.h.kg⁻¹ at a nominal voltage of 1.2 V and up to 1500 re-charges), a technology that entered the market in 1989 [5]. The so used LIB, commercialized for the first time by Sony Corp in 1991, combines the low lithium intercalation potential of the negative graphite electrodes with the high potential LiCoO₂ positive electrode, delivering a voltage above 4.2 V along with high energy density ranging from 100 to 150 W.h.kg⁻¹ and longer cycle life of 500-2500 re-charges [6].

With these numbers, it is not surprising that LIB has become the dominating EES technology. But why do we need better batteries? The answer here lies in comparison with other energy storage and delivery technologies. For instance, gasoline can deliver 10 times more energy per unit mass than the currently most performing LIB. Costs are also largely different and set some limitations with, for example, Pb-acid batteries still being cheaper to use for most of the vehicle currently (along with factors like the temperature of operation).

Still, independently of the technology to be used, current LIB electrode materials still largely rely on (transition) metal chemistries. These not only require extensive mining, energy consuming metallurgical and ceramic processes but also pose problems at the end of life - if not properly recycled (that may be again based on energy consuming processes) may pose environmental problems. Ultimately, this could also led to partial or total depletion of these elements. A new shift may soon be needed, and this time, directed towards greened and more sustainable EES!

2. Towards a Sustainable Electrochemical Energy Storage

When looking at the composition of current LIBs, a clear mismatch exists between the elements that can be naturally recycled (in other words, are part of biomass) and the main contained in LIBs. Referring the use of *3d* metals in LIBs, *Co*, *Ni*, *Cu*, *Cr* or *V* might not be the best and long term choice and switching to *Mn* and *Fe* might be more sustainable (being constituents of biomass and thus naturally recycled). *Li* has been also pointed as an element with limited natural abundance and switching to *Na*, *Mg* or *Ca*-based chemistries should eliminate this issue. However, inorganic materials synthetic and recycling approaches still remain energy consuming due to high processing temperatures required so that alternatives may be needed soon.

Thus, to truly promote low emission electrochemical energy storage systems, a possible alternative would be in partially

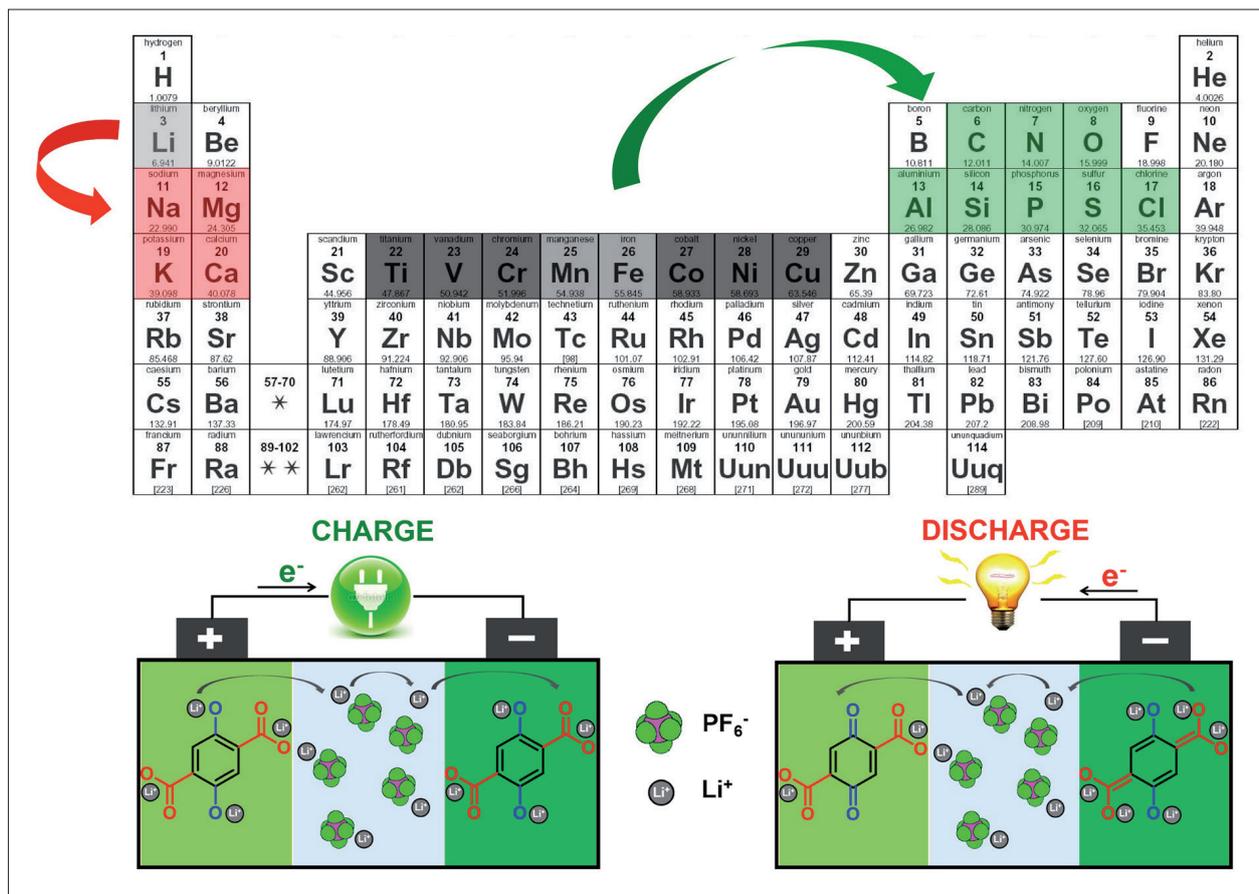


Figure 1. Moving away from traditional battery chemistries. Adapted from reference 3

moving away from inorganic-based to all-organic-based electroactive electrode materials. Indeed, organic materials are based on naturally abundant elements (e.g. *C, H, O, N, S*) coupled with the real possibility of being generated from renewable resources (biomass) [7]. In addition, organic materials are typical fuels that can be easily burned by simple thermal combustion at medium temperatures making readily possible the recyclability of constituent elements *via* CO₂ valorisation [8]. All of these advantages offer new possibilities for low cost, greener and sustainable energy storage devices (Figure 1).

Unlike most of the inorganic materials, organic electrode materials are also much easily compatible with chemistries beyond lithium including sodium, potassium, magnesium, aluminum and zinc [3]. Additionally, the application of organics can be in dissolved (redox flow batteries) or solid-state, in aqueous or non-aqueous electrolytes, which

makes them more versatile for a broad type of electrochemical storage devices. More importantly, the richness of organic chemistry provides great opportunities for elaborating innovative electrode materials based on material design and molecular engineering, this allowing to get tailored structures for: i) tuning the redox potential (cathode or anode), ii) tuning the theoretical capacity (reversible multi-electrons reaction) and iii) being used as bulk (small molecules) or flexible electrodes (polymers) [9].

3. Batteries from Biomass ?

Environmentally speaking, the richness of organic chemistry allows us to design green battery materials from renewable starting compounds through low environmental footprint processes. Figure 2 highlights some examples of potential organic battery materials that can be generated from bio-sources *via*

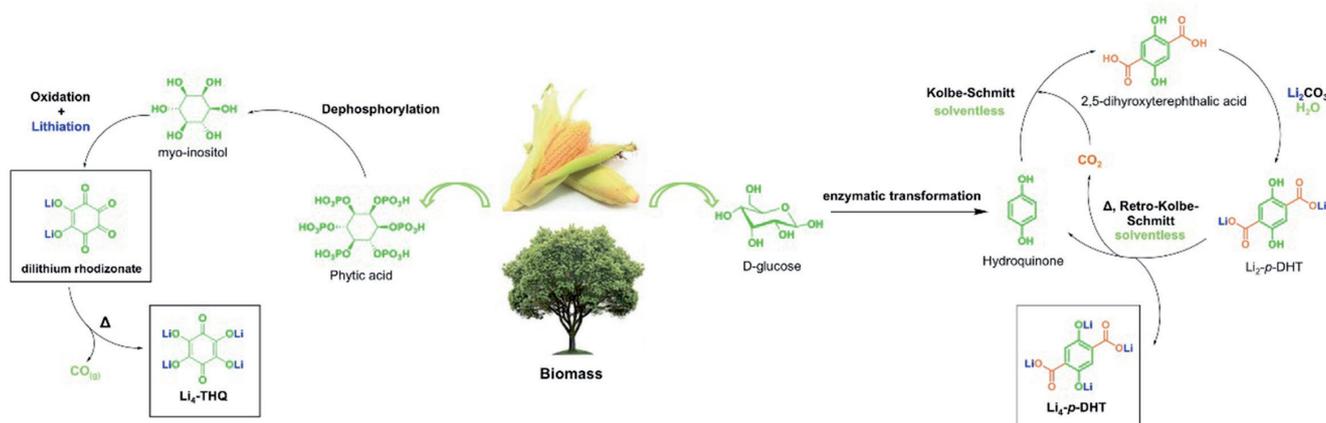


Figure 2. Examples of bio-sourced synthesis of organic battery materials

eco-friendly synthetic processes. The dilithium rhodizonate may be obtained from the natural compound myo-inositol that can be found in the majority of plants in the form of phytic acid. Note that dilithium rhodizonate is a competitive electrode material that can provide high specific and volumetric energy densities, of 1100 W.h.kg^{-1} and 2400 W.h.L^{-1} respectively [10]. Furthermore, the tetralithium salt of tetrahydroxybenzoquinone (denoted $\text{Li}_4\text{-THQ}$) may be derived from dilithium rhodizonate through thermal disproportionation in solvent free conditions and absence of any strong base, which can improve the E-factor of the process (relation between the amount of waste and product for a given process) [11].

The tetralithium salt of dihydroxyterephthalate ($\text{Li}_4\text{-}p\text{-DHT}$), another potential organic battery material, can be also obtained from natural products through synthetic process free of harmful solvents and in agreement with some principles of green chemistry. Typically D-glucose may be transformed to hydroquinone via enzymatic transformation followed with Kolbe-Schmitt reaction implying chemical sequestration of CO_2 [12]. Note that $\text{Li}_4\text{-}p\text{-DHT}$ can be used as Li-reservoir cathode material necessary for LIBs.

Inspired by cellular energy respiration and storage, several redox active biomolecules derived from biomass could be used as electrode

materials for energy storage. Emodin (6-methyl-1,3,8-trihydroxyanthraquinone), extracted from *Polygonum cuspidatum*, and humic acid, produced by biodegradation of dead plants, are examples for this category [13]. Overall, these examples show that bio-sourcing for organic battery materials is feasible and upon further optimization could become of practical importance.

4. Basic Principles of Organic Batteries

It should be pointed at this stage that organic batteries is not a new concept, and the origin can be traced back to 1969 when the first application of dichloroisocyanuric acid as electroactive material was proposed by William *et al.* [14]. Whereas the field remained dormant for a longer time, the recent decade has shown revived interest in this technology, with a plethora of organic electrode materials and architectures been reported so far. Here, we will focus and highlight only few efficient examples amongst (in Figures 3 and 4).

The choice of an electrode material for a rechargeable battery, whether for cathode or anode, is principally based on the reversibility of the electrochemical (redox) reaction of the active material. For organic molecules, the redox chemistry is based on the change of the state of charge of the molecule, which offers access to three different redox mechanisms according to

the proposed classification of Hünig (Figure 3) [15]. Firstly, *n*-type systems are characteristic of the organic molecules evolving from a neutral state to a negatively charged one accompanied by cation uptake. Quinones are the most studied examples of this type.

Oppositely, *p*-type systems is considered if the molecule is evolving from a neutral to a positively charged state, accompanied by anion uptake. Conjugated amines and conducting polymers are typical examples here. Finally, bipolar-type systems combine both types of mechanisms. The same organic molecule or eventually, the same redox center, can evolve from neutral state to a positively one and acts as *p*-type system or to a negative one and acts as *n*-type system. Nitroxide radicals are the most typical here but they are usually used as *p*-type system owing to their high redox potential (> 3.5 V vs. Li^+/Li) and better stability than the *n*-type redox.

Similarly to the inorganic counterparts, there is much more focus and work on organic positive electrode materials rather than on negative materials. We found materials derived from the three types of redox mechanisms presented above. Typically, the *p*-type materials exhibit high redox potentials (> 3.0 V vs. Li^+/Li) but with low capacities due to the high molecular weight of both electroactive molecule and

inserted anion. As an example, dilithium salt of 2,5-(dianilino)terephthalate (denoted $\text{Li}_2\text{-DAnT}$) has been recently reported by Poizot *et al.* as *p*-type cathode material displaying a redox potential of 3.1 V vs. Li^+/Li with an excellent reversibility for many anion chemistries, but with specific capacities not exceeding 80 mA.h.g^{-1} [16]. Poly (2,2,6,6-tetramethylpiperdinyloxy-4-yl methacrylate) (PTMA) as bipolar-type cathode material presents an excellent cycling stability (1000 re-charged) with a specific capacity of 111 mA.h.g^{-1} and a redox potential of 3.5 V vs. Li^+/Li [17]. This molecule led to a new concept proposed by Neshide, named “Organic Radical Batteries” [17] which has been commercialized by NEC on 2005 [18].

The most studied organic cathode materials are however *n*-type systems, with the carbonyl-based chemistries being by far the most focused due to their potential to achieve simultaneously high energy and high power densities and as well as extended cycling stability [19].

Carbonyls or quinones can be also prepared and used in batteries either in the oxidized or in the reduced state. The latter one, being lithium containing, is of high relevance for LIBs as it can allow the use of non-lithiated anode, an aspect that is practical and low cost to implement (Figure 1). Yet, the developments in this direction are scarce. For example, the di-lithium (2,3-dilithium-

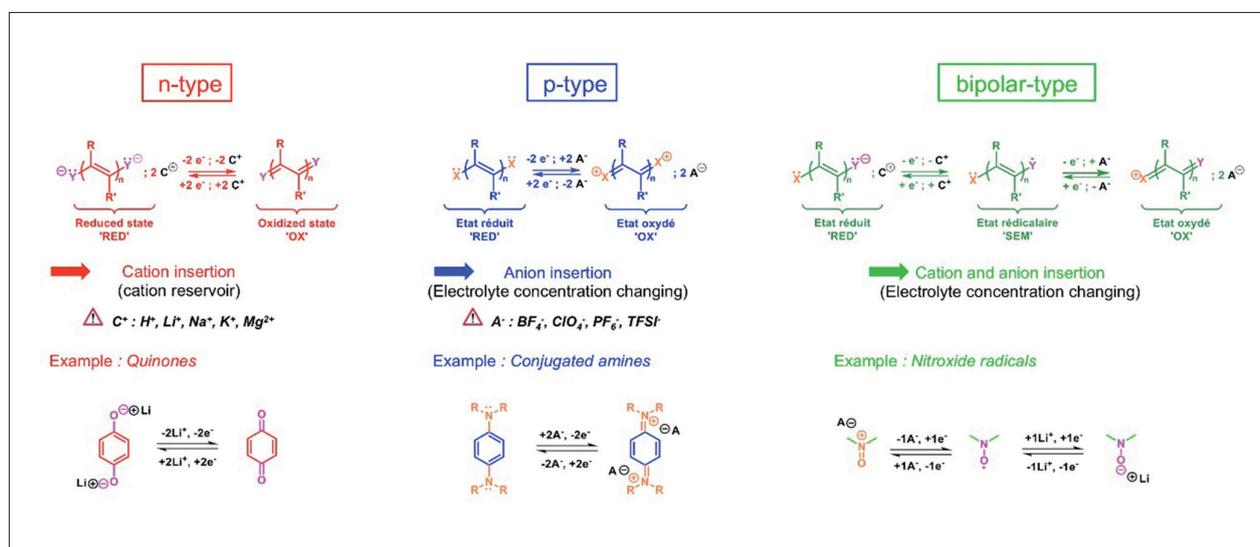


Figure 3. The possible redox mechanisms for organic battery materials. Adapted from reference 13

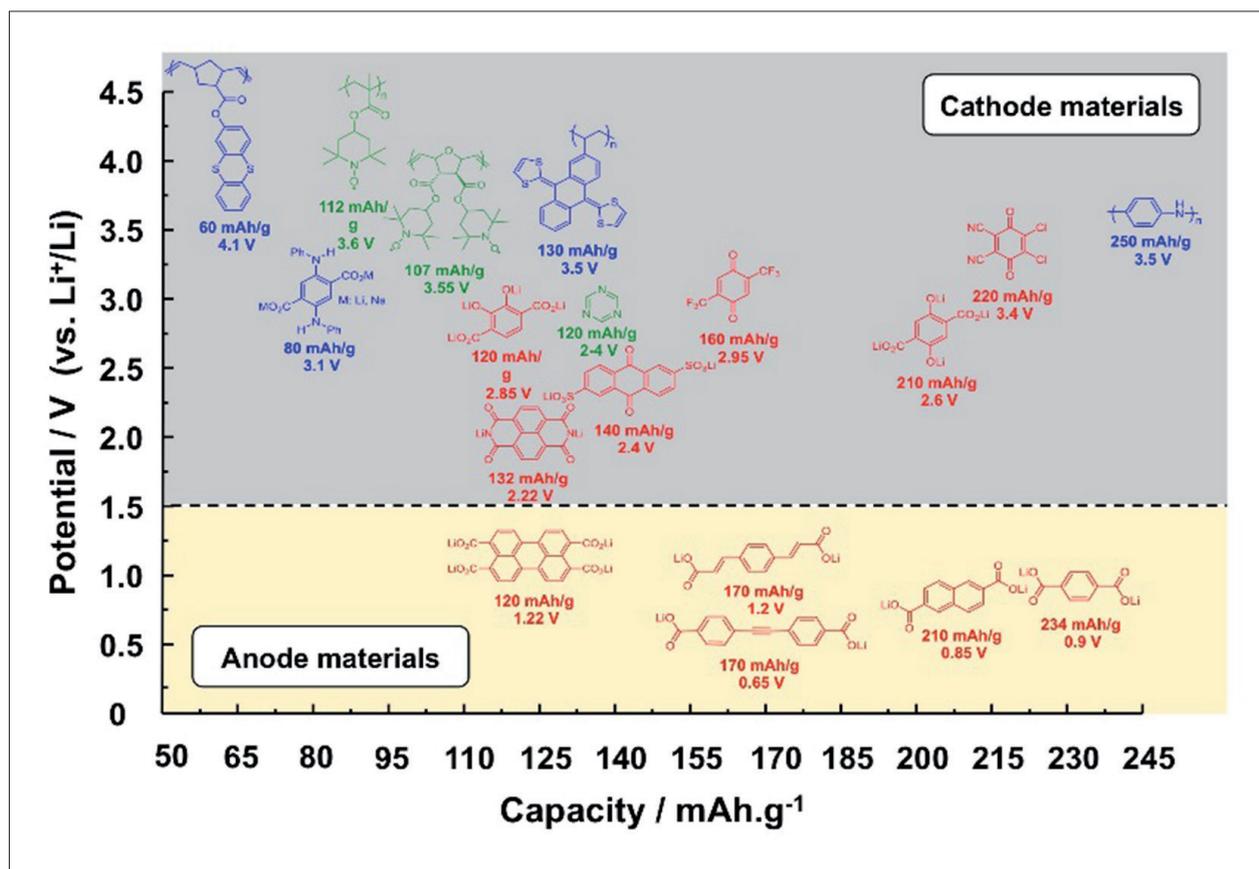


Figure 4. Classification of most studied organic battery materials by their redox potential and gravimetric capacity

oxy)-terephthalate (denoted Li₄-*o*-DHT) has been proposed as a good candidate, delivering a specific capacity of 120 mA.h.g⁻¹ at a redox potential of 2.85 V vs. Li⁺/Li [15]. Nevertheless, its potential is still low to compete with inorganic materials but most importantly, the lithiated compound is not stable in ambient atmosphere, that would require costly manipulation in a protected environment.

Developing lithium containing, air-stable, organic redox material has become a major challenge in the field.

Contrary to rather numerous examples of positive electrode materials, there are only conjugated dicarboxylate-based systems that display a low enough redox potential to be used as anode materials. M. Armand *et al.* have presented for the first time the dilithium terephthalate as anode material for lithium batteries [20]. This molecule exhibits a theoretical capacity equal to the one of graphite carbon (300 mA.h.g⁻¹) at a

however higher redox potential of 0.9 V vs. Li⁺/Li (whereas it is 0.1 V for graphite). Following this pioneering work, other carboxylate derivatives have been reported with different molecular designs allowing the tuning of the potential [21] and the enhancement of lithium conduction inside the crystal structure [22]. Yet, the operational redox potential of these is still above 0.5 V, an aspect that will penalize the full cell voltage for an all-organic battery.

5. Next Generation Organic (Hybrid) Batteries

So what should we expect next? Despite the exciting opportunities and promises, the current organic battery materials and technologies are still far from being ready to challenge the inorganic based LIBs. At best, an all-organic LIB will deliver a voltage of 2 V whereas inorganic systems operate already above 4 V. Gravimetric capacities may be comparable yet the volumetric energy metrics remain poorly competitive. And

as already mentioned, the air stability of lithium containing organic compounds remains a major challenge, with only little examples known to date [23].

Yet the potential of organic batteries is still to be uncovered and there is great scientific and technological potential behind. Organic chemistry is versatile and can offer access to different chemical functionalities so that the capacity, voltage, solubility and the reaction kinetics could be tuned at will. Recycling routes may be also more efficient, since the organic materials could be derived from biomass and combusted at medium temperatures. Finally, organic battery materials are less sensitive to the cation metal chemistry so that it can easily allow switching from *Li*-ion technology towards *Na*, *Mg* and *Ca* based batteries.

Several classes of organic battery materials are worth to be further studied, each of these bringing advantages but also having limitations (Figure 5). We have identified most promising and we discuss them shortly in the following.

Molecular crystals - probably the most straightforward concept consisting in using small organic molecules. Low costs and simplicity are clear advantages here. Low molar mass is beneficial as the charge storage capacity scales inversely with the mass so that smaller is the molecule, more gravimetric capacity it can store^a. Dilithium rhodizonate is one typical example, with a capacity of 589 mA.h.g⁻¹ being possible to attain for a full 4-electrons / 4-lithium redox. Unfortunately, these excellent performances come along with also major challenges. Molecular solids typically have weak intermolecular interactions, these leading to elevated solubility in organic battery electrolytes or crystal structure instability during redox and lithium (or other cation) (de

insertion). The solubility can be tackled by the introduction of ionic groups that increase the polarity of the molecule yet, at the detriment of the capacity. Going at nano-scale could enhance solid crystal stability yet the high surface area can give rise to enhanced parasitic reactions.

Polymers and macromolecules is an approach broadly used in the organic battery community and is based on the polymerization of small organic redox units (soluble molecules) or grafting them on a polymeric backbone [24]. This strategy allows the improvement of the cycling stability by drastically curbing the solubility (to be mentioned however that many so made polymers still remain soluble). Yet, probably the main advantage brought here is that it can allow for intrinsic electrical conductivity if a conjugated (or electron conducting) backbone is used [25]. Polymer based batteries allow also to go a step further by paving the way towards flexible batteries. Nevertheless, the polymerization increases the synthesis complexity as well as the molecular weight leading thus to lower specific capacities.

Supramolecular assemblies is a relatively new concept proposed with few examples studied so far. Stoddart *et al.* were amongst the first to build a redox active supramolecular architecture [26]. The proposed system is original and attractive in that it allows the enhancement of both electronic and ionic conductivities through electron-sharing and nanoporosity respectively. The solubility as well as the synthetic complexity may still be of concern here.

Covalent / Metal Organic Frameworks (COFs and MOFs) are considered very attractive and promising directions to be explored. The ionic conductivity (cation, anion, solvent molecules diffusion) is supported by the large open

^a The energy stored (*E* - W.h.kg⁻¹) in a battery is proportional to $E = V \times C$, where *V* = voltage (V); *C* = charge storage capacity (mA.h.g⁻¹); the capacity could be calculated according to the following formula:

$$C \text{ (mA.h.g}^{-1}\text{)} = \frac{n \times F \text{ (C.mol}^{-1}\text{)}}{M \text{ (g.mol}^{-1}\text{)}} = \frac{n \times 96\,485 \text{ (A.s)}}{M \text{ (g)}} = \frac{n \times 26\,801}{M} \text{ (mA.h.g}^{-1}\text{)}$$

Where *n* - N° of exchanged electrons; *F* - Faraday constant (96 485 A.s.mol⁻¹); *M* - molar mass (g.mol⁻¹).

channels available in these materials. Solubility and thus the cycling stability are enhanced given the “polymer”-like nature [27]. The synthesis of COF materials requires at least two different conformers, and so far with only one of these conformers was selected with electroactive properties, leading to low specific capacities. This can be improved by using only electroactive conformers [28] or introducing transition metals (e.g. MOFs) to enable multi-electron redox [29]. Furthermore, the concepts of surface and bulk loose significance in C/MOFs. So does the meaning of battery-like (bulk, faradaic) and capacitive (surface, coulombic) charge storage.

Exploring both concepts within one single material & technology is bound to provide a major advance in the field with some advances already achieved with electron conducting MOFs [30].

The organic battery field is still in its early stages and there is large room for improvements in terms of gravimetric capacity, redox potential, cycling as well as air stability. And if the perfect chemistry is found here, the synthesis method

should then be optimized to achieve this in only a few steps (less than 3 ideally to limit the costs) and proceed through sustainable processes (solvent free, abundant catalysts and co-reactants). Fundamental processes underlying the electrochemical processes in solid phase in organic battery compounds are also poorly explored and will require further work. Solvent co-intercalation, surface passivation, side-reactions as well as possible inter- or intra-molecular reactions will need to be carefully considered for future developments. The obstacles seem to be multiple, but not surmountable, and only by solving them the organic batteries will be able to claim supremacy. All in all, the future of electrochemical energy storage looks organic!

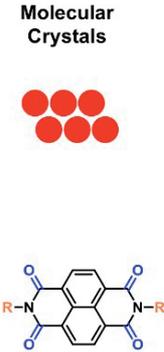
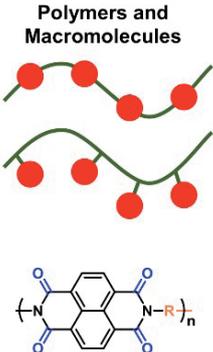
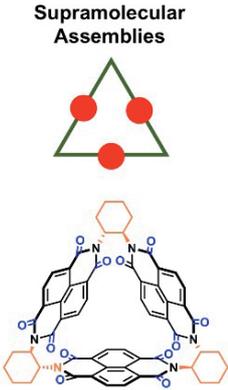
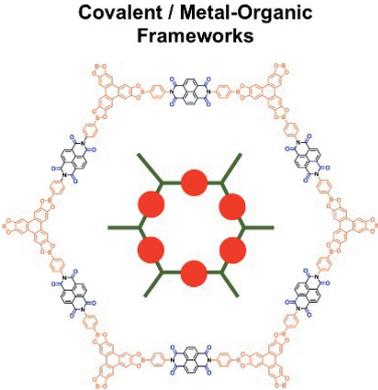
Molecular Crystals	Polymers and Macromolecules	Supramolecular Assemblies	Covalent / Metal-Organic Frameworks
			
Advantages <ul style="list-style-type: none"> • Specific capacity • Low cost / Simplicity 	<ul style="list-style-type: none"> • Solubility control • Electrical conductivity enhancement 	<ul style="list-style-type: none"> • Biomimetic functionalities • Nanoporosity • Charge and mass transport 	<ul style="list-style-type: none"> • Hybrid faradic-coulombic charge storage; mixed <i>n</i>-/<i>p</i>-type redox • Open framework, pore functionality
Drawbacks <ul style="list-style-type: none"> • Solubility • Low electrical conductivity 	<ul style="list-style-type: none"> • Increase the molecular weight • Process complexity 	<ul style="list-style-type: none"> • Process complexity • Partial solubility 	<ul style="list-style-type: none"> • Low volumetric energy density • Stability and handling

Figure 5. Classification of organic battery materials by topology. One single organic redox unit can be assembled into different molecular assemblies so that the electrochemical and battery performances are affected. This is exemplified here through the use of naphthalenetetracarboxylic diimide redox unit

Références

- [1] Obama, B., The irreversible momentum of clean energy. *Science* **2017**.
- [2] Chu, S.; Majumdar, A., Opportunities and challenges for a sustainable energy future. *Nature* **2012**, *488*, 294.
- [3] Larcher, D.; Tarascon, J. M., Towards greener and more sustainable batteries for electrical energy storage. *Nature Chemistry* **2014**, *7*, 19.
- [4] Planté, G. The Storage Of Electrical Energy. <https://archive.org/details/storageofelectri031249mbp>.
- [5] (a) Beek Johann Reiner G. C. M. Van, G. F. Electrochemical cell. **1989**, EP0301647A1, European Patent Office; (b) Waldemar, J. E. Method of producing electrodes for electric accumulators. 1903, US19010071011, United States Patent Office.
- [6] Nishi, Y., The development of lithium ion secondary batteries. *The Chemical Record* **2001**, *1* (5), 406-413.
- [7] Poizot, P.; Dolhem, F., Clean energy new deal for a sustainable world: from non-CO₂ generating energy sources to greener electrochemical storage devices. *Energy & Environmental Science* **2011**, *4* (6), 2003-2019.
- [8] Renault, S.; Brandell, D.; Edström, K., Environmentally-Friendly Lithium Recycling From a Spent Organic Li-Ion Battery. *ChemSusChem* **2014**, *7* (10), 2859-2867.
- [9] Zhao, Q.; Zhu, Z.; Chen, J., Molecular Engineering with Organic Carbonyl Electrode Materials for Advanced Stationary and Redox Flow Rechargeable Batteries. *Advanced Materials* **2017**, 1607007-n/a.
- [10] Chen, H.; Armand, M.; Demailly, G.; Dolhem, F.; Poizot, P.; Tarascon, J.-M., From Biomass to a Renewable LiXC₆O₆ Organic Electrode for Sustainable Li-Ion Batteries. *ChemSusChem* **2008**, *1* (4), 348-355.
- [11] Chen, H.; Armand, M.; Courty, M.; Jiang, M.; Grey, C. P.; Dolhem, F.; Tarascon, J.-M.; Poizot, P., Lithium Salt of Tetrahydroxybenzoquinone: Toward the Development of a Sustainable Li-Ion Battery. *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131* (25), 8984-8988.
- [12] Renault, S.; Gottis, S.; Barres, A.-L.; Courty, M.; Chauvet, O.; Dolhem, F.; Poizot, P., A green Li-organic battery working as a fuel cell in case of emergency. *Energy & Environmental Science* **2013**, *6* (7), 2124-2133.
- [13] Hu, P.; Wang, H.; Yang, Y.; Yang, J.; Lin, J.; Guo, L., Renewable-Biomolecule-Based Full Lithium-Ion Batteries. *Advanced Materials* **2016**, *28* (18), 3486-3492.
- [14] Williams, D. L.; Byrne, J. J.; Driscoll, J. S., A High Energy Density Lithium/Dichloroisocyanuric Acid Battery System. *Journal of The Electrochemical Society* **1969**, *116* (1), 2-4.
- [15] Gottis, S.; Barrès, A.-L.; Dolhem, F.; Poizot, P., Voltage Gain in Lithiated Enolate-Based Organic Cathode Materials by Isomeric Effect. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2014**, *6* (14), 10870-10876.
- [16] Deunf, E.; Moreau, P.; Quarez, E.; Guyomard, D.; Dolhem, F.; Poizot, P., Reversible anion intercalation in a layered aromatic amine: a high-voltage host structure for organic batteries. *Journal of Materials Chemistry A* **2016**, *4* (16), 6131-6139.
- [17] Nakahara, K.; Iwasa, S.; Satoh, M.; Morioka, Y.; Iriyama, J.; Suguro, M.; Hasegawa, E., Rechargeable batteries with organic radical cathodes. *Chemical Physics Letters* **2002**, *359* (5-6), 351-354.
- [18] Masaharu, S., Organic radical battery and its technology. *NEC Journal of Advanced Technology* **2005**, *2* (3), 262-263.
- [19] Song, Z.; Zhou, H., Towards sustainable and versatile energy storage devices: an overview of organic electrode materials. *Energy & Environmental Science* **2013**, *6* (8), 2280-2301.
- [20] Armand, M.; Grugeon, S.; Vezin, H.; Laruelle, S.; Ribiere, P.; Poizot, P.; Tarascon, J. M., Conjugated dicarboxylate anodes for Li-ion batteries. *Nat Mater* **2009**, *8* (2), 120-125.
- [21] Lakraychi, A. E.; Dolhem, F.; Djedaïni-Pilard, F.; Thiam, A.; Frayret, C.; Becuwe, M., Decreasing redox voltage of terephthalate-based electrode material for Li-ion battery using substituent effect. *Journal of Power Sources* **2017**, *359*, 198-204.
- [22] Fédèle, L.; Sauvage, F.; Gottis, S.; Davoisne, C.; Salager, E.; Chotard, J.-N.; Becuwe, M., 2D-Layered Lithium Carboxylate Based on Biphenyl Core as Negative Electrode for Organic Lithium-Ion Batteries. *Chemistry of Materials* **2017**, *29* (2), 546-554.
- [23] Lakraychi, A. E.; Deunf, E.; Fahsi, K.; Jimenez, P.; Bonnet, J. P.; Djedaïni-Pilard, F.; Becuwe, M.; Poizot, P.; Dolhem, F., Air-stable lithiated cathode material based on 1,4-benzenedisulfonate backbone for organic Li-ion batteries. *Journal of Materials Chemistry A* **2018**, (Submitted).
- [24] Muench, S.; Wild, A.; Friebe, C.; Häupler, B.; Janoschka, T.; Schubert, U. S., Polymer-Based Organic Batteries. *Chemical Reviews* **2016**, *116* (16), 9438-9484.
- [25] Vlad, A.; Arnould, K.; Ernould, B.; Siewu, L.; Rolland, J.; Gohy, J.-F., Exploring the potential of polymer battery cathodes with electrically conductive molecular backbone. *Journal of Materials Chemistry A* **2015**, *3* (21), 11189-11193.
- [26] Chen, D.; Avestro, A.-J.; Chen, Z.; Sun, J.; Wang, S.; Xiao, M.; Erno, Z.; Algaradah, M. M.; Nassar, M. S.; Amine, K.; Meng, Y.; Stoddart, J. F., A Rigid Naphthalenediimide Triangle for Organic Rechargeable Lithium-Ion Batteries. *Advanced Materials* **2015**, *27* (18), 2907-2912.
- [27] Xu, F.; Jin, S.; Zhong, H.; Wu, D.; Yang, X.; Chen, X.; Wei, H.; Fu, R.; Jiang, D., Electrochemically active, crystalline, mesoporous covalent organic frameworks on carbon nanotubes for synergistic lithium-ion battery energy storage. *Scientific Reports* **2015**, *5*, 8225.
- [28] Zhiqiang, L.; Luo, L.; Jiaxin, N.; Kaixiang, L.; Yong, L.; Fujun, L.; Jun, C., A Microporous Covalent-Organic Framework with Abundant Accessible Carbonyl Groups for Lithium-Ion Batteries. *Angewandte Chemie International Edition* **0** (0).
- [29] Zhang, Z.; Yoshikawa, H.; Awaga, K., Monitoring the Solid-State Electrochemistry of Cu(2,7-AQDC) (AQDC = Anthraquinone Dicarboxylate) in a Lithium Battery: Coexistence of Metal and Ligand Redox Activities in a Metal-Organic Framework. *Journal of the American Chemical Society* **2014**, *136* (46), 16112-16115.
- [30] Sheberla, D.; Bachman, J. C.; Elias, J. S.; Sun, C.-J.; Shao-Horn, Y.; Dinca, M., Conductive MOF electrodes for stable supercapacitors with high areal capacitance. *Nature Materials* **2016**, *16*, 220.

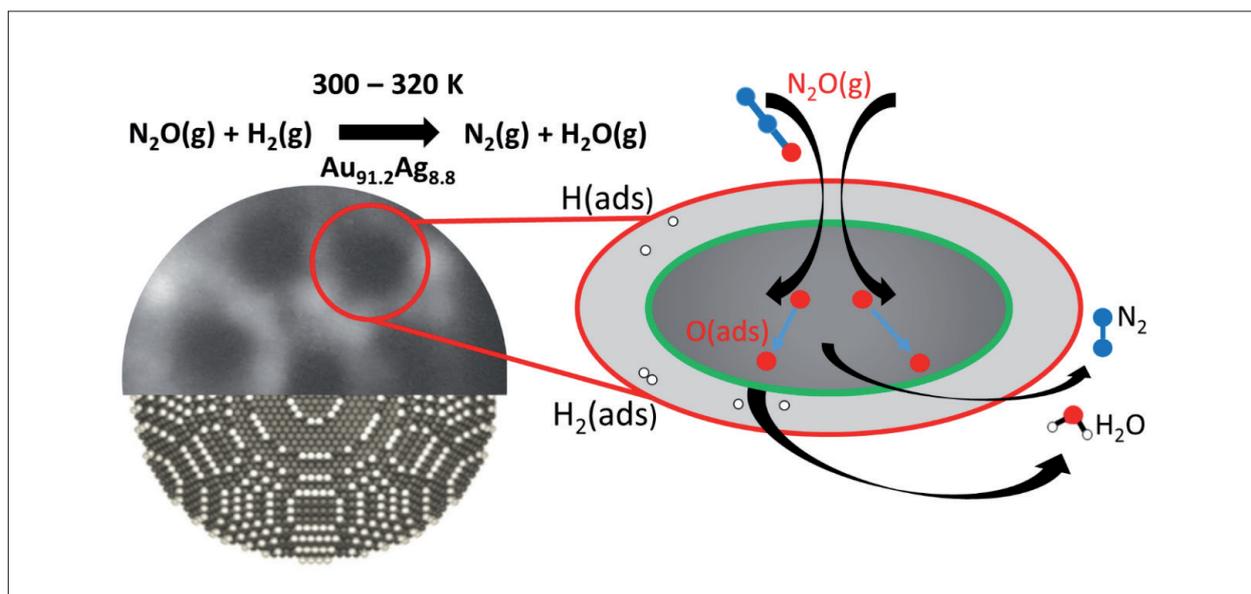
Luc JACOBS* (1), Cédric BARROO (1, 2), Natalia GILIS (1), Sten V. LAMBEETS (1), Eric GENTY (1), Thierry VISART de BOCARME (1, 2)

(1) Chimie Physique des Matériaux et Catalyse, Université libre de Bruxelles, Faculté des Sciences, CP 243, Bruxelles, Belgique
Tel : +32 (0)2 650 57 24, lucjacob@ulb.ac.be

(2) Centre Interdisciplinaire de Phénomènes Non-linéaires et de Systèmes Complexes (CENOLI), Université libre de Bruxelles, Faculté des Sciences, CP 231, Bruxelles, Belgique

Réactivité de surface d'un alliage Au-Ag au cours de l'hydrogénation catalytique du N_2O : une étude par techniques d'émission de champ

Résumé Graphique



Résumé

La disponibilité d'oxygène atomique à la surface de catalyseurs est cruciale pour les réactions d'oxydation réalisées sur des catalyseurs à base d'or. Les alliages Au-Ag présentent des propriétés remarquables de sélectivité et d'activité à basse température pour l'oxydation partielle d'alcools. L'influence des espèces $O(ads)$ sur la réactivité est étudiée via l'adsorption dissociative du N_2O et l'hydrogénation des atomes d'oxygène qui en

résultent. Les techniques d'émissions de champ sont particulièrement adaptées pour l'étude de cette réaction sur une seule nanoparticule modèle. La microscopie ionique à effet de champ (FIM) et la microscopie électronique à émission de champ (FEM) mettent en image l'extrémité d'une pointe métallique, modélisant une nanoparticule catalytique, en temps réel et avec une résolution nanométrique (FEM), voire atomique (FIM).

Les dynamiques réactionnelles sont étudiées entre 300-320K et à une pression totale de 3.5×10^3 Pa. Nous montrons une sensibilité de la réaction $N_2O + H_2$ envers la structure superficielle des catalyseurs Au-8.8-at.%Ag. Les images FIM à résolution atomique comparées aux images FEM obtenues in-situ démontrent une sensibilité à la structure et une indépendance aux pressions partielles en N_2O et H_2 utilisées. Une adsorption dissociative localisée pour le N_2O et H_2 avec formation d'une interface réactionnelle autour des facettes d'orientation cristallographique $\{210\}$ est suggérée.

Structure reactivity relationships during the catalytic N_2O hydrogenation over Au-Ag alloys: a study by field emission techniques

Abstract

To make available atomic oxygen on catalytic surfaces is the key step for oxidation reactions on Au-based catalysts. In this context, Au-Ag alloys materials exhibit promising catalytic properties for selective oxidation of alcohols: low-temperature activity and high selectivity. The presence of O(ads) species and their effects on the catalytic reactivity is studied via the N_2O dissociative adsorption and subsequent hydrogenation on a single model nanoparticle. In this frame, field emission techniques are particularly suited to study this reaction: Field Ion Microscopy (FIM) and Field Emission Microscopy (FEM) enable to image the extremity of sharp metallic tips having a similar size and morphology of one single catalytic nanoparticle. The reaction dynamics is studied in the 300-320 K temperature range and at a pressure of $3.5 \cdot 10^3$ Pa. The main results are a strong structure/reactivity relationship during $N_2O + H_2$ reaction over Au-8.8-at.%Ag model catalysts. Comparison of high-resolution FIM images of clean samples and FEM images during reaction shows a sensitivity of the reaction to the local structure of the facets, independently of the used partial pressures of both N_2O and H_2 . This suggests a localised dissociative adsorption for N_2O with the formation of a reactive interface with mobile H(ads) species around the $\{210\}$ facets.

Keywords

Gold catalysis, Field emission microscopy, Au-Ag alloy, nanocatalysis, structure/reactivity

1. Introduction

Au cours de ces dernières années, nous assistons à une demande croissante pour des catalyseurs actifs à basse température, sélectifs et durables, donc sans perte de réactivité au cours du temps. Ce défi peut notamment être résolu avec l'utilisation de catalyseurs à base d'or qui présentent des propriétés prometteuses pour un nombre important de réactions chimiques [1], mais surtout dans le domaine des réactions d'oxydations partielles et sélectives réalisées à basse température [2-7].

Deux paramètres affectent crucialement l'activité catalytique des nanoparticules d'or : leur taille et la nature chimique de leur support [8-11]. En général, les particules d'une taille critique supérieure à 10 nm ne présentent qu'une activité catalytique très faible envers les réactions d'oxydation à cause de la faible réactivité catalytique de l'or pur [12-13]. Une solution face à ce problème consiste en l'utilisation de supports présentant une surface spécifique importante. L'imprégnation de nanoparticules sur ces supports crée ainsi des interfaces nanoparticule/support présentant des activités accrues, probablement grâce à des effets électroniques. Ainsi, il est possible d'exploiter les propriétés catalytiques de l'or et ce même pour des particules d'or de tailles plus importantes. Une autre manière de contourner cette faible activité liée à la taille des particules consiste en l'utilisation d'alliages métalliques à base d'or. La modification de la composition chimique de la phase active fait émerger de nouvelles propriétés catalytiques par effets synergiques entre l'or et les métaux en question [14-16]. La mise en commun de métaux possédant des propriétés intrinsèquement différentes au sein d'une même phase active de catalyseur peut engendrer l'apparition de propriétés absentes chez les métaux parents. Cette approche trouve un grand succès dans le cas des alliages à base

d'or sous la forme de catalyseurs bimétalliques autosupportés tel que l'or-argent nanoporeux [17-20]. Ces systèmes présentent des propriétés prometteuses grâce à la complémentarité des propriétés catalytiques des différents métaux utilisés. Cette synergie mène à une activité et sélectivité catalytique améliorée [21].

Une étape clé lors des réactions d'oxydation sélective est la dissociation de l'oxygène moléculaire en oxygène atomique. La disponibilité de cet oxygène atomique en surface du catalyseur a un effet direct sur l'activité et la sélectivité du catalyseur. Contrairement à l'or pur [22-24], des atomes et agrégats d'argent peuvent réaliser cette étape de dissociation, même s'ils sont présents en quantités minoritaires, voire de traces (typiquement de l'ordre de 3 at.%), dans les systèmes de l'or-nanoporeux. Cette étape est rendue possible grâce aux interactions favorables entre l'oxygène et l'argent comparativement à l'or [25-26]. L'idée de cette approche est de profiter d'atomes d'argent actifs dispersés au sein d'une matrice d'or peu active pour maintenir en surface des atomes d'oxygène O(ads) isolés dans le but d'orienter la sélectivité de la réaction vers la formation de produit partiellement oxygénés. Un paramètre important à contrôler dans ce processus est l'étape de prétraitement du catalyseur, c'est-à-dire l'activation qui permet de contrôler et d'ajuster la quantité d'argent résiduel en surface. La formation d'agrégats d'argent permet d'entraîner une augmentation locale de la concentration de surface d'espèces O(ads), tandis que des atomes d'argent isolés et entourés par de l'or fournissent un recouvrement optimal en espèces O(ads) permettant une oxydation partielle des réactifs. C'est ainsi que la proportion d'argent en surface impacte fondamentalement la quantité de O(ads) disponible et, de fait, le pouvoir oxydant du catalyseur et la sélectivité de la réaction. La concentration de surface et l'état d'oxydation des espèces d'argent sont affectées spécifiquement pendant l'étape de prétraitement [27-29]. L'ingénierie de catalyseurs avec des propriétés spécifiques requiert donc le contrôle précis de la concentration d'argent en surface et de son évolution au cours des prétraitements.

En raison des interactions plus favorables entre O(ads) et Ag comparé à O(ads) et Au (énergies d'activation pour l'adsorption dissociative de l'O₂ sur l'Au : 175.7 kJ/mol; sur l'Ag : 75.3 kJ/mol [18]), un enrichissement en Ag au niveau des premières couches atomiques de l'échantillon ne peut être exclu en conditions réactionnelles [28]. Ce phénomène, encore décrit comme « pompage chimique », est d'autant plus susceptible de se produire en présence de gaz oxydants, tels que le N₂O, le NO₂ et le O₃, et à une température permettant la diffusion atomique, typiquement 300-400 K [28]. Par les modifications de composition superficielle qu'elle engendre, cette ségrégation peut affecter significativement l'activité, la sélectivité et la structure du catalyseur [27, 29].

L'activité catalytique peut donc être influencée par la nature des prétraitements, la structure de la phase active, ainsi que la quantité d'argent en surface. Afin d'éclaircir ces effets, des techniques expérimentales à haute résolution spatiale s'avèrent nécessaires [30, 31]. Les techniques utilisées au cours de ces travaux font partie de la famille des techniques de microscopie à émission de champ qui permettent d'analyser des échantillons préparés sous forme de fines pointes. L'apex de ces pointes modélise une seule nanoparticule catalytique opérant en tant que nano-réacteur au sein du dispositif expérimental. La microscopie ionique à effet de champ (FIM pour *Field Ion Microscopy*) permet des caractérisations structurales des échantillons avec une résolution latérale atomique. La microscopie électronique à émission de champ (FEM pour *Field Emission Microscopy*) donne accès aux dynamiques réactionnelles avec une résolution nanométrique. En analysant l'évolution des motifs luminescents suivant l'émission de champ, il est possible de tirer des conclusions concernant la composition de surface du catalyseur. En effet, lors qu'il est soumis à un champ électrique, l'échantillon va émettre des électrons dont le flux dépend de la nature de l'échantillon, de l'orientation cristallographique, mais également de la présence ou non d'adsorbats qui modifient le travail de sortie de la surface considérée.

Dans ce travail, nous nous focalisons sur la réaction $N_2O + H_2$ sur des pointes Au-Ag (Au-8.8-at.%Ag). Cette réaction peut être vue comme une réaction modèle qui apporte de l'oxygène atomique en surface pour procéder à son hydrogénation. La dissociation aisée du N₂O sur des surfaces d'or génère de l'oxygène atomique disponible pour des réactions d'oxydation, comme l'oxydation partielle d'alcools [25, 32]. Avec ce système, il est donc possible d'étudier les relations entre la structure et la réactivité pour des particules catalytiques modèles Au-Ag en contournant le problème de la dissociation de l'oxygène moléculaire sur des matériaux faits d'or pur.

Cette réaction représente un pas vers la compréhension de réactions catalytiques entre molécules simples telles que H₂ et CO, mais aussi de réactions complexes comme l'oxydation sélective du méthanol vers le méthanal, ou encore la formation sélective du méthylformate à partir du méthanol sur des catalyseurs or-argent.

2. Préparation des échantillons et méthodes expérimentales

Des échantillons nanoscopiques, sous forme de pointes, sont préparés par micro polissage électrochimique au départ d'un fil Au-Ag (Au-8.8-at.%Ag) (pureté 99.99%) de 0.1 mm de diamètre dans une solution aqueuse de KCN (20 wt.%) par l'application d'une tension électrique de 4-7 V_{DC}. La microscopie optique suffit à s'assurer de la qualité de l'effilage par examen du profil de la pointe formée. Celle-ci est ensuite rincée et transférée au sein du microscope à émission de champ. Des traitements *in situ* y sont nécessaires afin d'obtenir des échantillons lisses au niveau atomique et présentant une forme et une taille correspondant à une nanoparticule modèle. Ces étapes comprennent l'évaporation ionique par effet de champ, qui confère un apex quasi hémisphérique à l'échantillon, des désorptions thermiques par chauffage de l'échantillon et de la pulvérisation ionique. On obtient ainsi des échantillons propres et lisses à l'échelle atomique, présentant un rayon de courbure de

l'ordre de 10 à 25 nm. Dans le cas d'échantillons d'or-argent, des séquences d'évaporation par effet de champ suivies de chauffages rapides se sont avérées être la méthode la plus efficace afin d'obtenir des pointes exposant un seul grain du cristal au niveau de l'apex. À ce stade de l'étude, les échantillons sont caractérisés par FIM à basse température (60 K) et des facettes cristallographiques peuvent être attribuées au niveau de la surface visible. L'évaporation ionique à basse température garantit que la composition de surface correspond à celle en cœur de phase. Cette préparation fournit un point de départ à des études systématiques des propriétés de l'alliage Au-Ag et leurs évolutions.

Les principes à l'origine de la mise en image par microscopie ionique à effet de champ sont basés sur l'ionisation d'un gaz dit « révélateur » présent dans la chambre d'analyse. Dans ces cas-ci, le Ne ou le H₂ à une pression de l'ordre de $1.8 \times 10^4 - 2.5 \times 10^{-3}$ Pa sont souvent utilisés. L'application d'une différence de potentiel entre l'échantillon et un détecteur luminescent (l'échantillon étant chargé positivement par rapport à l'écran) crée un champ électrique intense ($\approx 22-35$ V/nm) qui permet l'ionisation localisée d'espèces révélatrices à la surface de l'échantillon. Les ions Ne⁺, H₂⁺ et H⁺ formés impactent l'écran détecteur et peuvent, dans des cas favorables, donner lieu à des représentations en réseau direct de la structure de la surface avec une résolution atomique [30,31,33]. Au niveau des sites de faibles coordinences, donc des atomes en position de coin et de marche, des variations locales de champ électrique entraînent des probabilités d'ionisation plus importantes, expliquant la brillance accrue au niveau de ces sites sur les micrographies FIM. Des micrographies d'alliages Au-Ag typiquement obtenues peuvent être appréciées sur la Figure 1.a et 2.a.

Sous conditions réactionnelles, l'échantillon est mis en image en mode FEM où il est négativement polarisé par rapport à l'écran détecteur. La mise en image est rendue possible par l'émission d'électrons impactant l'écran luminescent. En mode FEM, l'intensité I du courant d'émission est gouvernée par l'équation de Fowler-Nordheim

(Éq.1), [34,35] et dépend du travail de sortie local de l'échantillon et du champ électrique.

$$I = A \cdot a \frac{F^2}{\phi} \exp\left(\frac{-b \cdot \phi^{3/2}}{F}\right) \quad (1)$$

Avec A : la surface d'émission ; F : le champ électrique ; ϕ : le travail de sortie ; a, b : constantes.

Le travail de sortie dépend de la nature de l'échantillon, de l'orientation cristallographique et de l'éventuelle présence d'adsorbats. En fonction de la nature chimique, l'effet de ces adsorbats sur l'émission des électrons peut être différent et peut soit augmenter, soit diminuer le travail de sortie, atténuant ou exaltant la brillance du signal enregistré au niveau de l'écran détecteur. L'évolution de la composition de surface du catalyseur pendant la réaction peut donc être suivie en temps réel par l'évolution de la brillance [36-41]. Ici l'hydrogénation du N_2O est suivie dans une gamme de températures comprise entre 160 et 350 K.

3. Résultats et discussion

3.1. Caractérisations physiques

Les échantillons d'Au-Ag sont mis en image en mode FIM avec une résolution latérale atomique

en présence de 1.8×10^{-4} Pa d'hydrogène (Figure 1.a.). Leur qualité est telle qu'il est possible d'identifier avec certitude différentes facettes cristallographiques du grain constituant l'apex de l'échantillon. Ce type de micrographie valide les étapes préparatoires de l'échantillon [42].

Hormis le fait que l'or et l'argent partagent la même structure cristalline (réseau cubique à faces centrées - cfc) et des paramètres cristallins similaires (Au : 407.82 pm ; Ag : 408.53 pm), cette observation est un argument supplémentaire qui prouve que les atomes d'argent minoritaires s'intègrent de manière aléatoire dans le réseau cristallin de l'or. Les facettes cristallographiques sont attribuées en comparant les micrographies obtenues avec la projection stéréographique correspondante (Figure 1.b.). La mise en image des échantillons en mode FEM s'effectue grâce à la symétrie et aux facettes cristallographiques présentant le travail de sortie le plus faible, les facettes $\{210\}$, comme illustré sur la Figure 1.c.

3.2. Mise en image des dynamiques réactionnelles

Le but principal de cette section consiste en l'éclaircissement des relations entre la structure et la réactivité de catalyseurs modèles Au-Ag. Pour ceci, une série d'expériences d'hydrogénation du



Figure 1 : a) Micrographie FIM d'un échantillon Au-Ag (8.8 at.%Ag). Rayon de courbure estimé : 30 nm. Conditions d'acquisition : $P_{H_2} = 1.8 \times 10^{-4}$ Pa, $T = 60$ K, $F = 22$ V/nm ; b) Projection cristallographique correspondante ne représentant que les facettes d'intérêt pour le système catalytique étudié ; c) Micrographie FEM du même échantillon mettant en évidence l'émission d'électrons par effet de champ des facettes $\{210\}$, Conditions d'acquisition : Pression résiduelle = 10^{-7} Pa, $T = 60$ K, $F = 3.4$ V/nm.

N₂O à différentes pressions partielles est réalisée en mode FEM. Comme mentionné, chaque expérience est précédée par une courte séquence d'évaporation en mode FIM à basse température. Cette procédure cruciale est réalisée à 150 K. Il est ainsi possible d'évaporer à froid quelques dizaines de couches atomiques (10-20 couches) éliminant tous changements morphologiques ou compositionnels éventuels qui auraient pu découler des expériences précédentes.

Après le passage en mode FEM, il est possible de suivre qualitativement l'évolution de la composition de surface, que ce soient des phénomènes d'adsorption ou désorption ou différents comportements réactionnels, en suivant les variations de brillance au niveau de l'écran détecteur. Ces variations correspondent strictement à des changements en intensité de courant d'émission. L'évolution du signal de brillance est enregistrée avec une caméra numérique à 25 images par seconde. Une micrographie FIM d'un échantillon Au-Ag est présentée sur la Figure 2.a., ainsi qu'une micrographie FEM de la même surface propre sur la Figure 2.b. Le signal de brillance de la Figure 2.b. présente la même symétrie que celle observée en mode FIM. La probabilité d'émission la plus importante est observée autour des facettes d'orientation cristallographique {210}, ce qui est en accord avec les valeurs de travail de sortie typiques pour des surfaces métalliques propres [43,44].

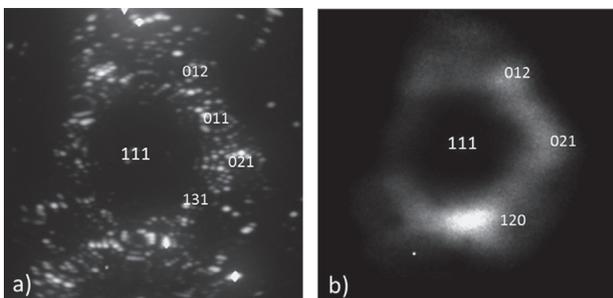


Figure 2 : a) Micrographie FIM d'une pointe Au-Ag propre avec les principaux indices Miller correspondants. Rayon de courbure estimé : 27 nm. Conditions d'acquisition : $T = 60$ K, $F = 35$ V/nm, $P_{Ne} = 2.5 \times 10^{-3}$ Pa ; b) Micrographie FEM du même échantillon montrant l'émission d'électrons des facettes {210}. Conditions d'acquisition : $T = 60$ K, $F = 3.4$ V/nm, pression résiduelle : 10^{-7} Pa. Reproduit de [45] Copyright (2018), avec la permission d'Elsevier.

Le N₂O se dissocie sur des surfaces d'au [46] et est utilisé comme espèce oxydante. Ainsi, le N₂O est introduit en premier à des températures relativement faibles (160 K) afin de favoriser son adsorption. Après introduction du dihydrogène dans la chambre d'analyse, à une certaine pression partielle par rapport au N₂O, la température est graduellement augmentée jusqu'à observation d'un changement dans la brillance du signal, signe d'un changement de composition de surface lié à une activité chimique. Cette procédure est répétée avec des atmosphères de N₂O(g) et H₂(g) à différentes pressions partielles. Après introduction des gaz, l'échantillon est chauffé avec une rampe de température de 10 K/min. La Figure 3.a. représente une micrographie FEM de l'échantillon après stabilisation des pressions partielles à 165 K. Cette figure met en évidence des changements significatifs du motif observés par rapport à la Figure 2.b. qui sont tels que la symétrie du cristal ne peut qu'à peine être reconnue sous ces conditions de mise en image. Le motif de la micrographie apparaît flou. A une température avoisinant les 200- 250 K, une diminution importante de la brillance est observée (Figure 3.b.) et, par conséquent, le champ de mise en image appliqué est augmenté afin de maintenir un contraste satisfaisant. Cette diminution de brillance résulte de la dissociation du N₂O en O(ads), ce qui augmente le travail de sortie de l'échantillon, et en N₂(g) qui se désorbe sous ces conditions de températures. À des températures légèrement supérieures, 310 K comme illustré sur la Figure 3.c., le motif plutôt désorganisé se reforme en suivant une forme spécifique : le motif luminescent d'émission des électrons suit la même symétrie d'ordre 3 que celle observée pour la surface sous-jacente à la Figure 2.a. Ce motif n'est qu'observé que dans une gamme de températures comprise entre 300 et 320 K. A des températures supérieures, la structure observée disparaît comme illustré sur la Figure 3.d.

Les changements de motif observés sur les micrographies FEM indiquent la présence d'un processus réactif à la surface de la nanoparticule catalytique modèle. Nous allons focaliser nos

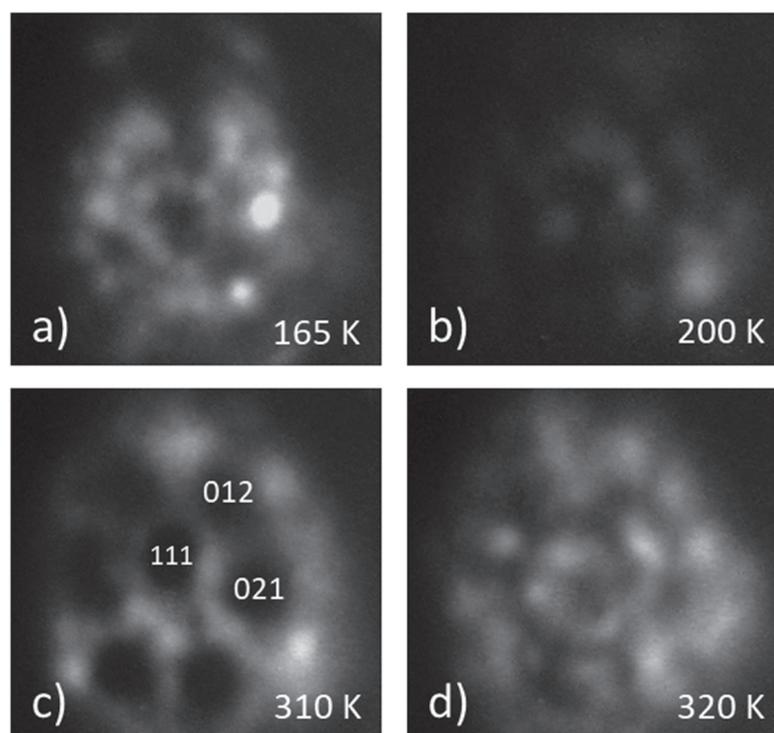
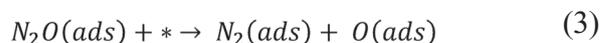
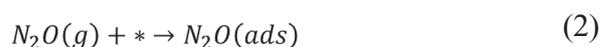


Figure 3 : Série de micrographies FEM d'une pointe Au-Ag en présence de N_2O (95% vol.) et H_2 (5% vol.) à une pression totale de 3.5×10^{-3} Pa à différentes conditions de température : a) $T = 165$ K, $F = 4.7$ V/nm ; b) $T = 200$ K, $F = 4.9$ V/nm ; c) $T = 310$ K, $F = 5.5$ V/nm (augmentation du champ de mise en image suite à l'assombrissement de la micrographie FEM) ; d) $T = 320$ K, $F = 5.2$ V/nm. Reproduit de [45] Copyright (2018), avec la permission d'Elsevier.

interprétations sur les variations de brillance induites par des changements de composition de la phase adsorbée, ainsi que sur la relation avec la structure de la surface sous-jacente. À côté de ces dynamiques réactionnelles, nous signalons que d'autres phénomènes physico-chimiques peuvent être à l'origine de ces observations, tels que des reconstructions morphologiques. Les liens entre la couche d'adsorbats et des changements morphologiques possibles seront discutés plus tard. L'observation d'un motif symétrique immédiatement après avoir atteint une certaine gamme de température (300- 320 K) et qui disparaît à des températures plus élevées suggère fortement l'occurrence d'une réaction chimique en surface plutôt que des reconstructions ou changements morphologiques.

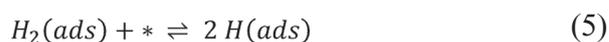
En partant de 165 K, une augmentation de la température de l'échantillon facilite la dissociation du N_2O à la surface de la pointe Au-Ag et une certaine température est nécessaire pour activer cette dissociation. La dissociation du $N_2O(ads)$ mène à la formation de $N_2(ads)$ et $O(ads)$, observée dans notre cas à des températures avoisinant les 200 K (Éq.2-3).



où * représente un site vacant.

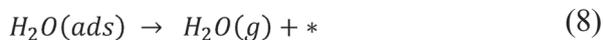
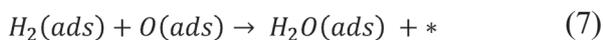
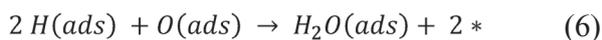
$N_2(ads)$ est supposé se désorber de la surface sous forme de $N_2(g)$ tandis que l' $O(ads)$ augmente le travail de sortie des surfaces d'Au ($\Delta\phi \approx 1$ eV [47]) et des surfaces d'Ag ($\Delta\phi \approx 1$ eV [48]). Ce changement de travail de sortie se manifeste par une diminution globale de la brillance observée, spécifiquement au-dessus des facettes {210}. Une comparaison des Figures 2.b. et 3.c. met en évidence les différences induites par la présence d' $O(ads)$ sur une micrographie FEM d'un échantillon Au-Ag propre et en présence de gaz réactifs. Nous avançons donc le scénario d'une dissociation du $N_2O(g)$ au-dessus des facettes ouvertes {210}.

L'adsorption du dihydrogène $H_2(g)$ peut être moléculaire ou dissociative à la surface d'Au-Ag (Ég.4-5).



Suivant une adsorption moléculaire, la dissociation au-dessus d'atomes d'au faiblement coordonnés et de défauts cristallins est possible [49-51]. De même, Hohmeyer et *al.* ont prouvé que l'Ag est capable de dissocier les espèces H₂(ads) pour former des atomes d'hydrogène adsorbés H(ads) [52]. En prenant en considération ces faits ainsi que l'adsorption dissociative favorisée sur les facettes cristallographiques {210}, nous supposons que les processus d'adsorption se déroulent de manière localisée au-dessus de régions spécifiques des nano-cristaux d'au-Ag. Des processus supplémentaires de diffusion de surface de O(ads), H₂(ads) et H(ads) mènent à une distribution hétérogène de la couche d'adsorbats en surface.

Une augmentation de la température améliore la diffusion superficielle, favorisant ainsi la création d'interfaces réactives dont les frontières se situent aux bords des facettes {210}, comme nous pouvons l'observer sur la Figure 3.c. À l'intérieur de ces facettes, une concentration importante de O(ads) se traduit par une faible probabilité d'émission d'électrons. Ce phénomène est visible par l'apparition de six zones sombres centrées sur les facettes {210}. Au niveau de cette interface, O(ads), H₂(ads) et H(ads) réagissent pour former H₂O(ads) (Éq.6-7) qui se désorbe (Éq.8).



Cette hypothèse est confortée par l'observation d'une couronne de haute brillance autour de chacune des facettes {210}. Les espèces H₂O(ads) sont connues pour diminuer le travail de sortie local de l'or [53].

Des mécanismes de formation d'eau sans dissociation de H₂ sur des métaux nobles ont déjà été proposés [54,55]. Aux températures de formation d'eau dans notre cas (300-320 K), le temps de résidence de molécules d'eau en surface est très faible. Bryl *et al.* ont démontré,

également par techniques d'émission de champ, l'absence d'eau adsorbée à des températures supérieures à 240 K sur des échantillons de W recouverts d'au [56]. Dans notre cas, les molécules d'H₂O sont formées en continu de manière à ce que, même avec des temps de résidence faibles, son effet sur le motif d'émission des électrons reste visible.

La Figure 4 représente un schéma explicatif des processus en jeu afin de schématiser le scénario de la formation d'une interface réactive comme celle observée sur le motif FEM. La Figure 4.a correspond à la micrographie FEM au cours de la réaction N₂O + H₂ à 310 K, représentant le motif caractéristique décrit dans les premières sections de cet article. La Figure 4.b schématise une seule de ces facettes où la partie centrale correspond à une région où l'adsorption dissociative du N₂O a lieu, générant des espèces O(ads). Ces espèces entraînent une diminution globale de la brillance au niveau de la facette. La partie externe correspond à la région où l'adsorption, dissociative ou non, de l'hydrogène a lieu. Les espèces O(ads), H(ads) et H₂(ads) diffusent et se rencontrent formant une zone réactive représentée par le cercle vert. Au niveau de cette zone, H₂O est produit et se désorbe, générant une zone de brillance plus élevée.

Le motif d'émission très caractéristique présenté sur la Figure 4.a. est observé pour différents mélanges de pression partielles en N₂O et H₂ : 95/5, 50/50, 25/75 et 5/95% vol. en N₂O avec une pression totale de 3.5×10⁻³ Pa. Cette indépendance entre la composition de la phase gazeuse et les phénomènes observés en surface indique un mécanisme réactionnel de type Langmuir-Hinshelwood avec une composition de surface stationnaire et peu dépendante du mélange gazeux utilisé. Comme défini pour des processus suivant un mécanisme de Langmuir-Hinshelwood, la réaction chimique procède entre des réactifs adsorbés en surface du catalyseur. Nous n'avons observé aucun changement des dynamiques réactionnelles suite aux changements de la composition de la phase gazeuse. Des changements de dynamiques réactionnelles auraient pu être

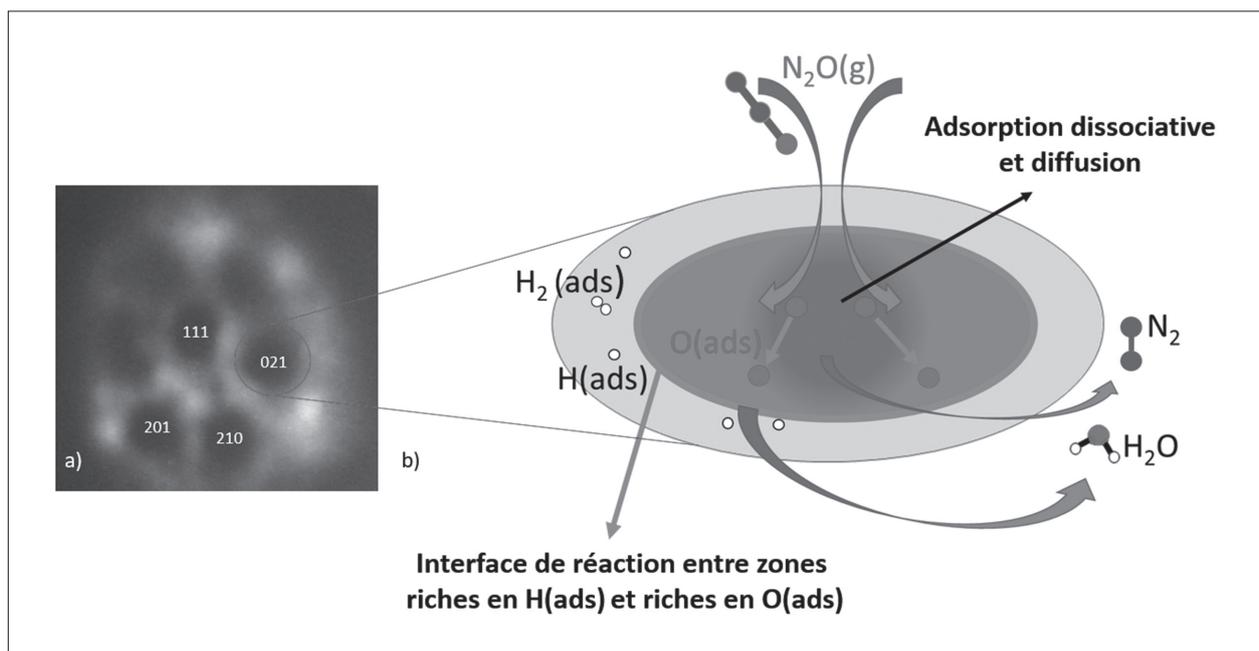


Figure 4 : a) Micrographie FEM d'une pointe Au-Ag au cours de la réaction N_2O+H_2 à $T = 310\text{ K}$, $F = 5.5\text{ V/nm}$ et une pression totale de $3.5 \times 10^{-3}\text{ Pa}$ (95% vol. de N_2O) ; b) Représentation schématique des phénomènes à l'origine de la formation d'une interface brillante et réactive. Reproduit de [45] Copyright (2018), avec la permission d'Elsevier.

liés à l'élargissement des zones sombres au-dessus des facettes $\{210\}$, riches en $O(\text{ads})$, suite à l'utilisation d'une phase gazeuse avec une teneur plus importante en N_2O , ou encore à des changements locaux de brillance, et ce de manière plus ou moins régulière. La résolution temporelle du système d'acquisition utilisé correspond à 50 images par seconde, et les phénomènes mentionnés n'ont pas été observés dans cette gamme temporelle.

Puisque N_2O et H_2 semblent présenter des sites d'adsorption et dissociation différents, une augmentation ou diminution des pressions partielles ne semble pas influencer ces propriétés d'adsorption. Ces arguments sont les éléments de réponse principaux à la question de pourquoi les mêmes résultats sont observés pour tous les rapports de pression utilisés dans cette étude. La gamme de température dans laquelle ces observations sont faites ne s'étend que sur 20 K, entre 300 et 320 K, pour les différentes expériences réalisées. Ceci est une indication supplémentaire que les processus en jeu, et donc aussi la composition de surface, doivent être extrêmement similaires dans tous les cas de figure.

4. Conclusions

Au cours de cette étude, nous avons mis en évidence une relation importante entre la structure de la surface et la réactivité au cours de la réaction d'hydrogénation du N_2O sur des pointes catalytiques Au-8.8 at.%Ag à 300-320 K. Ce phénomène est indépendant des rapports de pression utilisés pour les différentes expériences. Nous observons la formation d'une interface réactive entre $O(\text{ads})$ et $H(\text{ads})/H_2(\text{ads})$ en périphérie des facettes $\{210\}$ où la formation de H_2O est supposée avoir lieu.

Ce travail représente une première étape vers la détermination de la composition de surface d'alliages catalytiques Au-Ag en régime réactionnel, ainsi que vers la compréhension des relations entre structure de surface et réactivité. L'optimisation de la composition de surface par l'adaptation des conditions réactionnelles peut être un paramètre clé pour optimiser l'activité et la sélectivité des catalyseurs à base d'or.

Des expériences en sonde atomique unidimensionnelle, consistant en le couplage de la FIM à la spectrométrie de masse, permettront de révé-

ler la composition exacte de la couche adsorbée autour des régions d'intérêt, et ce durant les phénomènes réactionnels. Ces expériences permettront de confirmer ou d'infirmer l'hypothèse d'une dissociation localisée [57].

Des changements de composition des premières couches atomiques de l'alliage Au-Ag, à la suite de phénomènes de ségrégation d'argent, seront étudiés par sonde atomique tomographique. Les effets de cette ségrégation sur la réactivité du système Au-Ag sur des réactions oxydation sélective feront aussi l'objet d'expériences futures. Pour des molécules plus complexes, les effets de la concentration d'argent en surface et de la quantité d'O(ads) disponible seront certainement plus

importants. La compréhension fondamentale des phénomènes de dissociation liés à la structure en surface étudiée par les techniques d'émission de champ est donc primordiale.

5. Remerciements

L.J. (boursier FRIA), C.B. (Chargé de recherches FNRS) et S.V.L. (boursier FRIA) remercient le Fonds de la Recherche Scientifique (F.R.S.-FNRS) pour les soutiens financiers. L.J remercie la Société Royale de Chimie pour l'attribution du prix «Meilleure Présentation Orale» lors de la 11ème édition des « Journées-Rencontres des Jeunes Chimistes ».

Références

- [1] E. Genty, L. Jacobs, T. Visart de Bocarmé, C. Barroo, Dynamic processes on gold-based catalysts followed by environmental microscopies, *Catalyst* 7 (2017) 1–45.
- [2] J. Saavedra, T. Whittaker, Z. Chen, C.J. Pursell, R.M. Rioux, B.D. Chandler, Controlling activity and selectivity using water in the Au-catalysed preferential oxidation of CO in H₂, *Nat. Chem.* 2494 (2016) 1–20.
- [3] M.M. Schubert, V. Plzak, J. Garche, R.J. Behm, Activity, selectivity, and long-term stability of different metal oxide supported gold catalysts for the preferential CO oxidation in H₂-rich gas, *Catal. Lett.* 76 (2001) 143–150.
- [4] M. Haruta, A. Ueda, S. Tsubota, R.M. Torres Sanchez, Low-temperature catalytic combustion of methanol and its decomposed derivatives over supported gold catalysts, *Catal. Today* 29 (1996) 443–447.
- [5] M. Haruta, T. Kobayashi, H. Sano, N. Yamada, Novel gold catalysts for the oxidation of carbon monoxide at a temperature far below 0°C, *Chem. Lett.* 16 (1987) 405–408.
- [6] A.S.K. Hashmi, G.J. Hutchings, Gold catalysis, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 45 (2006) 7896–7936.
- [7] G.J. Hutchings, Catalysis by gold: recent advances in oxidation reactions, dans: B. Zhou, S. Han, R. Raja, G.A. Somorjai (Eds.), *Nanotechnol. Catal.*, Springer New York, 2007: pp. 39–51.
- [8] M. Haruta, Size- and support-dependency in the catalysis of gold, *Catal. Today* 36 (1997) 153–166.
- [9] Z.-P. Liu, X.-Q. Gong, J. Kohanoff, C. Sanchez, P. Hu, Catalytic role of metal oxides in gold-based catalysts: A first principles study of CO oxidation on TiO₂ supported Au, *Phys. Rev. Lett.* 91 (2003) 1–4.
- [10] M.M. Schubert, S. Hackenberg, A.C. van Veen, M. Muhler, V. Plzak, J.R. Behm, CO oxidation over supported gold catalysts - “inert” and “active” support materials and their role for the oxygen supply during reaction, *J. Catal.* 197 (2001) 113–122.
- [11] M.S. Ide, R.J. Davis, The important role of hydroxyl on oxidation catalysis by gold nanoparticles, *Acc. Chem. Res.* 47 (2014) 825–833.
- [12] M.-C. Daniel, D. Astruc, Gold nanoparticles: assembly, supramolecular chemistry, quantum-size-related properties, and applications toward biology, catalysis, and nanotechnology, *Chem. Rev.* 104 (2004) 293–346.
- [13] A. Taketoshi, M. Haruta, Size- and structure-specificity in catalysis by gold clusters, *Chem. Lett.* 43 (2014) 380–387.
- [14] J.L.C. Fajín, M.N.D.S. Cordeiro, J.R.B. Gomes, DFT study on the reaction of O₂ dissociation catalyzed by gold surfaces doped with transition metal atoms, *Appl. Catal. A* 458 (2013) 90–102.
- [15] J.H. Sinfelt, *Bimetallic catalysts: Discoveries, concepts, and applications.*, Wiley, New York, 1983.
- [16] T. Fujita, P. Guan, K. Mckenna, X. Lang, A. Hirata, L. Zhang, T. Tokunaga, S. Arai, Y. Yamamoto, N. Tanaka, Y. Ishikawa, N. Asao, Y. Yamamoto, J. Erlebacher, M. Chen, Atomic origins of the high catalytic activity of nanoporous gold, *Nat. Mater.* 11 (2012) 775–780.
- [17] A. Wittstock, V. Zielasek, J. Biener, C.M. Friend, M. Bäumer, Nanoporous gold catalysts for selective gas-phase oxidative coupling of methanol at low temperature, *Science* 327 (2010) 319–322.
- [18] L. Wang, M.L. Personick, S. Karakalos, R. Fushimi, C.M. Friend, R.J. Madix, Active sites for methanol partial oxidation on nanoporous gold catalysts, *J. Catal.* 344 (2016) 778–783.
- [19] B. Zugic, L. Wang, C. Heine, D.N. Zakharov, B.A.J. Lechner, E.A. Stach, J. Biener, M. Salmeron, R.J. Madix, C.M. Friend, Dynamic restructuring drives the catalytic activity on nanoporous gold – silver alloy catalysts, *Nat. Mater.* 16 (2016) 558–564.
- [20] M.L. Personick, B. Zugic, M.M. Biener, J. Biener, R.J. Madix, C.M. Friend, Ozone-activated nanoporous gold: a stable and storable material for catalytic oxidation, *ACS Catal.* 5 (2015) 4237–4241.
- [21] A. Wang, X.Y. Liu, C.Y. Mou, T. Zhang, Understanding the synergistic effects of gold bimetallic catalysts, *J. Catal.* 308 (2013) 258–271.
- [22] T. Visart de Bocarmé, T.-D. Chau, F. Tielens, J. Andrés, P. Gaspard, R.L.C. Wang, H.J. Kreuzer, N. Kruse, Oxygen adsorption on gold nanofacets and model clusters, *J. Chem. Phys.* 125 (2006) 054703.

- [23] F. Tielens, J. Andrés, T.-D. Chau, T. Visart de Bocarmé, N. Kruse, P. Geerlings, Molecular oxygen adsorption on electropositive nano gold tips, *Chem. Phys. Lett.* 421 (2006) 433–438.
- [24] T. Visart de Bocarmé, T.-D. Chau, N. Kruse, The interaction of CO – O₂ gas mixtures with Au tips: in situ imaging and local chemical probing, *Surf. Interface Anal.* 39 (2007) 166–171.
- [25] M. Boronat, A. Pulido, P. Concepción, A. Corma, Propene epoxidation with O₂ over silver catalysts: theoretical insights into the role of the particle size, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16 (2014) 26600–26612.
- [26] M.M. Montemore, R.J. Madix, E. Kaxiras, How does nanoporous gold dissociate molecular oxygen?, *J. Phys. Chem. C* 120 (2016) 16636–16640.
- [27] P.M. More, D.L. Nguyen, P. Granger, C. Dujardin, M.K. Dongare, S.B. Umbarkar, Activation by pretreatment of Ag–Au/Al₂O₃ bimetallic catalyst to improve low temperature HC-SCR of NO_x for lean burn engine exhaust, *Appl. Catal. B Environ.* 174–175 (2015) 145–156.
- [28] C. Barroo, M.M. Montemore, N. Janvelyan, B. Zugic, A.J. Akey, A.P. Magyar, J. Ye, E. Kaxiras, J. Biener, D.C. Bell, Macroscopic 3D nanoporosity formation by dry oxidation of AgAu alloys, *J. Phys. Chem. C* 121 (2017) 5115–5122.
- [29] B. Zugic, S. Karakalos, K.J. Stowers, M.M. Biener, J. Biener, R.J. Madix, C.M. Friend, Continuous catalytic production of methyl acrylates from unsaturated alcohols by gold: The strong effect of C=C unsaturation on reaction selectivity, *ACS Catal.* 6 (2016) 1833–1839.
- [30] E.W. Müller, *Field Ion Microscopy – Principles and Applications*, American Elsevier Publishing Company, New York, 1969.
- [31] M.K. Miller, A. Cerezo, M.G. Hetherington, G.D.W. Smith, *Atom Probe Field Ion Microscopy*, Clarendon Press, Oxford, 1996.
- [32] A.C. Gluhoi, M.A.P. Dekkers, B.E. Nieuwenhuys, Comparative studies of the N₂O / H₂, N₂O / CO, H₂ / O₂ and CO / O₂ reactions on supported gold catalysts: effect of the addition of various oxides, *J. Catal.* 219 (2003) 197–205.
- [33] B. Gault, M.P. Moody, J.M. Cairney, S.P. Ringer, *Atom Probe Microscopy*, Springer, New York, 2012.
- [34] R.H. Fowler, D.L. Nordheim, Electron emission in intense electric fields, *Proc. R. Soc. London Ser. A.* 119 (1928) 173–181.
- [35] R.G. Forbes, Refining the application of Fowler-Nordheim theory, *Ultramicroscopy* 79 (1999) 11–23.
- [36] R. Imbihl, Non-linear dynamics in catalytic reactions, in: E. Hasselbrink, I. Lundqvist (Eds.), *Handb. Surf. Sci.*, Vol. 3, Elsevier, Amsterdam, 2008: pp. 341–328.
- [37] C. Voss, Field ion microscopy during an oscillating surface reaction: NO / H₂ on Pt, *Appl. Surf. Sci.* 87/88 (1994) 127–133.
- [38] C. Barroo, Y. De Decker, L. Jacobs, T. Visart de Bocarmé, Nonlinear behavior during NO₂ hydrogenation on a nanosized Pt-Rh catalyst sample, *Appl. Surf. Sci.* 412 (2017) 564–570.
- [39] C. Barroo, Y. De Decker, T. Visart de Bocarmé, N. Kruse, Emergence of chemical oscillations from nanosized target patterns, *Phys. Rev. Lett.* 117 (2016) 144501.
- [40] C. Barroo, S.V. Lamberts, F. Devred, T.-D. Chau, N. Kruse, Y. De Decker, T. Visart de Bocarmé, Hydrogenation of NO and NO₂ over palladium and platinum nanocrystallites: case studies using field emission techniques, *New J. Chem.* 38 (2014) 2090–2097.
- [41] C. Barroo, Y. De Decker, T. Visart de Bocarmé, N. Kruse, Complex oscillation patterns during the catalytic hydrogenation of NO₂ over platinum nanosized crystals, *J. Phys. Chem. C* 118 (2014) 6839–6846.
- [42] C.J. Smithells, *Metals Reference Book*, 5th ed., Butterworth and Co., 1976.
- [43] J. Lecoeur, Comparison of crystallographic anisotropy effects on potential of zero charge and electronic work function for gold {111}, {311}, {110} and {210} orientations, *Electrochim. Acta* 35 (1990) 1383–1392.
- [44] G.V. Hansson, Photoemission study of the bulk and surface electronic structure of single crystals of gold, *Phys. Rev. B* 18 (1978) 1572–1585.
- [45] L. Jacobs, C. Barroo, N. Gilis, S.V. Lamberts, E. Genty, T. Visart de Bocarmé, Structure reactivity relationships during N₂O hydrogenation over Au-Ag alloys: a study by field emission techniques, *Appl. Surf. Sci.* 435 (2018) 914–919.
- [46] F. Kapteijn, J. Rodriguez-Mirasol, J.A. Moulijn, Heterogeneous catalytic decomposition of nitrous oxide, *Appl. Catal. B Environ.* 9 (1996) 25–64.
- [47] J.M. Gottfried, CO oxidation over gold, Thèse de Doctorat, Freie Universität Berlin, 2003.
- [48] P. Wissmann, H.-U. Finzel, *Electrical resistivity of thin metal films*, Springer, Karlsruhe, 2007.
- [49] A. Corma, M. Boronat, S. Gonzalez, F. Illas, On the activation of molecular hydrogen by gold: a theoretical approximation to the nature of potential active sites, *Chem. Commun.* (2007) 3371–3373.
- [50] L. Stobinski, L. Zommer, R. Dus, Molecular hydrogen interactions with discontinuous and continuous thin gold films, *Appl. Surf. Sci.* 141 (1999) 319–325.
- [51] M. Okada, M. Nakamura, K. Moritani, T. Kasai, Dissociative adsorption of hydrogen on thin Au films grown on Ir {111}, *Surf. Sci.* 523 (2003) 218–230.
- [52] J. Hohmeyer, E.V. Kondratenko, M. Bron, J. Kröhnert, F.C. Jentoft, R. Schlögl, P. Claus, Activation of dihydrogen on supported and unsupported silver catalysts, *J. Catal.* 269 (2010) 5–14.
- [53] R.L. Wells, T. Fort Jr., Adsorption of water on clean gold by measurement of work function changes, *Surf. Sci.* 32 (1972) 554–560.
- [54] T. Engel, H. Kuipers, A molecular-beam investigation of the reaction H₂ + 1/2 O₂ = H₂O on Pd(111), *Surf. Sci.* 90 (1979) 181–196.
- [55] M.G. Jones, T.G. Nevell, Oxidation of hydrogen over supported palladium, *J. Catal.* 122 (1990) 219–229.
- [56] R. Bryl, R. Blaszczyzyn, Surface diffusion of water on clean and Au-covered tungsten field emitter tips, *Vacuum* 54 (1999) 103–112.
- [57] N. Kruse, Nitric oxide interaction with Rh metal: kinetics of elemental steps and reaction with carbon monoxide, *J. Mol. Catal. A Chem.* 163 (2000) 79–89.

Alain KRIEF (1), Henning HOPF (2), Goverdhan MEHTA (3) and Stephen A. MATLIN (4)

(1) Directeur Exécutif, International Organization for Chemical Sciences in Development, 61 rue de Bruxelles, B-5000 Namur (Belgique), alain.krief@unamur.be

(2) Institute of Organic Chemistry, Technische Universität Braunschweig, Braunschweig D-38106 (Germany)

(3) School of Chemistry, University of Hyderabad, Hyderabad 500046 (India)

(4) Institute of Global Health Innovation, Imperial College London, London SW7 2AZ, (UK)

Repositionnement des sciences chimiques en vue de créer un avenir durable



Alain KRIEF



Henning HOPF



Goverdhan MEHTA



Stephen A. MATLIN

Sommaire

Les sciences chimiques sont confrontées au 21^{ème} siècle à des défis majeurs dans un monde en constante évolution et hautement concurrentiel. Ces défis impactent aussi bien la réorganisation de l'enseignement et de la recherche que la contribution à la solution de problèmes liés à un monde en pleine mutation. Les sciences chimiques se doivent impérativement d'améliorer leur image et leur réputation souvent ternies par des comportements irresponsables.

Un groupe de scientifiques associés à « l'Organisation Internationale des Sciences Chimiques pour le développement » (IOCD) a médité et s'est exprimé à ce sujet, au cours des quatre dernières années, et a publié à de nombreuses occasions ses réflexions. Nous vous en présentons une compilation qui souligne l'importance du développement durable dans lequel les sciences chimiques devraient jouer un rôle prédominant.

Nous pensons cependant que les sciences chimiques devraient tout d'abord se repositionner selon le concept de « One World Chemistry », que nous détaillerons dans la suite de cet exposé, qui implique implicitement la « pensée systémique ». Cette notion prend en compte le fait que les parties constitutives d'un système (ici la chimie) interagissent, que celui-ci évolue au fil du temps, et qu'il interagit avec d'autres systèmes dans un contexte

bien plus vaste et plus complexe que le contexte original. Notre groupe a pris conscience de la nécessité pour les chimistes d'entreprendre, au niveau national et international, des réformes profondes pour changer leur mentalité et réorienter leurs pratiques et ce personnellement ou collectivement par le biais des associations professionnelles de chimie. Ils devront adopter la « pensée systémique » dans toutes leurs actions, combattre les « contre-vérités » qui délibérément véhiculent de fausses informations, réformer l'édition scientifique dont les comportements sont préjudiciables à la carrière des scientifiques et au progrès de la science ; et défendre et promouvoir la chimie par la promotion de l'équité, la diversité et l'inclusion.

1. Introduction

La chimie est essentielle pour la compréhension de la structure de la matière et l'étude des processus impliqués dans sa transformation. Ceux qui en usent de près ou de loin en sont conscients mais la perception est bien différente dans le public, chez les politiciens, les bailleurs de fonds scientifiques et les médias où la chimie n'est souvent pas appréciée à sa juste valeur.

Pendant plus de deux siècles, la chimie a contribué d'une manière exceptionnelle à la promotion des connaissances scientifiques et à la création de produits originaux qui ont permis le développement d'industries prospères, qui ont contribué à l'amélioration de la santé et des modes de vie [1]. Pourtant, on a pu noter, au cours des dernières décennies, une désaffectation des étudiants pour cette discipline et un manque de considération pour la chimie et pour les chimistes lié par exemple aux déversements sauvages de produits toxiques dans l'environnement par certains industriels, à des explosions dans des usines et des entrepôts, ou à l'utilisation de substances chimiques comme pesticides suspectées d'être, à tort ou à raison, toxiques pour l'environnement ainsi que celle des gaz de combat, d'explosifs, ou de drogues.

L'Organisation Internationale des Sciences Chimiques pour le Développement (IOCD) a été fondée par l'UNESCO en 1981 et enregistrée en Belgique en tant qu'organisation non gouvernementale de type international. Elle a eu comme objectif initial de promouvoir, grâce aux sciences chimiques, le développement des pays à revenu faible ou moyen et les compétences des individus et des institutions en particulier au travers de l'éducation et de la recherche.

Depuis 2014, un groupe de quatre scientifiques affiliés à l'IOCD, formalisé sous le nom de « Chemists for Sustainability » (C4S, Chimistes pour le développement durable, Figure 1), s'est réuni périodiquement, et occasionnellement en présence d'invités, pour réfléchir et discuter de

cette problématique. En ont découlé une vingtaine d'articles s'adressant à un large éventail de chercheurs, éducateurs et administrateurs, publiés en Anglais mais aussi en Allemand et en Japonais, dans des revues de chimie ou de science, des magazines et des journaux ainsi que la création d'un site Web.

Nous avons été amenés à conclure que la chimie devait être repensée et réformée pour conserver son attrait, continuer à être créative et productive, et prête à affronter les défis du 21^{ème} siècle et à les résoudre. Cette revue résume l'état de nos réflexions à ce jour.

2. Repositionnement de la chimie pour relever les défis du 21^{ème} siècle

Dans ses premières publications, le groupe C4S [2, 3] a montré que la chimie a joué, au cours des deux siècles précédents, un rôle clé dans la lutte contre les maladies, la résolution de problèmes énergétiques et les découvertes qui ont été à la base de nouvelles disciplines et de nouvelles industries. Cependant, il a également reconnu que, pour répondre aux exigences futures, cette science mature doit repousser les frontières actuelles. Ceci nécessite (1) un effort important auprès du public et des décideurs politiques pour leur montrer le rôle clé que la chimie joue dans tous les aspects de la vie et restaurer leur confiance afin d'instaurer un soutien à long terme et (2) que les chimistes reconnaissent leur responsabilité dans les dommages causés intentionnellement ou non par certains procédés chimiques, par certains produits

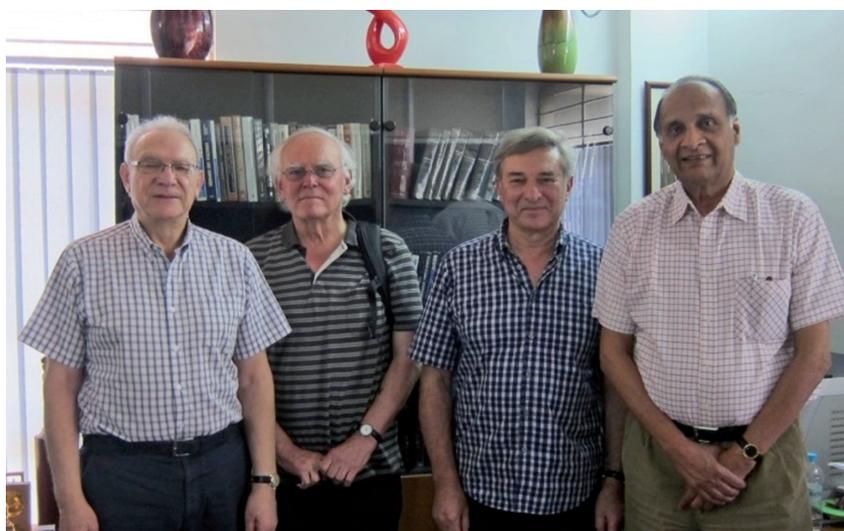


Figure 1. Réunion du groupe d'action de l'IOCD 'chimistes pour le développement durable' à Hyderabad en 2017 (de gauche à droite : Alain Krief, Henning Hopf, Stephen Matlin, Goverdhan Mehta)

chimiques et par les déchets qu'ils ont rejeté dans l'environnement.

Nous avons ainsi identifié plusieurs thèmes qui sont repris dans les paragraphes suivants. Parmi ceux-ci, la réforme de l'enseignement de la chimie à tous les niveaux nous est apparue comme étant la première priorité. Elle devrait permettre de mieux faire comprendre la chimie, de la rendre plus proche des problèmes contemporains, des préoccupations journalières de nos concitoyens et d'inspirer les futures générations de chimistes comme l'a proposé en 2016 un membre du groupe C4S lors de sa présentation intitulée « l'éducation en chimie comme agent de progrès dans le monde » à la Gordon conférence, un des principaux forums des enseignants en chimie [4].

Nous avons aussi observé que de nombreuses associations nationales et internationales dont les activités sont liées à la chimie nécessitent des réformes radicales pour permettre la valorisation et la formation professionnelle de leurs membres ainsi que la promotion de la chimie auprès de leur public. Pour ce faire il faudrait faire fi de nombreuses traditions et favoriser l'émergence de chimistes susceptibles de promouvoir des réformes et d'en dessiner les grandes lignes. Celles-ci devraient impliquer les industriels, partenaires à part entière de la communauté, qui devraient, si ce n'est pas déjà le cas, adopter sans réserve un comportement éthique impliquant une gestion correcte des produits chimiques et une innovation responsable ainsi qu'une communication claire et transparente vis-à-vis des consommateurs et d'une société profondément préoccupée par les risques. Ces réformes pourraient être relayées par les universitaires pour présenter les réalisations récentes et expliquer les enjeux scientifiques et leur l'impact sur la science dans les contextes locaux.

3. Rôle de la Chimie dans le développement durable

Notre planète fait actuellement face à un nombre sans cesse croissant de défis. La majorité d'entre eux ont été repris dans les « Objectifs de Développement Durable » (ODD) adoptés lors d'un sommet des Nations Unies en septembre 2015 dans le cadre du Programme des Nations Unies pour le développement durable et devraient être atteints en 2030 [5]. Ces objectifs

diffèrent de ceux du programme précédent intitulé « Objectif du Millénaire pour le Développement » (OMD) [6] qui étaient principalement focalisés sur l'aide des pays les plus riches aux pays les plus pauvres, mais sont inclus dans les versions suivantes (OMD et après 2015) [7] avec la restriction « partagée par tous les pays en fonction de leurs aptitudes ».

Le groupe C4S a pris conscience que la chimie est susceptible de jouer un rôle important pour réaliser l'ambitieux programme de l'ONU pour le développement durable, en développant les processus, les produits et les mécanismes requis pour atteindre les objectifs du ODD. Cependant, pour le faire de manière optimale, la chimie doit opérer des changements drastiques dans ses priorités, ses approches et ses pratiques [8,9] en particulier dans les domaines de l'éducation et de la recherche. Par exemple, l'industrie chimique devrait adopter les principes de la chimie verte, des règles et des pratiques éthiques et s'impliquer dans l'innovation et dans la gestion responsable des produits qu'elle génère [10].

En conséquence la chimie devrait être repensée et se positionner non seulement comme défenseur du développement durable, mais aussi comme son leader. Ceci devrait permettre d'éviter ou tout au moins de minimiser les problèmes et les crises qui se font jour à l'échelle mondiale et devrait être source d'inspiration ce qui favoriserait des recherches encore insoupçonnées, et donnerait de la chimie une image de science éthique, différente de l'actuelle, et digne d'intérêt et d'estime de la part de la société.

4. La chimie pour « Un-Seul-Monde » et « Approche Systémique »

Le groupe C4S a rassemblé sous le concept « One-World Chemistry » (OWC ; Chimie pour Un-Seul-Monde) l'ensemble des réformes nécessaires pour faire de la chimie une « science durable » ce qui inclut une connotation de service à la société où les problèmes de santé humaine et animale ainsi que l'environnement sont intimement liés [11-15]. Il faut dès lors être conscient du fait que les systèmes chimiques interagissent avec de nombreux autres systèmes, y compris les systèmes physiques, biologiques et écologiques de la planète

et que la solution **à de nombreux problèmes**, tant fondamentaux qu'appliqués, implique des approches interdisciplinaires qui dépassent les frontières de la discipline. Cette approche globalisée connue sous le nom « d'approche systémique » [16] s'applique à des systèmes trop complexes pour pouvoir être abordés de façon réductionniste.

En conséquence la chimie devrait être pratiquée non seulement de manière éthique et durable mais aussi systémique en tenant compte de l'impact que pourraient avoir ses produits et ses sous-produits non seulement à court mais aussi à plus long terme. Dans ce contexte, une étroite collaboration entre les universitaires et les industriels sur une approche systémique des problèmes devrait grandement dynamiser la productivité de l'industrie chimique.

Nous avons souligné à plusieurs occasions l'importance de décloisonner la chimie et de favoriser des recherches et une éducation transdisciplinaires. La chimie en tant que science fondamentale a dans le passé évolué dans son propre cadre et les recherches dans le domaine ont non seulement permis de développer la connaissance mais ont aussi contribué à l'évolution des applications technologiques dont ont profité les industries chimiques, biotechnologiques et celles impliquée dans les matériaux. Mais de nos jours, au XXI^{ème} siècle, dans le contexte d'un monde changeant et globalisé, il est primordial en sciences d'encourager les interactions entre les disciplines, en particulier le numérique, pour favoriser le dialogue, promouvoir chacun des domaines et permettre ce faisant de s'attaquer à des problèmes complexes.

Ces collaborations peuvent prendre plusieurs formes: elles peuvent être multidisciplinaires (réunir des connaissances et des approches différentes pour résoudre d'une manière collaborative et originale certaines étapes d'un problème touchant à de nombreux domaines); interdisciplinaires (développer l'expertise à la frontières entre la chimie et d'autres disciplines et en transférant les méthodes d'une discipline à l'autre); ou transdisciplinaires (au-delà de l'interdisciplinarité - qui implique toujours l'autonomie des sujets qui collaborent - afin de créer une symbiose, entre la chimie et d'autres disciplines, propice à une approche globalisée pour la solution de problèmes complexes). Cette approche devrait conduire à la création de nouvelles connaissances hors des domaines habituels. Le passage de la recherche

disciplinaire à la recherche transdisciplinaire implique [17] la transition d'approches compartimentées, correctives, résolvant les problèmes au cas par cas vers des approches systémiques et globales susceptibles de prévoir et prévenir les crises.

Un système est un ensemble d'éléments interconnectés qui est organisé de manière cohérente afin d'atteindre une fonction ou un but [18]. Une définition de la pensée systémique, adaptée de la « Waters Foundation » [19], est qu'elle utilise des stratégies qui développent la compréhension des composantes interdépendantes dans les systèmes dynamiques. Une autre façon d'exprimer cela est que la pensée systémique consiste à voir et à comprendre les systèmes comme des ensembles plutôt que comme une collection de parties. Alors que peu d'attention avait jusqu'ici été accordée à la pensée systémique dans le domaine de la chimie, elle a été un facteur important dans le développement d'autres disciplines scientifiques et technologiques, y compris la biologie et l'ingénierie [20, 21]. Pour la chimie, cette approche aurait non seulement l'avantage d'améliorer l'apprentissage en favorisant une vision plus large qui devrait encourager aussi bien l'apprentissage basé sur l'expérience qu'une réflexion pertinente, mais aussi d'expliquer comment et pourquoi le système chimique interagit non seulement avec les systèmes physiques, biologiques et environnementaux dans lesquels il se trouve intimement associé mais aussi avec les systèmes humains (comme par exemple les systèmes économiques, politiques, réglementaires et sociaux) dans lesquels la chimie est pratiquée et ses procédés et produits utilisés.

5. Approche systémique et éducation en chimie

L'utilisation d'une approche systémique dans l'enseignement de la chimie devrait être hautement bénéfique car elle devrait le décloisonner et permettre à l'apprenant d'appréhender la discipline d'une façon plus globale comme un système qui interagit avec le monde et l'impacte.

Nous avons milité en faveur d'une « éducation systémique » en chimie et avons initié une réflexion tendant à la réaliser effectivement. Dans le cadre d'une collaboration étroite avec le Professeur Peter Mahaffy [22], nous avons modélisé une approche (Figure

2) qui place l'apprenant au centre d'un système, en interaction avec trois nœuds qui différencient les processus qui s'appliquent, sans distinction de discipline à l'ensemble des apprenants, de ceux qui ne concernent que l'enseignement de la chimie et les défis qui lui sont associés, et de ceux qui impliquent les systèmes liés au monde qui incluent les systèmes sociétaux et environnementaux en accord avec les objectifs de développement durable proposés par l'ONU ou les impératifs liés aux « limites planétaires » (qu'il ne faudrait pas dépasser pour que l'humanité puisse se développer dans un écosystème sûr) [23]. Ces derniers comprennent la chimie verte, l'éducation à la durabilité, et utilisent des outils tels que l'analyse du cycle de vie (ACV) qui mesure l'empreinte d'un système sur l'environnement [24, 25, 26]. L'IOCD collabore actuellement avec l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (IUPAC) dans un projet visant à développer des objectifs d'apprentissage et des stratégies pour infuser la pensée systémique dans l'enseignement de la chimie, en appliquant les principes décrits ci-dessus [27].

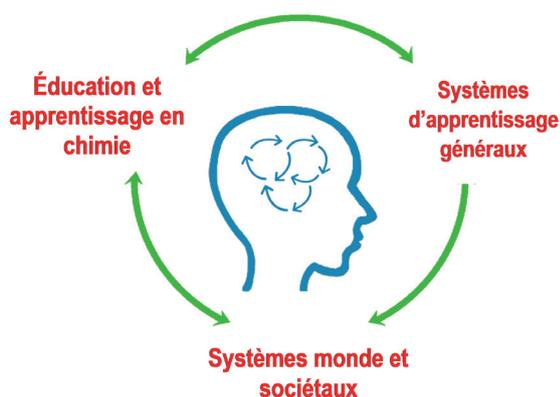


Figure 2. Modélisation de l'approche systémique dans le domaine de l'éducation en chimie

6. Réformer le rôle des organisations de chimie

Les organisations de chimie, qui représentent les intérêts de la discipline et de la profession, devraient jouer un rôle proactif de premier plan dans le repositionnement de la chimie. Ceci implique des réformes tant des organismes nationaux (par exemple les sociétés chimiques) qu'internationaux (par exemple l'IUPAC) [28, 29].

Il existe au niveau national plus de 250 organisations de chimie dans le monde, dont environ le quart

sont des sociétés nationales de chimie. Elles ont traditionnellement joué de multiples rôles, y compris en tant que sociétés savantes, organes de la profession et protectrices des intérêts des professionnels et du public. Dans un environnement changeant, ces organismes n'ont pas tous répondu efficacement aux défis émergents tels que la durabilité, la nécessité de développer des collaborations interdisciplinaires ou la promotion active d'un comportement éthique, impliquant l'intégrité ou l'équité de la recherche, la diversité et l'inclusion.

Un des problèmes majeurs pour ces organisations qui représentent la chimie au niveau national et pour celles dont les activités se concentrent sur une sous-discipline ou une technique particulière, est lié à leur financement qu'elles tirent souvent de la publication de revues savantes. Leur pérennité et les défis auxquels elles sont confrontées, tant pour représenter la discipline que pour la promouvoir sont dès lors menacés par les profonds changements qui touchent actuellement le monde de l'édition et qui sont influencés par l'évolution rapide des technologies de la communication (voir ci-dessous la section sur l'édition scientifique). Le groupe C4S a dès lors préconisé que plusieurs de ces sociétés recentrent leurs priorités en favorisant le service à leurs membres, à la discipline et à la société en lieu et place de celles liées à l'édition.

Au niveau international, les organisations de chimie se sont souvent développées soit sur le modèle de fédérations rassemblant au niveau régional ou mondial les sociétés chimiques nationales, les associations industrielles, ainsi que des organismes dont l'intérêt implique un domaine, une technique, un procédé ou une classe de substances chimiques spécifiques ; soit comme vecteurs visant à faciliter le réseautage ou la promotion d'objectifs particuliers. L'IUPAC (Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée) en est un exemple. Formellement fondée en 1919, l'IUPAC rassemble parmi ses membres de nombreuses sociétés chimiques nationales et offre des opportunités de réseautage mondial grâce à ses nombreuses activités. Au fil des années, un certain nombre de ces organisations ont connu une stagnation ou une baisse de leurs effectifs et de leurs moyens financiers dans un environnement de plus en plus concurrentiel car elles possèdent des structures et une gouvernance archaïques, s'impliquent dans des projets obsolètes

qui ne répondent plus aux finalités actuelles et n'ont pu ou n'ont pas saisi l'occasion de se réformer.

Dans une de nos récentes publications [28], nous avons proposé une stratégie originale, impliquant une liste d'options qui devrait permettre à ces organisations de se repositionner pour assurer les intérêts de leurs adhérents et leur propre viabilité. Ce menu propose d'actualiser la vision, les objectifs, la stratégie et les perspectives de ces organisations, de développer une vision internationale pertinente, impliquant entre autres, une diffusion de l'information dans une langue accessible à la communauté internationale ; la promotion d'une vision moderne de la formation en chimie dans leurs écoles et leurs universités et une information pertinente du public qui implique tant le contenu que son mode de présentation et de diffusion ; un engagement total pour une publication scientifique qui soit véritablement libre d'accès ; le développement de modèles et de stratégies instaurant, restaurant et dynamisant l'interface académie / industrie ; un positionnement suggestif et pourquoi pas agressif pour promouvoir non seulement les sciences chimiques mais aussi la Science auprès du public, de l'industrie et des politiciens, qui devrait permettre d'accéder à un financement adéquat. Enfin, il nous semble important que ces institutions se soumettent périodiquement à des évaluations externes indépendantes pour assurer une bonne gouvernance, booster leur efficacité et les pousser à atteindre les objectifs proposés.

7. Chimie et santé

La chimie, en particulier la chimie organique de synthèse et la chimie analytique, a joué un rôle important dans l'amélioration de la santé, du bien-être et de l'espérance de vie au cours des deux derniers siècles [30]. Cependant, les besoins actuels sont bien plus importants, car nous connaissons au niveau planétaire un nombre élevé de maladies infectieuses émergentes et ré-émergentes, une résistance généralisée aux agents antimicrobiens, un nombre sans cesse croissant de maladies non transmissibles qui ont pour origine une série de phénomènes nouveaux dont la surpopulation, l'émergence de sociétés vieillissantes, l'urbanisation, la pollution de l'environnement et le changement climatique.

Considérant l'imbrication des systèmes d'éducation, de recherche, de développement commercial et de réglementation dans lesquels les contributions de la chimie ont un impact sur la santé, le groupe C4S a identifié un certain nombre de fractures qui empêchent une contribution optimale des sciences chimiques dans le domaine de la santé [31]. Nous préconisons dès lors : (1) la re-contextualisation de l'interface chimie / santé par la création et la reconnaissance d'un nouveau domaine « Sciences Chimiques et Santé », qui devrait consolider l'enseignement et la recherche dans le domaine et créer un groupe transdisciplinaire capable d'entreprendre des recherches transversales et systémiques impliquant des problèmes multidimensionnels complexes, (2) le renforcement de l'éducation transdisciplinaire, la recherche et l'innovation dans les pays souhaitant développer leur industrie pharmaceutique, et (3) l'adoption d'une réglementation intégrée des produits pharmaceutiques, des aliments et de l'environnement.

8. Défense et promotion de la chimie

Le groupe C4S a souligné la nécessité d'attirer de nouveaux « leaders » qui contribueraient à conduire les réformes nécessaires dans la discipline, à assurer l'adéquation des sciences chimiques aux défis contemporains et à attirer un soutien appréciable en reconnaissance de la contribution des sciences chimiques au progrès à l'échelle mondiale [32]. Nous avons fait valoir qu'il fallait pour ce faire définir en premier lieu, de manière claire, les objectifs susceptibles de résoudre les problèmes sociétaux, tels que ceux édictés dans le programme cadre de l'OWC et le faire en adoptant un comportement éthique.

La réponse à la question où sont les « leaders » ? est que chacun doit devenir un « leader » : chimistes à titre individuel, départements de chimie dans les universités et les collèges, sociétés savantes, groupes de défense de l'environnement, agences gouvernementales et industries. Ils doivent agir aussi bien individuellement que collectivement par le biais d'initiatives coordonnées. Cette responsabilité partagée devrait favoriser l'émergence d'ardents défenseurs de la chimie utilisant de nouveaux modèles de communication qui devraient avoir un impact encore plus important auprès du public.

9. La science à l'ère de la « contre-vérité »

On a vu émerger au cours des dernières années, non seulement en chimie, mais aussi dans l'ensemble des domaines scientifiques et bien au-delà, un phénomène connu sous le vocable de « contre-vérité » [33].

Ceci n'est pas nouveau et au cours de l'histoire les exemples de déni de faits prouvés scientifiquement sont pléthore mais le phénomène s'est fortement accentué au cours de ces dernières décennies. On a constaté la diffusion délibérée de mensonges, une désinformation et une propagande mensongère délibérée, y compris sur des faits et des interprétations prouvées scientifiquement.

C'est entre autres le cas des dénis (a) du rôle positif de la vaccination pour prévenir des maladies graves et mortelles, (b) des conséquences sur la santé de modes de vie particuliers, (c) de la pollution de l'environnement et du changement climatique (d), de questions sociétales impliquant l'économie et la politique. Il en a résulté une distorsion des comportements, des positions politiques, des choix de vote et des modes de vie, avec des impacts aux niveaux individuel, communautaire, national et même mondial.

Nous avons attiré l'attention sur la nécessité pour les scientifiques, y compris les chimistes, de s'opposer activement à la « contre-vérité », en luttant contre ses effets insidieux, en dénonçant activement les mensonges, en présentant objectivement les faits authentiques d'une manière compréhensible au public, aux politiciens, aux décideurs, et en adoptant et promouvant la pratique de « l'esprit scientifique » [34, 35, 36]. Ce terme a été inventé par Nehru [37] en 1946 pour décrire un mode de vie qui rejette la pensée antiscience, et implique l'utilisation d'un processus logique de réflexion et d'action tant individuel que social et l'application de la « méthode scientifique » en y intégrant non seulement les notions de questionnement, d'expérimentation, d'argumentation, d'analyse et de communication mais aussi des éléments d'équité, d'égalité et de démocratie.

Il nous paraît urgent que les scientifiques et les institutions scientifiques développent des stratégies et déploient des moyens permettant de dévoiler au public, aux politiciens et aux médias l'importance

et les implications des découvertes scientifiques en particulier celles ayant un impact sur la société et sur l'environnement. Il faut qu'ils mettent en exergue, à cette occasion, les principes de la méthode scientifique et en particulier sa rigueur basée sur des faits et des théories testées et validées. À plus long terme, il faudrait développer leur esprit critique afin qu'ils utilisent ces préceptes pour appréhender et identifier les « contre-vérités » et les tactiques favorisant leur diffusion. Dans ce contexte les scientifiques devraient appliquer à la lettre les codes de bonne conduite et s'interdire toute diffusion de données falsifiées ou même exagérées et de dénoncer vigoureusement toute tentative tendant à le faire.

10. Publications scientifiques

Nous avons analysé le système d'édition scientifique dans le domaine des sciences chimiques [38] et y avons décelé un malaise profond, dommageable non seulement pour la science mais aussi pour la carrière de nombreux chercheurs. Il entache la réputation du monde de l'édition scientifique en particulier son honnêteté et son éthique et en avons identifié les raisons.

Cet état de fait résulte de la conjonction entre l'objectif primaire de la publication scientifique qui est de diffuser, le plus largement, les résultats des recherches et les théories, souvent après examen critique, et ce faisant de contribuer au développement des connaissances et celui de l'utiliser, au travers d'indicateurs quantitatifs pour évaluer les auteurs, influencer leur nomination, leur promotion, le financement de leurs projets et les distinguer pour l'attribution de prix. Ceci crée des conflits d'intérêts tant pour les auteurs que les éditeurs, et conduit à un comportement malsain, contraire à l'éthique, ou malhonnête.

Pour contrer cet état de fait, nous avons suggéré qu'il ne fallait pas rechercher des solutions partielles et qu'il était opportun d'inventer un nouveau système qui éviterait les dérives décrites ci-dessus et servirait tant les intérêts de la science que ceux des chercheurs et de la société. Il devrait de plus garantir les mêmes chances à tous les chercheurs – quelle que soit leur renommée scientifique, la localisation de leur institut ou leur sexe

– de publier leurs résultats, d'en tirer parti, de permettre à tous les scientifiques d'accéder gratuitement à tous les travaux publiés par les autres auteurs et de leur garantir ainsi qu'au public et aux autorités de tutelle, la véracité et fiabilité des résultats publiés.

Les grandes lignes du plan que nous proposons sont divulguées ci-dessous. Il implique trois systèmes intimement imbriqués.

- Le système financier est le nœud du problème. Il faudrait dès lors (a) identifier le ou les payeurs ainsi que le montant des sommes dont ils devraient s'acquitter pour permettre un accès gratuit aux publications à tous les lecteurs sans discrimination (b) restreindre les bénéfices outrageux engrangés par de nombreuses maisons d'édition.

L'avènement du modèle de « Libre Accès » (Open Access) en ligne, aux revues scientifiques et ses nombreuses variantes comme l'auto-archivage (Voie Verte) ou le modèle auteur-payeur (Voie Or) ont favorisé la multiplication de journaux prédateurs [39] qui ont un effet déplorable sur les chercheurs et la recherche. Il est dès lors impératif de proposer des solutions qui minimisent les coûts, seraient bénéfiques financièrement aux utilisateurs et diminueraient l'attrait du gain propice à l'apparition de journaux prédateurs.

Une solution évidente serait de (a) favoriser les formats électroniques en excluant les versions papier et (b) réformer la gestion coûteuse des systèmes d'évaluation. Dans ce contexte nous appelons les bailleurs de fonds scientifiques, les fondations scientifiques, les Universités, l'industrie et les politiciens d'œuvrer de concert pour exiger que les résultats des recherches qu'ils subsidient soient libres d'accès, comme ils se sont déjà engagés à le faire et pour proposer un processus pérenne qui rende leur décision effective. Dans ce contexte on peut citer la création de nombreux sites d'auto-archivage en particulier un site centralisé, à vocation nationale (HAL) [40] créé par le CNRS (Centre nationale de la Recherche Scientifique) en France au début des années 2000. La plupart des institutions de recherche françaises ont adhéré au projet HAL en 2006 et se sont engagées à participer au développement de cette archive en signant un « protocole d'accord » (actuellement 1.531.627 ressources dont 515.529 pleins textes). HAL contient à ce jour 79707 documents dont 56148 articles). Presque au même moment, en 2005,

l'Ifremer, un organisme de recherche français, a mis en place une archive institutionnelle (Archimer) [41]. Un article sur l'auto-archivage en France est apparu en 2008 [42]. Plus récemment l'Union européenne a créé une nouvelle plateforme [43] dont le développement pourrait être prometteur.

- Système de revue par les pairs : Il est de plus en plus évident que le système traditionnel d'évaluation par les pairs des articles soumis pour publication ne fonctionne plus efficacement vu le nombre sans cesse croissant d'articles introduits dans le système. Il s'avère aussi de moins en moins fiable car on recense de plus en plus de cas où les examinateurs ont été incapables de détecter des données truquées.

Il y a aussi un manque de confiance croissant dû à la non-transparence du processus et au caractère aléatoire des décisions.

De nouveaux modèles d'évaluation ont été proposés dont certains ont été testés avec succès. Entre autres le « commentaire ouvert aux pairs » qui permet à tout un chacun impliqué dans le domaine d'associer, sans restriction de temps, son avis à une ou plusieurs publications mises en ligne par un journal. Ce système très récemment implémenté aurait entre autres avantages celui de la transparence, du contrôle continu de la véracité des résultats et de permettre l'accès aux lecteurs à ces informations. Ces modèles et pratiques qui impliquent entre autres des « réseaux sociaux » méritent d'être testés sur une plus longue période. Dans d'autres cas comme celui de « HAL » décrit ci-dessus seul le dépôt sur le site du document est acté et le système d'évaluation n'existe pas [40].

Il est évident que l'avènement du Web, de l'accès en ligne aux articles, et dans certains cas de l'accès gratuit a ébranlé le domaine de l'édition. Bien que des solutions aient été proposées, aucun système universel qui satisfasse à toutes les exigences n'a à ce jour été trouvé pour se substituer à l'ancien. De toute manière, et quel que soit le nouveau système qui émergera, Il faudra qu'il permette de traquer les scientifiques qui déforment ou falsifient délibérément des données. Il serait souhaitable qu'ils encourrent de fortes pénalités, rigoureusement appliquées et rendues systématiquement publiques et

qu'éventuellement ils ne puissent plus exercer et soient interdits de financement.

- L'évaluation de la recherche et des chercheurs : Les pratiques actuelles en matière d'évaluation de la valeur scientifique d'un chercheur mettent un accent excessif sur de nombreux paramètres impliquant les publications. Entre autres le taux de citation des articles et la renommée des revues dans lesquelles ils apparaissent [44]. Ces mesures sont celles qui impactent actuellement le plus négativement les systèmes de publication scientifique car elles sont souvent utilisées de façon inappropriée pour évaluer la notoriété des auteurs et jouent un rôle prépondérant dans leur promotion et sur leur carrière professionnelle. Elles sont utilisées d'une manière aveugle, même par les experts, et se substituent aux jugements qualitatifs sur la valeur du contenu des publications, de leur originalité et de l'impact que les résultats pourraient avoir sur la discipline. La Déclaration de San Francisco sur l'évaluation de la recherche (DORA) souligne que les bailleurs de fonds et les institutions devraient reconnaître que « le contenu scientifique d'un article est beaucoup plus important que les paramètres de publication ou la nature de la revue dans laquelle il est publié » et que les maisons d'édition devraient réduire drastiquement l'importance accordée à la valeur du facteur d'impact qui n'est en réalité qu'un outil promotionnel de leurs revues [45]. Nous pensons qu'il est plus que jamais nécessaire de supprimer l'utilisation de toutes les métriques de publication pour les évaluations des auteurs et en particulier du « facteur d'impact » même comme indicateur de la qualité des revues. Les institutions académiques, les agences de financement de la recherche et les organismes représentatifs des professionnels de recherche devraient s'engager à générer un « DORA 2 » et à promouvoir fortement son application au niveau mondial.

11. Les Sciences Chimiques : l'égalité des genres, la diversité et l'inclusion

De nombreux individus et groupes dans le monde souffrent de préjugés, d'exclusion, de malveillance et

parfois même de violences physiques en contradiction avec la Déclaration Universelle des Droits de l'Homme inscrite dans la chartre des Nations Unies [46]. En conséquence, les campagnes en faveur de l'équité, la diversité et l'inclusion (EDI) ont pris de l'ampleur dans le monde ces dernières années et ont touché de nombreux domaines. La communauté scientifique se doit de s'engager très activement dans l'EDI - non seulement pour se défaire des mauvaises pratiques, et en particulier celles reprises ci-dessus mais aussi pour profiter de l'opportunité de côtoyer des personnes d'origines différentes, ayant des antécédents disparates, et de partager leurs expériences. Ceci devrait contribuer à maximiser l'innovation et la créativité en science [47,48] et à renforcer les capacités de la science à s'attaquer aux problèmes mondiaux, à aider à atteindre les ODD et contribuer à créer « un avenir partagé » dans un monde fracturé [49].

Nous avons avec le Professeur Vivian Yam de l'Université de Hong Kong (HKU) [50], envisagé de combattre les formes conscientes ou inconscientes de discrimination dans les sciences et d'inciter les chimistes à jouer un rôle militant contre les préjugés en (1) devenant un modèle de bonne pratique (2) développant des compétences fonctionnelles par la formation à la compétence culturelle (relations interculturelles) en (3) promouvant les comportements qui contribuent au mieux à améliorer l'égalité, la diversité et l'inclusion [51,52].

Conclusion

Nous avons été amenés au cours de cet exposé à détailler la nature des changements et des réformes que les chimistes devaient rapidement initier pour rendre à leur science le dynamisme et la place qu'elle occupait jusqu'à la fin de la première moitié du 20^{ème} siècle et pour réactualiser son image auprès du public et des médias. Nous avons constaté à cette occasion que l'éducation jouait sans conteste un rôle prépondérant et qu'il fallait prôner des enseignements transdisciplinaires, valorisant la pensée systémique où la chimie serait perçue comme une science pérenne, au service de la société. La mise en pratique du concept d'approche systémique aux milieux scientifiques et sociétaux dans lesquels les sciences chimiques

sont impliquées nous ont conduits à proposer des réformes drastiques dans l'éducation, la recherche et la pratique de la chimie en général mais aussi dans les domaines tels que la chimie et la santé, l'édition scientifique et la recherche de l'équité, de la diversité et de l'inclusion.

Nous avons souligné que la réalisation de ces réformes nécessite des efforts de l'ensemble des acteurs impliqués de près ou de loin dans les sciences chimiques, y compris les éducateurs, les chercheurs, les organismes professionnels et les associations aux niveaux national et international. Pour ce faire Il sera nécessaire de s'attaquer à des situations difficiles et aux droits acquis. Ce sera le prix à payer pour restaurer la confiance et le soutien aux sciences chimiques d'un public qui devrait être assuré de son éthique, de la maîtrise de ses procédés de production et de la valeur de ses produits.

Informations sur les auteurs

Henning Hopf possède la nationalité allemande. Il a été Président de la Gesellschaft Deutscher Chemiker (Société Chimique Allemande), et Professeur de chimie organique aux Universités de Würzburg puis à celle de Braunschweig (TUB), où il est actuellement Professeur Émérite. Il est membre de l'Assemblée Générale de l'IOCD.

Alain Krief possède la double nationalité française et tunisienne. Il a été Président de la Société Royale de Chimie, en Belgique, et Professeur de chimie organique à l'Université de Namur où il est actuellement Professeur Émérite. Il est Professeur visiteur au centre de Recherche Hussain Ebrahim Jamal Research Institute of Chemistry, de l'Université de Karachi, Karachi, Pakistan. Il est depuis 2010 Directeur Exécutif de l'IOCD.

Goverdhan Mehta possède la nationalité indienne. Il a été Président de l'Indian National Science Academy, Directeur de l'Indian Institute of Science de Bangalor et, Fondateur, Vice-Chancellor et Professeur à l'Université d'Hyderabad, où il est University Distinguished Professor and Dr. Kallam Anji Reddy Chair in the School of Chemistry. Il est membre de l'Assemblée Générale de l'IOCD.

Stephen Matlin possède la nationalité britannique et a été Professeur de chimie biologique à la City University à Londres et à l'Université de Warwick au Royaume-Uni ainsi que Directeur Exécutif du Global Forum for Health Research à Genève. Il est présentement Professeur visiteur à l'Institute of Global Health Innovation à Imperial College London and Senior Fellow in the Global Health Centre at the Graduate Institute à Genève. Il est membre de l'Assemblée Générale de l'IOCD et son Directeur du Développement Stratégique.

Remerciements

Les auteurs remercient l'IOCD pour l'intérêt porté à ce projet. Nous avons aussi apprécié le soutien financier de : la Gesellschaft Deutscher Chemiker (Allemagne), la Royal Society of Chemistry (Royaume Uni), Syngenta (Suisse) et l'hospitalité de l'Université de Hyderabad et de l'Indian Institute of Chemical Technology (CSIR, Hyderabad) (Inde) et de son Directeur le Professeur S. Chandrasekhar.

Références

- [1] S. A. Matlin, B. M. Abegaz, *The Chemical Element: Chemistry's Contribution to Our Global Future*, J. Garcia-Martinez, E. Serrano-Torregrosa (eds), Wiley-VCH, Weinheim, 2011, Chapitre 1, 1-70. Accessible à : www.forjaweb.com/thechemicalelement/content/3527328807_c01.pdf.
- [2] S. A. Matlin, G. Mehta, H. Hopf, *Science*, 2015, 347, 1179.
- [3] S. A. Matlin, G. Mehta, H. Hopf, A. Krief, *Atlas of Science*, 27 janvier 2016. Accessible à : <http://atlasofscience.org/repositioning-chemistry-for-the-21st-century/>.
- [4] S. A. Matlin, *The Contribution of the Chemical Sciences to Global Progress: Achievements, Prospects and Challenges*. Document présenté à la Gordon Research Conference on *Chemistry Education Research & Practice: Chemistry Education as an Agent in Global Progress*. Bates College, Lewiston ME, USA, 21-26 juin 2015, 11 pp. Accessible à : www.iocd.org/v2_PDF/ChemContribGlobalProgress2015Matlin.pdf.
- [5] UN, *Transforming our world: the 2030 Agenda for Sustainable Development*. Résolution adoptée par l'Assemblée Générale le 25 septembre 2015. New York: UN document A/70/L.1. Accessible à : www.un.org/ga/search/view_doc.asp?symbol=A/RES/70/1&Lang=E.
- [6] <http://www.un.org/french/millenaire/>
- [7] <http://www.un.org/fr/millenniumgoals/bkgd.shtml>
- [8] S. A. Matlin, G. Mehta, H. Hopf, A. Krief, *Nature Chem.*, 2015, 7, 941-943.
- [9] H. Hopf, A. Krief, S. A. Matlin, G. Mehta, *Nachrichten aus der Chemie*, 2016, 64, 547-548.

- [10] J. Stilgoe, R. Owen, P. Macnaghten, *Research Policy* 2013, 42(9), 1568-1580. Accessible à : <https://doi.org/10.1016/j.respol.2013.05.008>.
- [11] S. A. Matlin, G. Mehta, H. Hopf, A. Krief, *Nature Chem.*, 2016, 8, 393-6.
- [12] Site web : 'One-world' chemistry. Accessible à : www.oneworldchemistry.org.
- [13] H. Hopf, S. A. Matlin, A. Krief, G. Mehta, *Nachrichten aus der Chemie* 2016, 64, 1190-1191.
- [14] H. Hopf, S. A. Matlin, A. Krief, G. Mehta, *Die Rolle der chemischen Wissenschaften im 21. Jahrhundert - one-world chemistry*. T.K. Lindhorst, H.-J. Quadbeck-Seeger, Gesellschaft Deutscher Chemiker, Unendliche Weiten: Kreuz und quer durchs Chemie-Universum. Weinheim: Wiley-VCH 2017, 183-188. Accessible à : www.wiley-vch.de/en?option=com_eshop&view=product&isbn=3-527-34203-6.
- [15] H. Hopf, G. Mehta, A. Krief, S. A. Matlin, *Chem. Soc. Japan: Chemistry and Chemical Industry*, 2017, 10, 873-875. Version anglaise accessible à : www.chemistry.or.jp/opinion/ronsetsu1710-2e.pdf; et 2017, 10, 876-878. Version japonaise accessible à : www.chemistry.or.jp/opinion/ronsetsu1710-2j.pdf.
- [16] G. Donnadieu, D. Durand, D. Neel, E. Nunez, *Saint-Paul Association Française de Science des Systèmes*. Accessible à : <http://www.afsctet.asso.fr/SystemicApproach.pdf>.
- [17] U. Zoller, *Envir. Sci. and Pollution Res.*, 2000, 7, 63-5. Accessible à : www.ildesal.org/il/pdf/Professors/Uri_Zoller/5.pdf.
- [18] L. Von Bertalanffy, *General systems theory: foundations, development, application*, New York : George Braziller, 1968, 306pp. Accessible à : https://monoskop.org/images/7/77/Von_Bertalanffy_Ludwig_General_System_Theory_1968.pdf
- [19] *Systems thinking : Definitions*, Waters Foundation 2017. Accessible à : <http://watersfoundation.org/systems-thinking/definitions/>
- [20] K. Boersma, A. J. Waarlo, K. Klaassen, *J. Biol. Educ.*, 2011, 45, 190-197, DOI:10.1080/00219266.2011.627139.
- [21] D. Fordyce, *Eur. J. Engineering Educ.*, 1988, 13, 283-292; publié en ligne 26 Apr 2007, <https://doi.org/10.1080/03043798808939427>.
- [22] Peter Mahaffy, The King's University Center for Visualization in Science, Edmonton, Canada.
- [23] Accessible à : https://fr.wikipedia.org/wiki/Limites_planétaires
- [24] S. A. Matlin, P. G. Mahaffy, *One-World Chemistry: Implications for Education ; International Organization for Chemical Sciences in Development*, septembre 2017, 6pp. Accessible à : http://www.iocd.org/v2_PDF/OWC-ImplicationsChemEd2017-2wcc-p.pdf
- [25] P. G. Mahaffy, A. Krief, H. Hopf, G. Mehta, S. A. Matlin, *Reorienting chemistry education through systems thinking*, *Nature Reviews Chemistry*, 2018, 2, 1-3, doi:10.1038/s41570.018.0126.
- [26] Accessible à : http://publications.jrc.ec.europa.eu/repository/bitstream/JRC48157/ilcd_handbook-general_guide_for_lca-detailed_guidance_12march2010_isbn_fin.pdf
- [27] *Learning Objectives and Strategies for Infusing Systems Thinking into (Post)-Secondary General Chemistry Education*, International Union for Pure and Applied Chemistry, projet numéro : 2017-010-1-050, initié le 1^{er} Mai 2017. Accessible à : https://iupac.org/projects/project-details/?project_nr=2017-010-1-050.
- [28] G. Mehta, A. Krief, H. Hopf, S. A. Matlin, *Chemical societies must adapt – here's how to do it*, *Chemistry World* 2016. Accessible à : www.chemistryworld.com/opinion/chemical-societies-must-adapt-heres-how-to-do-it/1017387.article.
- [29] S. A. Matlin, A. Krief, H. Hopf, G. Mehta, *Chemistry International*, 2017, 39, 15-19, doi: 10.1515/ci-2017-0105.
- [30] S. A. Matlin, *Globalization and development: The critical role of pharmaceutical and biomedical analysis*, International Organization for Chemical Sciences in Development, 2011. Accessible à : www.iocd.org/v2_PDF/Matlin23PBA-Keynote2011p.pdf.
- [31] S. A. Matlin, G. Mehta, A. Krief, H. Hopf, *ACS Omega*, 2017, 6819-6821, doi: 10.1021/acsomega.7b01463.
- [32] S. A. Matlin, G. Mehta, H. Hopf, A. Krief, *Chem & Eng News*, 2017, 95(6), 20-21. Accessible à : <http://cen.acs.org/articles/95/i6/Perspectives-Championing-chemistry.html?h=-1270860936>.
- [33] R. Keyes. *The Post-Truth Era: Dishonesty and Deception in Contemporary Life*, St. Martin's Press, New York, 2004. Accessible à : <https://ralphkeyes.com/book/the-post-truth-era/>
- [34] S. A. Matlin, H. Hopf, A. Krief, G. Mehta, *Why Scientists Are Marching*, Project Syndicate, 17 April 2017. Accessible à : www.project-syndicate.org/commentary/scientists-march-against-post-truth-policy-by-stephen-matlin-et-al-2017-04.
- [35] A. Krief, H. Hopf, G. Mehta, S. A. Matlin, *Current Science*, 2017, 112, 2173-2174. Accessible à : www.currentscience.ac.in/php/cissue.php.
- [36] H. Hopf, A. Krief, G. Mehta, S. A. Matlin, *Nachrichten aus der Chemie*, 2017, 65, 659-661, doi: 10.1002/nadc.20174064437.
- [37] J. Nehru, *The Discovery of India*, John Day, New York, 1946, p. 512.
- [38] S. A. Matlin, G. Mehta, A. Krief, H. Hopf, *Beilstein Magazine*, 2017, 3, No. 9, doi:10.3762/bmag.9.
- [39] J. Beall, *Nature News*, 2012, 489, issue 7415, p. 179.
- [40] Accessible à : <http://hal.archives-ouvertes.fr/>
- [41] Accessible à : <http://www.ifremer.fr/docelec>
- [42] H. Bosc, Liinc em Revista, v.4, n.2, septembre 2008, Rio de Janeiro, p. 196-217. Accessible à : <http://revista.ibict.br/liinc/article/view/3174/2839>
- [43] *Open Science : Implementation Roadmap for the European Open Science Cloud*, European Commission Directorate for Research and Innovation 2018. Accessible à : <https://ec.europa.eu/research/openscience/index.cfm>.
- [44] Accessible à : https://fr.wikipedia.org/wiki/Classification_des_revues_scientifiques.
- [45] San Francisco Declaration on Research Assessment, 2012. Accessible à : <https://sfidora.org/>
- [46] Universal Declaration of Human Rights, *United Nations*, New York 1948.
- [47] N. Bumpus, *Moving toward inclusion*, Science, 7 décembre 2015. Accessible à : www.sciencemag.org/careers/2015/12/moving-toward-inclusion.
- [48] F. Guterl, *Diversity in Science : Why It Is Essential for Excellence*, *Scientific American*, 1 octobre 2014. Accessible à : www.scientificamerican.com/article/diversity-in-science-why-it-is-essential-for-excellence/.
- [49] *World Economic Forum 2018 to call for strengthening cooperation in a fractured world*, *World Economic Forum*, Cologne, 16 octobre 2017. Accessible à : www.weforum.org/press/2017/09/world-economic-forum-2018-to-call-for-strengthening-cooperation-in-a-fractured-world/.
- [50] V. W. W. Yam, Chemistry Department, University of Hong Kong. Accessible à : <http://web.hku.hk/~wyyam/yam/homepage/>.
- [51] S. A. Matlin, V. W. W. Yam, H. Hopf, A. Krief, G. Mehta, *Tackling Science's Gender-Parity Problem*, mis en ligne par *Project Syndicate*, 9 février 2018 : Cet article a été diffusé mondialement dans les journaux. Accessible à : <https://www.project-syndicate.org/commentary/steps-toward-science-gender-parity-by-stephen-matlin-et-al-2018-02>.
- [52] G. Mehta, V. W. W. Yam, A. Krief, H. Hopf, S. A. Matlin, *The chemical sciences and equality, diversity and inclusion*, 2018, soumis.

Jacques de GERLACHE

Dr Sc Pharm, (éco)toxicologue, GreenFacts/Cogeneris,
avenue Winston Churchill 137/7 1180 Bruxelles,
jacquesdegerlache@gmail.com

Les substances chimiques : comment identifier leurs dangers potentiels et gérer les risques associés à leur exposition



1. Contexte : la difficulté de dépasser la limite de nos « connai-sciences »

Les individus que nous sommes ont souvent des difficultés à faire évoluer leurs opinions bien établies, même quand des faits ou la connaissance nouvelle de faits avérés devraient y mener. Comme certains tableaux de René Magritte nous en avertissent : « *Ceci n'est pas une pipe !* », nous savons pourtant qu'aucune de nos re-présentations (mentales) de la « réalité », quelle qu'elle soit : théorie, vision, plan, concept, paradigme, hypothèse, expertise, conviction, idéal, politique, ... n'est totalement conforme à « la réalité » et encore moins à la « Vérité » !

Chacun a en effet tendance à se construire et à ne communiquer que « sa » réalité et certains parmi les scientifiques les plus éminents n'échappent pas à ce piège ! C'est le physicien Max Planck qui considérait qu'« *une idée nouvelle ne triomphe jamais, mais que ce sont ses adversaires qui finissent par mourir* ».

Une limite particulière qui constitue dans ce contexte un des freins majeurs à la perception, la compréhension et la maîtrise de situations complexes que nos sociétés contemporaines ont à gérer, est que toute notre formation intellectuelle reste trop imprégnée du seul paradigme cartésien qui est, par essence, réducteur, dissociatif, logique, statique,

hiérarchique, face à un monde irréductible, global, en réseaux, dynamique, dissipatif.

Et si des démarches et méthodes complémentaires et plus intégratives - pour ne pas dire « systémiques », ce mot encore si souvent considéré péjorativement par beaucoup d'esprits dits « rationnels » - ont été développées et ont fait leurs preuves, elles ne sont toujours pas - ou si peu - enseignées... Dans son ouvrage « *Le Macroscop* », Joël de Rosnay explicite pourtant clairement la nécessaire complémentarité entre les deux démarches (figure 1).

Souvent c'est la méconnaissance de la méthode permettant d'intégrer la vision analytique et la vision systémique des processus complexes dans leur ensemble qui en rend difficile l'évaluation et celle des enjeux qui y sont liés. C'est ce qui suscite dans bien des domaines des débats d'opinion qui s'éloignent parfois des faits et rendent alors difficiles des décisions réglementaires raisonnables.

La « cas – ricature » de débat autour du glyphosate illustre bien ce manque de vision intégrative des faits objectifs : par exemple, sa classification par le *Centre International de Recherche sur le Cancer* (CIRC - OMS) comme « *cancérogène avéré pour l'animal et probable pour l'homme* » (**catégorie 2A**) est **basée, selon ses propres termes, sur sa propriété intrinsèque de danger** cancérogène, notion de danger que nous définirons par la suite. Par contre, la classification par l'*Agence Européenne de Sécurité Alimentaire* (EFSA) est basée sur le niveau de *risque*

Approche analytique	Approche systémique.
- Isole : se concentre sur les éléments ;	- Relie : se concentre sur les interactions entre les éléments ;
- Considère la nature des interactions ;	- Considère les effets des interactions ;
- S'appuie sur la précision des détails ;	- S'appuie sur la perception globale ;
- Modifie une variable à la fois ;	- Modifie des groupes de variables simultanément ;
- Indépendante de la durée ;	- Intègre durée et irréversibilité ;
- Approche efficace lorsque les interactions sont linéaires et faibles ;	- Approche efficace lorsque les interactions sont non linéaires et fortes ;
- Conduit à un enseignement par discipline (juxta disciplinaire).	- Conduit à un enseignement pluridisciplinaire

Joël de Rosnay, *Le Macroscop*e, page 119

Figure 1. La complémentarité entre l'approche analytique et l'approche systémique

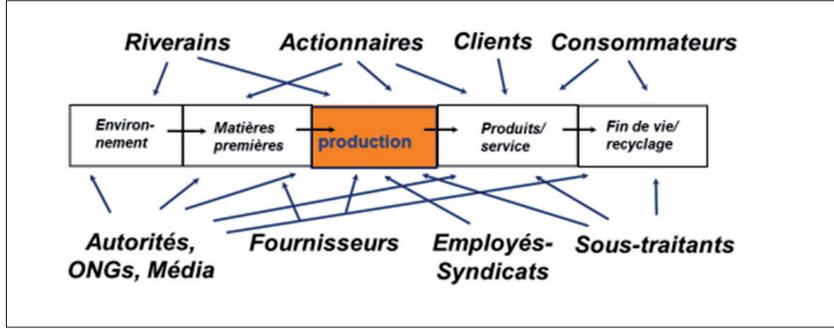


Figure 2. L'évolution des attentes de la société civile dans la gestion des activités économiques : le périmètre de la « valeur ajoutée » d'un produit s'est élargi et intègre aujourd'hui l'ensemble du cycle de vie

(la probabilité) d'être exposé à ce danger, ce qui est une notion différente et complémentaire sur laquelle nous reviendrons aussi. Contrairement à ce qui est proclamé trop souvent, les classifications de ces deux agences ne sont donc en rien contradictoires !

2. Entre faits et opinions, l'évolution des attentes de la société civile en matière de décisions réglementaires

Dans les dernières décennies, il y a eu une évolution de la société civile qui a multiplié les interventions de ses différentes parties prenantes dans les processus de décision et de gestion réglementaire (figure 2). Dans un tel contexte, il est souvent difficile de combler le fossé entre les attentes justifiées de la société civile en matière d'information sur les dangers et les risques liés notamment aux produits chimiques (fabrication, transport, usages,...), et les réponses, nécessairement rationnelles et factuelles, que doivent fournir ceux qui en sont « responsables ». Ces attentes ne sont en effet pas dénuées de dimensions « émotionnelles » face auxquelles ces réponses « technocrates » sont parfois considérées comme abstraites et frustrantes, surtout à

une époque où faits et « opinions » sont, délibérément ou non, mélangés et confondus (figure 3).

<u>attentes du public :</u>	<u>messages techniciens :</u>
♦ avoir confiance	> "faites-nous confiance !"
♦ être protégé	> le risque "tolérable" !
♦ des certitudes	> une incertitude statistique
♦ identification	> une justification
♦ de l'émotion	> des arguments rationnels
♦ une "raison d'être"	> la compétitivité !
♦ de la pédagogie	> de l'information obscure ..
♦ de la « nature »	> rien que du technique !
♦ un libre choix	> l' intérêt "collectif" !
♦ NIMBY !	>le fait accompli de la présence

NIMBY : « Not in my backyard ! » : « Pas dans mon jardin ! »

Figure 3. Le fossé incontournable entre attentes du public et messages nécessairement techniciens des « responsables » !

Cette complémentarité d'une démarche dissociative et intégrative est pourtant un élément essentiel dans la démarche d'investigation en général et toxicologique ou encore plus, éco-toxicologique, en particulier : si la toxicologie est centrée sur la protection d'une seule espèce, l'espèce humaine, et sur la protection du seul individu (humain) à partir

d'une extrapolation des résultats de tous les tests et toutes expérimentations sur des espèces différentes d'animaux, l'écotoxicologie, par contre, est centrée sur la protection *de toutes* les espèces dans leurs structures, fonctions, populations et communautés, écosystèmes et toutes leurs interactions, ceci à partir d'un nombre limité de tests et d'expérimentations.

3. Une stratégie globale pour évaluer les dangers, les risques et la sécurité liés à l'exposition aux produits chimiques

Ce qui est proposé ici est dès lors une brève description de la méthode intégrative et réaliste qui est appliquée aujourd'hui au niveau européen pour l'évaluation des dangers et des risques liés à l'usage de substances chimiques ou biologiques :

1. *identifier les propriétés intrinsèquement dangereuses* des substances chimiques pour l'homme et/ou l'environnement ;
2. évaluer les risques associés aux formes d'exposition à celle(s)-ci ;
3. *intégrer les facteurs « externes »* comme le bilan risque/bénéfice lié à leur utilité, mais aussi leur acceptation sociale (ex : tabac), culturelle (ex : consommation de viande, d'alcool, de gluten,...), politique (ex : armes), éthique ou philosophique (ex : protection animale) ;
4. *identifier les contraintes technologiques* qui y sont liées (ex : substitution de produits « indispensables », telle la substitution des réfrigérants destructeurs de l'ozone ou du climat, pesticides) ;
5. *décider d'un niveau de sécurité* socialement « acceptable » (ex : concentrations limites de contaminants) ;
6. *Gérer les cas* où l'information disponible est (encore) insuffisante pour pouvoir décider sur base objective.

Pour s'y retrouver dans cette démarche permettant, d'une part d'identifier les propriétés dangereuses intrinsèques (« dangers » d'un agent, qu'il soit chimique mais aussi physique ou biologique) et, d'autre part, d'en évaluer les risques associés au fait d'y être exposé et de permettre de déterminer ceux qui, dans des conditions spécifiques d'exposition,

peuvent être considérés ou non comme acceptables ou « tolérables », il est utile de distinguer quatre pôles complémentaires mais souvent confondus (figure 4).

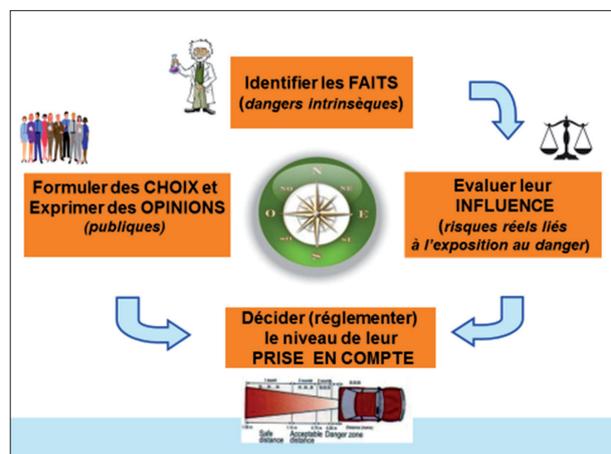


Figure 4. Les quatre pôles permettant de structurer une approche intégrée d'un enjeu sociétal sans perdre le nord !

► 1^{er} pôle : Identifier les dangers

La notion de « danger » décrit les propriétés indésirables intrinsèquement associées à la nature d'un élément : le sel est corrosif, la vitesse est dangereuse, certaines radiations, la dioxine ou l'alcool sont toxiques. Ce caractère dangereux dépend de l'intensité de l'exposition à cet effet. Elle-même est une combinaison de la dose et de la durée ou fréquence d'exposition à cet effet indésirable. Pour la plupart des agents chimiques, mais aussi biologiques et physiques (ondes, radiations, bruit, par exemple), des analyses et des tests (éco) toxicologiques permettent de déterminer le type d'effet, et donc de danger, et un « niveau sans effet ». Un effet toxique est dans ce contexte tout effet « indésirable ». Il y a cependant des différences spécifiques selon la sensibilité des espèces comme, par exemple, celles aux agents anti-infectieux ou aux pesticides par rapport à leurs espèces cibles ; ou encore, au sein de l'espèce humaine, l'ethnie, le sexe ou le profil individuel (génétique, épigénétique, physiologique et métabolique), l'âge, l'appartenance à des populations fragilisées ou malades.

Des processus physiologiques d'élimination et d'excrétion des substances, naturelles ou exogènes peuvent ainsi influencer significativement la toxicité intrinsèque d'un agent (bio)chimique. Ainsi, la modification biochimique (« métabolisme ») de

substances actives (ex : les hormones naturelles) au sein de l'organisme via des enzymes spécifiques est destinée à mettre fin à leur activité biologique et favoriser leur excrétion en les rendant solubles dans l'eau, et donc dans l'urine. Elle se produit essentiellement dans le foie, mais aussi les reins, les poumons, le tractus gastro-intestinal. Elle est donc un élément déterminant important de la durée et de l'intensité de l'effet d'une substance.

C'est par le même processus que l'organisme peut éliminer les substances exogènes peu ou pas solubles dans l'eau et susceptibles de s'accumuler dans les membranes cellulaires et les graisses. Par exemple, en transformant le benzène insoluble dans l'eau en phénol facilement excrété. Ce processus est néanmoins celui qui génère parfois des substances réellement toxiques et/ou cancérogènes. Comme en formant le DDE à partir du DDT ou les formes « époxy » du benzène ou celle du benzopyrène, l'un des hydrocarbures polycycliques présent dans la fumée de cigarette, qui sont les intermédiaires de substances réellement toxiques et cancérogènes. Cette caractéristique est par exemple aujourd'hui aussi de plus en plus prise en compte pour optimiser les traitements de chimiothérapie, souvent très toxiques.

Les propriétés dangereuses intrinsèques d'une substance sont donc caractérisées à partir de différents types de données toxicologiques expérimentales obtenues par une série de tests prédéfinis. Ces bases de données sont obligatoires pour obtenir une autorisation de leur mise sur le marché (Règlement européen REACH) ;

- o elles portent sur la toxicité aiguë et la toxicité chronique (résultant d'une exposition prolongée d'animaux de laboratoire) par voie orale et, si approprié, par inhalation et permettent de définir un « niveau sans effet (indésirable) » ;
- o elles intègrent aussi des données sur leur caractère cancérogène, mutagène et toxique pour la reproduction (« CMR ») ;
- o le cas échéant pour des substances existant déjà sur le marché ou présentes dans l'environnement, des données épidémiologiques (analyse d'exposition de populations humaines) et/ou toxicologiques complémentaires.

La toxicologie est donc une science pluridisciplinaire par nature qui implique, pour rassembler ces données, les multiples disciplines des sciences pharmaco-médicales tant humaines que vétérinaires :

- o pharmacologie, pharmacocinétique, (histo) pathologie, hématologie, ... ;
- o toxicologie analytique, « *in vivo* » et « *in vitro* » ;
- o toxicologie expérimentale et toxicologie clinique : toxicologie des expositions aiguës et à doses répétées : subaiguë, subchronique, chronique, multigénérationnelle ;
- o chimie clinique, toxicologie cellulaire, génétique (et « omique ») ;
- o immunotoxicité, toxicologie de la reproduction, cancérogénicité ;
- o toxicologie des mécanismes d'action et toxicologie épidémiologique ;
- o biostatistiques et modélisations mathématiques.

La toxicologie s'applique alors à l'évaluation de tous les agents, qu'ils soient physiques (ondes, radiations, ...), chimiques ou biologiques, y compris bien sûr les médicaments et/ou dispositifs médicaux et les produits chimiques industriels et phytopharmaceutiques (insecticides, herbicides, fongicides, ...), les additifs et contaminants, les organismes génétiquement modifiés, toutes les substances potentiellement ou réellement présentes dans les produits alimentaires et les matériaux d'emballage, biens de consommation, les produits industriels et ménagers, cosmétiques et produits de soins personnels, ceci au stade de la fabrication, de la distribution, de l'usage ou des déchets.

Pour évaluer la toxicité potentielle de ces agents vis-à-vis de l'environnement et des écosystèmes, on va en identifier en laboratoire et de façon reproductible la toxicité potentielle sur des organismes-type représentatifs de chaque niveau trophique. Ces tests de base sont réalisés sur des organismes aquatiques, ceux-ci étant plus facilement standardisables et reproductibles, et ont démontré leur caractère réellement représentatif :

- pour les végétaux : micro-algues (algues bleues - vertes, diatomées) ;
- pour les crustacés et mollusques : lentilles d'eau (daphnies) ;
- pour les mammifères : poissons : (truites arc-en-ciel, poissons exotiques d'aquarium) ;

- pour les microorganismes en charge de la biodégradation : bactéries spécifiques ou échantillons de « boues » de station d'épuration.

Quand il s'agit de produits délibérément destinés à être diffusés dans l'environnement (produits phytosanitaires particulièrement) ou présentant une préoccupation particulière, des tests complémentaires sont réalisés sur d'autres espèces-cibles : oiseaux, mammifères terrestres, abeilles, ...

Pour définir la valeur limite acceptable d'exposition à une substance, naturelle ou non, présentant des effets potentiellement dangereux ou indésirables, on établit à partir des résultats de la batterie de tests évoquée ci-dessus le seuil de concentration à partir duquel ces effets indésirables peuvent s'exercer.

Une marge (ou facteur) de sécurité est toujours incluse, marge qui tient compte des différences possibles entre espèces, entre individus et aussi des différences entre les observations en conditions expérimentales et la diversité des conditions réelles, humaines ou environnementales. Ce facteur est généralement compris entre 100 et 1000, en fonction notamment du nombre et types d'études d'essais effectués, du type d'effet (irréversible ou non), du degré de fiabilité des connaissances acquises sur les propriétés dangereuses de la substance concernée (figure 5).



Figure 5. Le degré de signification des facteurs de sécurité. Dans le cas du risque de collision sur autoroute, le facteur de sécurité est de 2 : 2 traits de 25 mètres ou 50 mètres. Toutes choses étant égales, si le facteur de 100 appliqué aux substances chimiques y était appliqué, cela permet d'apprécier ce que serait la distance de sécurité entre deux véhicules : 2,5 km !

Les méthodes d'évaluation des dangers prennent largement en compte les effets potentiels qui procurent le plus haut niveau de préoccupation, comme par exemple les effets immunologiques, la sensibilisation respiratoire, la cancérogénicité ou la toxicité pour la reproduction. Pour appréhender

le danger de toxicité potentielle de mélanges de substances (effet dits « cocktails »), la règle de l'additivité des doses est généralement appliquée, de nombreuses études ayant en effet montré que cela répond à la réalité des faits dans la plupart de cas, malgré d'éternels débats à ce sujet.

Actuellement dans ce domaine, le débat est particulièrement exacerbé par les questions liées aux expositions à faibles doses aux substances soupçonnées d'exercer des effets dits de perturbation hormonale : les fameux « perturbateurs endocriniens » (PE). La nature exacte des modes d'action de ces effets n'est cependant toujours pas claire, même lorsqu'un lien a été démontré entre un effet indésirable et l'exposition à un PE spécifique. La période d'exposition est un facteur important, comme dans l'utérus ou pendant les premiers stades de la vie néonatale. Et parfois il s'agit de situations d'exposition difficilement extrapolables à l'ensemble d'une population.

La difficulté actuelle de définir des seuils de danger tient pour beaucoup à l'absence encore d'une batterie de tests (éco)toxicologiques fiables qui permettrait une identification claire de ces dangers. Nous verrons plus loin comment faire face à ces « incertitudes » particulières sur la nature même d'une propriété dangereuse.

► 2^{ème} pôle : Evaluer les risques

Il s'agit alors d'établir le rapport entre le danger intrinsèque d'une substance et le risque potentiel d'y être exposé. C'est une étape critique qui est souvent mal interprétée du fait de la confusion (parfois délibérée ou non) existant entre les deux notions.

Le risque est donc lié au niveau d'exposition à un agent ayant des propriétés dangereuses ou indésirables ; le degré de risque dépend alors d'une combinaison de la *fréquence* d'exposition et de l'intensité de l'exposition :

$$\text{Risque} = \text{Danger} \times \text{Exposition}$$

Le risque est donc défini comme une probabilité d'exposition à un danger. Les niveaux d'exposition réels (mesurés ou calculés) ou attendus sont comparés aux seuils de danger (figure 6). Cela en y intégrant le degré d'incertitude compris dans les

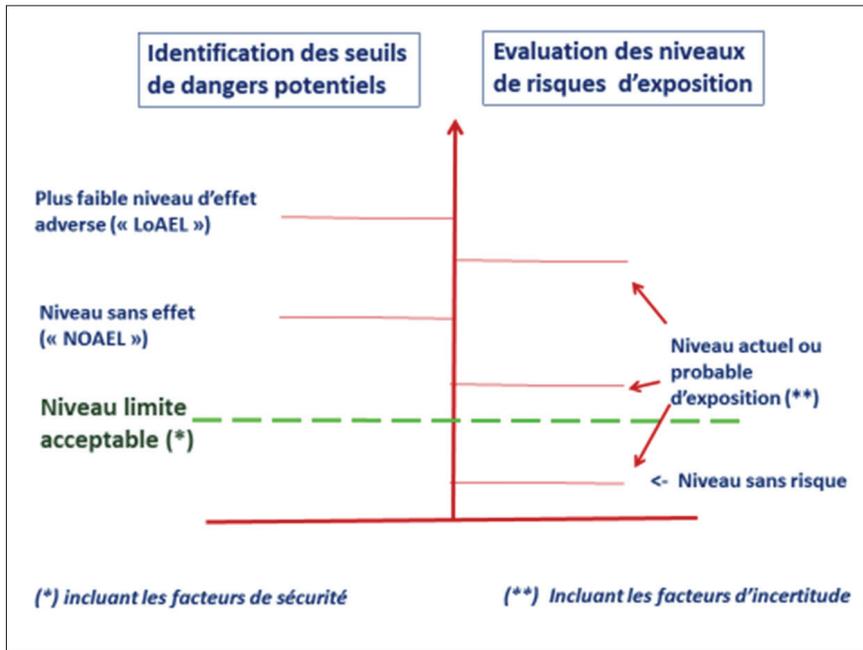


Figure 6. L'évaluation d'un niveau de sécurité par la comparaison entre seuil de danger et niveau de risque d'exposition

facteurs de sécurité évoquée plus haut mais aussi les caractéristiques du niveau d'exposition potentiel de populations spécifiques (« qui ?? » : professionnelles, grand public, écosystème) et intègre aussi une dimension « géographique » (« où ?? » : usine, habitat, lieux publics, ...).

A la différence d'un danger qui est intrinsèque à une substance et ne peut être modifié, le risque d'y être exposé peut souvent être maîtrisé par des mesures de prévention des sources d'émissions ou de protection, ceci en analysant le « comment ? » et le « pourquoi ? » de cette exposition.

Pour les produits chimiques ayant des modes d'action différents (agissant indépendamment), aucune preuve solide n'est disponible selon laquelle l'exposition à un mélange de ces substances produise des effets « multiplicateurs » et constitue un problème de santé ou pour l'environnement si, globalement, les niveaux d'exposition à l'ensemble de ces composés chimiques sont inférieurs à leurs niveaux sans effet. Alors que beaucoup de toxicologues ont rêvé de faire carrière en établissant de tels effets multiplicatifs [1], dans les nombreux cas étudiés plus spécifiquement, il a en effet été établi que l'addition des doses (ou concentrations) surestime même légèrement la toxicité réelle de leur mélange. Ceci suggère que, dans l'ensemble, l'utilisation du concept d'additivité des doses ou concentrations pour l'évaluation des risques sanitaires liés aux produits chimiques, même

via des mécanismes de toxicité encore inconnus, est globalement suffisamment protecteur.

Le cas des substances suspectées d'exercer des effets de perturbation hormonale

Aux faibles niveaux d'exposition rencontrés, il n'y a aujourd'hui toujours que des preuves limitées que certaines de ces substances exerçant potentiellement un effet de perturbation hormonale (danger) soient à l'origine de risques pour la santé rencontrés chez l'homme : baisse de la qualité du sperme et de la fertilité, fréquence accrue de certains types de cancers, augmentation du nombre d'avortements spontanés, anomalies congénitales des organes sexuels, ...

Les études expérimentales indiquent que de tels troubles du système endocrinien surviennent à des niveaux d'exposition qui semblent plus élevés que les seuils d'exposition actuels ou établis comme acceptables.

Ces effets justifient cependant la préoccupation que l'exposition simultanée à différentes substances douées de propriétés de perturbation hormonale puisse produire des effets indésirables, parfois même aux faibles niveaux d'exposition rencontrés pour chaque substance individuellement.

L'Union européenne a établi dans ce contexte une liste de 300 substances prioritaires potentiellement

susceptibles de perturbation endocrinienne, ce qui montre que cette question est prise très au sérieux, et le débat reste particulièrement exacerbé par les questions liées aux effets potentiels des « perturbateurs endocriniens » à de faibles doses.

Pour les effets sur les systèmes écologiques (l'« environnement ») en particulier, un rapport indique cependant que l'exposition à des mélanges de substances dissemblables agissant à des concentrations faibles, mais potentiellement pertinentes, devrait être considérée comme un problème possible, même si chacune des substances est présente individuellement à des « concentrations prédites comme sans effet » (*Predicted No Effect Concentrations*, « PNEC »).

Il est donc toujours nécessaire d'améliorer les méthodologies expérimentales et les connaissances, ainsi que de développer des approches plus intégratives ou systémiques pour l'évaluation des risques écologiques dans les conditions réalistes de la multiplicité des interactions liés à l'exposition dans l'environnement aux mélanges de substances chimiques.

► 3^{ème} pôle : la sécurité et la maîtrise des risques

Puisqu'un risque d'exposition à des agents potentiellement dangereux peut être réduit et donc souvent maîtrisé, sur base des niveaux d'exposition anticipés, évalués ou mesurés, de telles mesures de réduction de risque peuvent être identifiées, proposées et appliquées : modification du processus de production, dilution des produits, restrictions des usages, formations des utilisateurs, isolement et maîtrise des sources d'émissions, moyens de protection personnelle en milieu professionnel : casques, tenues, masques, ventilation, hygiène, ...

- En industrie, la maîtrise des risques intègre aussi la conception et la conduite de stratégies et d'études toxicologiques complémentaires et d'une documentation précise sur les dangers et les risques associés à la sécurité des produits : dossiers, fiches de données de sécurité et de matériaux, classification et étiquetage, scénarios-types d'exposition dans certaines applications ...
- En médecine, ce sera l'évaluation et le suivi des expositions individuelles, y compris pour les effets secondaires de médicaments,

le suivi médical et la médecine d'urgence, la gestion des « poisons », la médecine légale, ... ;

- Dans la vie courante : des mesures de sécurité vont de l'étiquetage des produits aux restrictions d'usage dans les applications non professionnelles, des bouchons de sécurité sur les flacons de produits dangereux aux équipements de protection, ... mais aussi pour d'autres types de risques de la désinfection de l'eau aux pare-chocs ou ceintures de sécurité, extincteurs dans les maisons, bassin de rétention sous les cuves à mazout, etc. ;

Ce sont ces mesures innombrables qui permettent la plupart du temps de bénéficier des avantages souvent significatifs de nombreux produits et de leurs applications en limitant à un niveau « acceptable » leurs effets indésirables.

Un niveau de sécurité qui sera considéré acceptable doit par ailleurs aussi intégrer des arbitrages entre avantages et inconvénients liés à l'utilisation de certaines substances comme la capacité technologique de maîtriser les risques ou les contraintes socio-économiques qu'il y aurait à renoncer à leurs « bienfaits » (ex : médicaments, produits anti-parasitaires, agents conservateurs, mais aussi les GSM, les carburants fossiles voire l'alcool ou le tabac ...). Cela implique donc de prendre aussi en compte une série de références sociales et sociétales, voire culturelles ou éthiques : choix politiques, philosophiques ou même émotionnels, ...

Ainsi, les risques considérés comme « acceptables » ne seront pas les mêmes pour des professionnels formés et protégés et pour les simples « riverains » d'une usine ; pour des médicaments et des aliments ; pour l'eau potable et pour l'alcool ou le tabac ; pour le risque automobile et aéronautique ; sur la route normale ou en rallye ; dans des pays plus ou moins exposés à d'autres risques (infectieux, de sécurité alimentaire, par exemple), en situations de guerre ou de paix, ...

Si, dans certains cas, des mesures de maîtrise des risques semblent insuffisantes pour respecter les niveaux de risques définis comme acceptables, d'autres options,

comme la substitution de la substance impliquée doivent être considérées. Ce fut le cas ces dernières décennies pour de très nombreuses substances comme, notamment, des solvants, des pesticides organo-chlorés, des additifs alimentaires ou les fameux CFC (*chloro-fluoro-carbones*) destructeurs de la couche d'ozone et, en particulier, pour les substances combinant les trois propriétés de persistance dans l'environnement, de bioaccumulation et de toxicité (les substances dites « PBT »).

La sécurité n'est donc pas définie par des critères absolus et la décision définissant un risque comme « acceptable » n'est pas (seulement) basée sur des considérations scientifiques ou médicales : c'est une limite de sécurité que la société choisit à un moment déterminé de considérer comme acceptable : c'est une responsabilité « politique » !

► 4^{ème} pôle : percevoir les risques et exprimer son opinion

La perception d'un risque n'est pas nécessairement liée à son importance objective. Le niveau de sécurité adopté sera donc plus ou moins accepté par les citoyens en fonction de la perception du risque et de son acceptation.

L'acceptation d'un risque implique en effet une dimension subjective et émotionnelle (figure 7) ; certains parfois en jouent, voire en abusent démagogiquement (« désinformation »). Or, une opinion, une « conviction », une fois formée, est très difficile à changer ! Et le problème est que, trop souvent, les opinions se forment indépendamment et préalablement à la connaissance des faits qui sont censés les alimenter...

risque « accepté »	fumer, skier, boire, ...
risque « toléré »	route, médicament, ...
risque « subi »	aliment, eau, usine, pesticides, nucléaire ...
risque « naturel »	familier, accidentel, mémorable, spectaculaire

Figure 7. La perception toute relative des « risques » par les individus

Or, un avantage ou « bénéfice » est le résultat attendu de toute activité présentant certains risques : pour manger, il fallait chasser ou il faut travailler ; pour se chauffer, il fallait couper du bois ; pour vendre, il faut fabriquer ; pour préserver sa santé (et celle

des autres), il faut notamment se faire vacciner ; pour son bien-être, il faut pratiquer un sport parfois « dangereux ».

C'est donc en amont des opinions que les faits « scientifiques » explicitant à la fois les dangers, les risques, mais aussi les bénéfices attendus, doivent être soumis aux parties prenantes. Ces faits doivent, bien sûr, être synthétisés et mis à disposition dans un langage accessible aux non-spécialistes :

- fidèles et strictement factuels, y compris dans leurs limites d'interprétation ;
- simplifiés dans leur expression (pas de jargon !) validée par des pairs.

Comment alors mieux faire la part des choses et (faire) prendre en compte à la fois les faits, leur contexte et signification concrète et aider à forger sur cette base les opinions pour prendre des décisions réglementaires importantes ? C'est un enjeu essentiel si l'on souhaite que les décisionnaires politiques proposent et soutiennent des mesures réglementaires qui soient à la fois raisonnables, efficaces et bien acceptées dans leur application.

Une contribution à une information objective et factuelle concernant dangers et risques est le but du site d'information de *GreenFacts* [2] qui, depuis 15 ans propose en plusieurs langues des résumés rigoureux et vérifiés de grands rapports internationaux de consensus en matière de santé et environnement établis par des institutions indépendantes (OMS, FAO, institutions européennes, ...) . Ecrits sans opinion ou commentaires associés, dans un langage accessible aux non-spécialistes, ils permettent à chacun de se constituer sa propre opinion sur le sujet traité et de ne pas dépendre seulement de celle, plus ou moins objective, de tiers...

4. Face à l'incertitude, le Principe de Précaution...

Certaines substances, on l'a vu, résistent encore parfois à la capacité d'analyse de leurs dangers intrinsèques, de leurs risques et de leurs conséquences : la « vache folle » ou les « poulets à la dioxine » à une certaine époque et aujourd'hui notamment le fipronil utilisé dans l'élevage des poulets ou le glyphosate, ou encore certains

perturbateurs endocriniens, certains nanomatériaux mais aussi certaines ondes électromagnétiques, certains OGM ou des applications futures de la « biologie synthétique » en particulier. L'objectif est alors de « gérer l'incertitude » et de pouvoir décider et agir réglementairement lorsque les « experts » ne peuvent (encore) se prononcer formellement. Le problème dans la pratique est que les mesures prises doivent être proportionnées au risque envisagé.

Le *Principe de Précaution* tel que défini par l'Union européenne [3] et reconnu par sa mention dans le traité de Maastricht établit que : « *Lorsque des éléments suffisamment étayés suggèrent qu'une activité est sérieusement soupçonnée de pouvoir causer des dommages irréversibles à l'environnement ou à la santé, des mesures doivent être prises, même si la preuve scientifique ultime ou le lien causal n'est pas encore formellement établi avec certitude.* » Dans certains États membres, comme la Belgique ou les Pays-Bas, les juridictions reconnaissent le principe de précaution pour autant qu'il ait été inscrit dans une loi spécifique et en France il a carrément été intégré dans la Constitution [4]. Il est possible alors de l'appliquer et d'interdire, de façon transitoire ou prolongée, l'utilisation d'un produit répondant à ses critères.

... et celui de Proportion !

Mais pour cela, et comme le recommandent explicitement les « *lignes de conduite* » de l'Union Européenne à ce sujet, il faut pouvoir appliquer en même temps un autre principe fondamental de notre « droit » : le Principe de Proportion !



Figure 8. L'indispensable équilibre entre principe de précaution et principe de proportion

Envisager la substitution d'un agent est un exemple-type de la nécessité de l'application de cet équilibre indispensable à respecter, entre Précaution et

Proportion dans la probabilité plus ou moins significative de voir les effets (risques) indésirables liés à des propriétés d'un produit de se manifester. Quand se pose la question de la substitution d'une substance ayant des propriétés « indésirables », il est cependant légitime, voire essentiel, de considérer aussi si ses propriétés « désirables » ne justifient pas des usages « indispensables » tout aussi importants pour notre santé ou l'environnement voire les modes de vie auxquels nous aspirons. Il s'agit donc de s'assurer que substituts éventuels garantissent le maintien de ces effets bénéfiques dans des applications considérées comme essentielles à notre bien-être... Par exemple, le feu, l'oxygène, le gaz en bouteille sont certes dangereux en soi, comme est risquée la surconsommation de sucre ou de sel, ou l'usage d'antiseptiques et antiparasitaires comme le DDT, toujours irremplaçable face à la malaria qui tue encore [5]. Face à cela, tabac et alcool et, de plus en plus, le cannabis par exemple, dont les effets indésirables ne sont plus à démontrer, restent totalement ignorés de ces procédures de substitution...

5. La gestion réglementaire des dangers et des risques liés aux substances chimiques au niveau européen

Pour gérer les dangers, risques et sécurité liés aux substances chimiques au niveau européen, Le Règlement REACH adopté en 2006 [6] a amélioré et harmonisé les dispositions relatives à la connaissance des propriétés des substances chimiques fabriquées ou mises sur le marché de l'Union Européenne, celles destinées à assurer la maîtrise des risques liés à leurs usages et, si besoin, à réduire ou interdire leur emploi. Pour toutes les substances chimiques, toute entreprise qui les fabrique, les importe ou les utilise doit déposer un dossier d'enregistrement auprès de l'Agence Européenne de Sécurité Chimique (ECHA). Des modalités d'enregistrement allégées sont appliquées pour certaines substances au stade de recherche ou seulement utilisées comme intermédiaires de fabrication. Une liste annexe énumère les substances « préoccupantes » ou celles qui présentent un risque considéré comme « non maîtrisé » et leurs utilisations sont alors soumises à une procédure d'autorisation particulière et

transitoire visant à éventuellement en limiter la fabrication, l'utilisation ou la mise sur le marché, voire à en interdire l'usage.

6. Conclusion : Des faits bien établis et un dialogue permanent entre parties prenantes sont essentiels pour aboutir à des décisions réglementaires pertinentes en matière d'usage des substances chimiques.

La prise de décisions raisonnables implique un dialogue constant entre toutes les parties prenantes, dialogue qui contribue à la construction d'opinions intégrant une mise en contexte des différents éléments. La démocratie repose en effet sur la transparence des choix dans lesquels les citoyens veulent à présent être considérés comme partenaires et pas seulement comme simples « administrés » ou « voisins encombrants ». Ils attendent en effet des produits une *valeur ajoutée*, des services qui répondent à leurs besoins, leurs attentes, leurs désirs. Certaines de ces « attentes » (alimentation, santé, transports, énergie, habitat, tabac, vitesse, mais aussi prix de revient, emploi, etc.) ne seront rencontrées qu'avec certains inconvénients (risques) ; à quel point est-on prêt à renoncer à ces bienfaits du fait de leur caractère parfois insoutenable ?

L'enjeu consiste donc à procurer aux citoyens les moyens de comprendre et de participer activement aux processus de décisions ! Mais, en retour, pour *pouvoir* assumer cette responsabilité, le citoyen doit *savoir* l'exercer et assumer son devoir de lucidité face aux faits et aux opinions qui lui sont soumis. Dans un environnement de plus en plus exposé aux opinions parfois les plus ésotériques que certains réseaux, et en particulier certains prétendument sociaux, tentent de leur infliger (« *fake news* » et autres ...), éviter donc de s'en remettre passivement aux positions toutes faites, simplistes et parfois démagogiques. Et ne pas oublier que, quelle que soit l'influence attribuée aux « lobbys » de toutes origines, ce sont bien les « représentants élus » par les citoyens qui portent la vraie responsabilité des décisions en poussant *in fine* sur les boutons de vote dans les assemblées...

C'est la construction de ce dialogue pédagogique permanent qui permettra à chaque citoyen d'être prêt à :

- o éviter l' « outrage » purement émotionnel ;
- o distinguer entre danger, risque et sécurité ;
- o mettre en balance risques et bénéfices ;
- o comprendre qu'accepter un risque implique de le choisir ;
- o mettre en perspective précaution et proportion ;
- o avoir plus confiance dans les arguments factuels que dans les opinions diverses le jour où des débats ou des crises apparaissent.

Vous retrouverez une brève présentation des notions *de Danger-Risque- Sécurité et Précaution* dans la petite vidéo d'animation :

www.youtube.com/watch?v=wRmfvFYDNr8

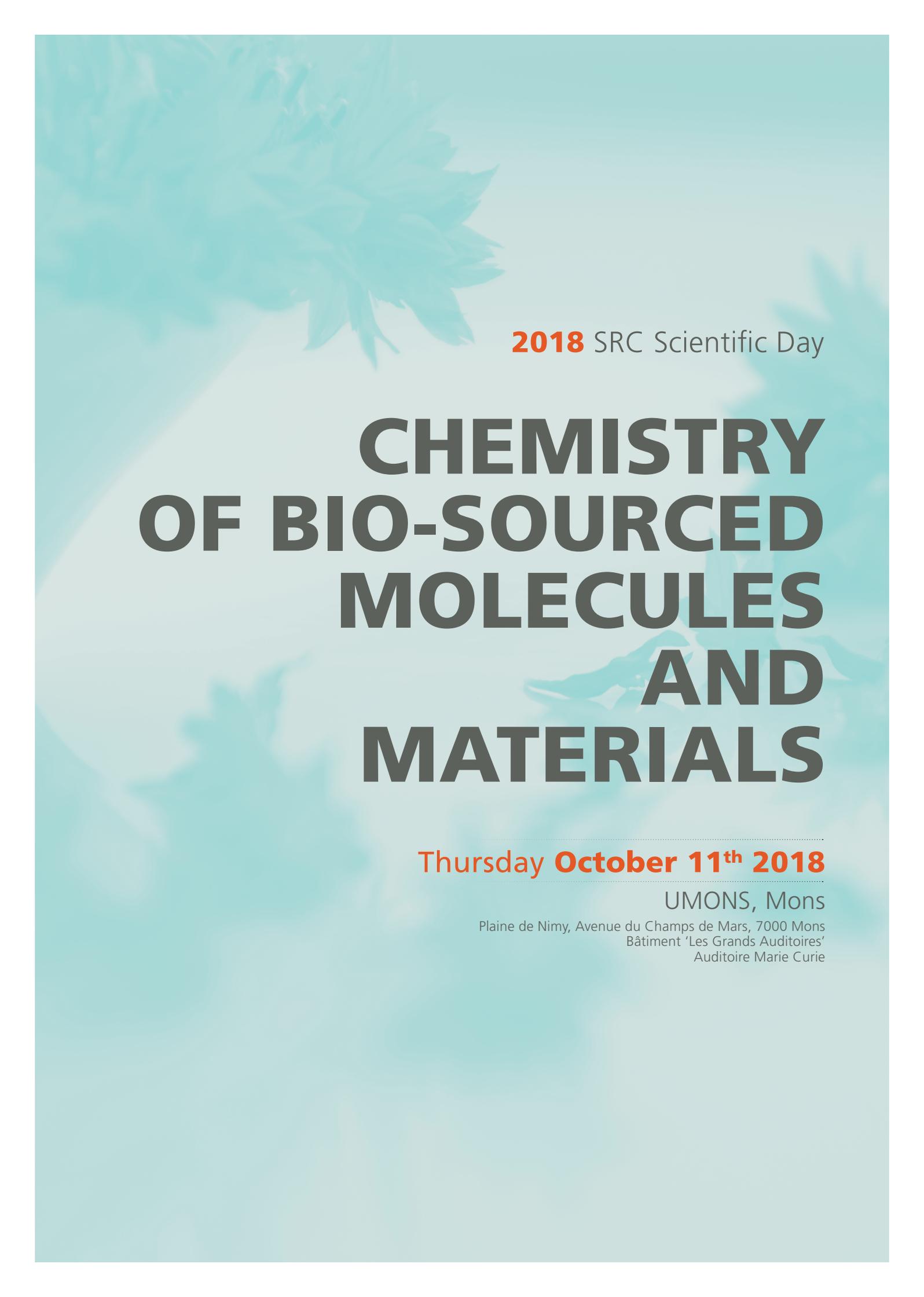
La version anglaise sous-titrée en 8 langues a dépassé les 315.000 vues :

www.youtube.com/watch?v=PZmNZi8bon8

Références

- [1] Il y eut même des fraudes scientifiques importantes dans ce domaine et la revue « Science » dut même officiellement demander de considérer qu'un article fameux sur des supposés effets combinés de substances organochlorées n'avait pas été publié !
- [2] www.greenfacts.org : plus de 150 sujets traités, 5 millions de visites par an.
- [3] Communication de la Commission sur le recours au principe de précaution, Commission européenne, COM(2000)1.
- [4] http://www.europarl.europa.eu/RegData/etudes/IDAN/2015/573876/EPRS_IDA%282015%29573876_FR.pdf
- [5] En 2015, selon l'OMS, on a encore enregistré environ 212 millions de cas et quelque 429 000 décès dus à cette maladie !. <http://www.who.int/features/factfiles/malaria/fr/>
- [6] REACH : *Registration, Evaluation, Authorization and restriction of CHemicals— Enregistrement, évaluation, autorisation et restriction des substances chimiques* ? C'est le Règlement de l'Union européenne qui a actualisé en 2006 l'ensemble de la législation européenne (plus de 40 directives) en matière de fabrication et d'usages des substances chimiques au travers d'un système intégré unique d'enregistrement, d'évaluation et d'autorisation des substances chimiques. <https://echa.europa.eu/fr/regulations/reach/understanding-reach>

08.30-09.00	Welcome
09.00-09.15	Introduction: Prof. Pascal Gerbaux (President of the Mons Section of SRC) and Prof. Claudine Buess-Herman (General Secretary of SRC)
09.15-10.05	Prof. Pierre Duez (UMONS) Pharmacology and chemistry of phytomedicines: a clue for the rational design of innovative drugs?
10.05-10.20	Oral communication of best master thesis (UNamur)
10.20-10.35	Oral communication of best master thesis (ULB)
10.35-11.05	Coffee break
11.05-11.20	Oral communication of best master thesis (UMONS)
11.20-12.10	Prof. Florent Allais (AgroParisTech) Transforming biomass and by-products into renewable molecules and polymers through the combination of white biotechnologies, green chemistry and downstream processing
12.10-14.15	Lunch and posters session
14.15-15.05	Prof. Serge Bourbigot (Université Lille 1, ENSCL) Fire protection from biomass: a journey to the flame retardancy of bio-based polymers
15.05-15.20	Oral communication of best master thesis (ULg)
15.20-15.35	Oral communication of best master thesis (UCL)
15.35-16.05	Coffee break
16.05-16.45	« C.G.B.-C.B.B. Incentive awards 2018 »
16.45-17.15	SRC, Solvay, and 2017 SRC triennial awards



2018 SRC Scientific Day

CHEMISTRY OF BIO-SOURCED MOLECULES AND MATERIALS

Thursday **October 11th 2018**

UMONS, Mons

Plaine de Nimy, Avenue du Champs de Mars, 7000 Mons
Bâtiment 'Les Grands Auditoires'
Auditoire Marie Curie

Pour vous faire membre de la SRC et accéder gratuitement à la revue Chimie Nouvelle :

il vous suffit de verser au compte 210-0420804-70 la somme indiquée dans le tableau ci-dessous :

Membres résidant en Belgique et au Luxembourg

Membres effectifs : **50 euros**

- participation gratuite ou à prix réduit à toutes les activités de la SRC
- abonnement gratuit à la revue "Chimie Nouvelle"
- accès gratuit à la bibliothèque de la SRC.

Membres associés : **25 euros**

- réservé, avec les mêmes avantages que les membres effectifs, aux jeunes diplômés du deuxième cycle pendant deux ans, aux professeurs de l'enseignement secondaire et aux retraités.

Membres Juniors : Gratuit

- réservé aux étudiants de dernière année du 2^e cycle universitaire (2^e master), des Ecoles d'Ingénieurs industriels et des graduats en Chimie et Biochimie avec les mêmes avantages que les membres effectifs.

Demandeurs d'emploi : **15 euros**

- mêmes avantages que les membres effectifs + insertion gratuite dans Chimie Nouvelle d'une annonce de demande d'emploi.

Membres résidant à l'étranger

Membres effectifs : **60 euros**

Membres associés : **35 euros**