

# CHIMIE NOUVELLE

LA REVUE DE CONTACT DE LA SOCIÉTÉ ROYALE DE CHIMIE

38<sup>ème</sup> année - novembre 2020



CN 135

## Ingénierie des matériaux

Insights into the physical properties  
of the MAX phases and MXenes: from experiments  
to first-principles modeling

A. CHAMPAGNE

1

## Imagerie médicale

Développement d'un agent de contraste pour l'IRM  
combinant l'imagerie paraCEST et du fluor 19

P. ERNOTTE, C. HENOUMONT, S. LAURENT

21

## Enseignement de la chimie

Une difficulté didactique en chimie générale :  
la pile du chimiste et la pile de l'ingénieur

E. SONVEAUX

27

## Jeunes chimistes

Des Nouvelles des Jeunes Chimistes

M. NEUMANN

41

## Directeurs de rédaction

Bernard Mahieu  
UCLouvain, 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

## Infographisme

emmanuel@norproduction.eu

## Comité de rédaction

Kristin Bartik, ULB  
Nicolas Blanchard, Université de Haute-Alsace-Université  
de Strasbourg  
Sophie Carenco, Sorbonne Université, Paris  
Frédéric Castet, Université de Bordeaux  
André Colas, Dow Corning  
Damien Debecker, UCLouvain  
Philippe Dubois, UMONS  
Gwilherm Evano, ULB  
Danielle Fauque, Université de Paris Sud  
Stéphane Gérard, Faculté de Pharmacie, Reims  
Bernard Joris, ULiège  
Sophie Laurent, UMONS  
Raphaël Robiette, UCLouvain  
Cédric Samuel, École des Mines de Douai  
Armand Soldera, Université de Sherbrooke  
Johan Wouters, UNamur

## 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 : BE60 2100 4208 0470

## Comité directeur

## Conseil de gestion

|                               |                       |                            |
|-------------------------------|-----------------------|----------------------------|
| Président                     | L. Provins, UCB       | laurent.provins@ucb.com    |
| Vice-présidente               | A.-S. Duwez, ULiège   | asduwez@uliege.be          |
| Président sortant             | B. Champagne, UNamur  | benoit.champagne@unamur.be |
| Secrétaire générale           | C. Buess-Herman, ULB  | cbuess@ulb.ac.be           |
| Trésorier                     | P. Laurent, ULB       | plaurant@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                         | M. Neumann, UNamur  | myriam.neumann@unamur.be    |
| Histoire et Enseignement<br>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        | G. Evano, ULB        | Gwilherm.Evano@ulb.be       |
| Louvain-la-Neuve | B. Elias, UCLouvain  | benjamin.elias@uclouvain.be |
| Mons             | P. Gerbaux, UMONS    | pascal.gerbaux@umons.ac.be  |
| Liège            | A. S. Duwez, ULiège  | asduwez@ulg.ac.be           |
| Namur            | B. Champagne, UNamur | benoit.champagne@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 : Claudine Buess-Herman,  
ULB, CP 160/07,  
avenue Roosevelt 50, 1050 Bruxelles

Les articles sont soumis à un processus de reviewing.  
Les annonces publicitaires sont établies sous la responsabilité des firmes.

« CHIMIE NOUVELLE » est un titre déposé

ISBN 0771-730X

Aurélië CHAMPAGNE

Institute of Condensed Matter and Nanosciences,  
 Université catholique de Louvain, Chemin des Etoiles 8,  
 B-1348 Louvain-la-Neuve, Belgium  
 aurelie.champagne@uclouvain.be  
 +32 (0) 10 47 85 66



# Insights into the physical properties of the MAX phases and MXenes: from experiments to first-principles modeling

## 1. Introduction and objectives

This article reports the main results obtained during my PhD thesis which was conducted under the supervision of Prof. Jean-Christophe Charlier. The materials studied herein include the three-dimensional (3D) MAX phases and their two-dimensional (2D) derivatives, MXenes.

The MAX phases are layered hexagonal 3D solids composed of 2D  $M_{n+1}X_n$  sheets separated by A layer [1], thus exhibiting a general formula  $M_{n+1}AX_n$ , where M represents an early transition metal, A is an element from groups 13 to 16, X is either C or N atom, and n varies from 1 to 3

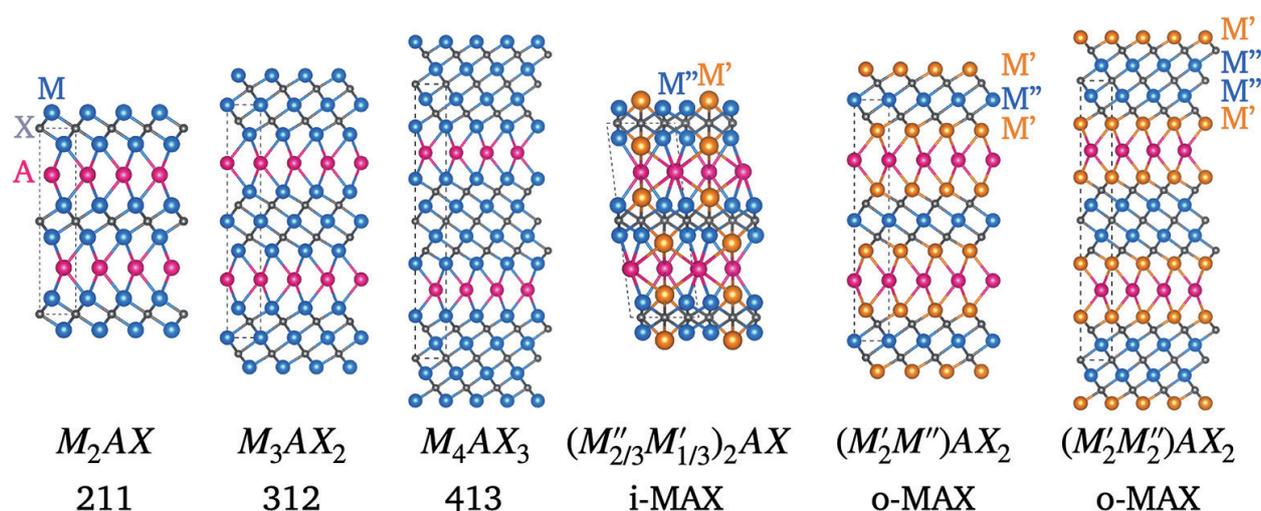


Figure 1. Atomic structure of existing MAX phases, including ternary  $M_{n+1}AX_n$  ( $n = 1, 2, 3$ ) phases, and quaternary in-plane ordered (i-MAX) and out-of-plane ordered (o-MAX) phases. The unit cells are represented with dashed lines and the M, A, and X elements are respectively represented by small blue/orange, pink, and gray spheres.

[1]. Depending on their  $n$  value, the MAX phases can be categorized as 211 phases for  $M_2AX$ , 312 phases for  $M_3AX_2$ , and 413 phases for  $M_4AX_3$  (Figure 1). The main difference between the structures of the 211, 312, and 413 phases is the number of  $M$  layers separating the  $A$  layers.

The MXenes are 2D transition metal carbides or nitrides obtained from the selective etching of  $A$  layers from the parent 3D MAX phases [2]. Since the etching process is often performed in hydrofluoric acid (HF) solution, MXenes have a general formula  $M_{n+1}X_nT_z$  ( $n = 1, 2, 3$ ) where  $T_z$  are termination groups such as  $-F$ ,  $-OH$ , or  $=O$ , mostly depending on the nature of the chemical environment [3].

This work had four main objectives. The first one was to investigate both experimentally and theoretically the electrical, vibrational, thermal, and elastic properties of the 3D MAX phase single crystals and the potential anisotropy thereof.

In particular,  $Cr_2AlC$  single crystals were studied (Figure 2(a)). The second goal involved the study of the recently discovered rare-earth (RE) containing MAX phases, coined RE-i-MAX, and the experimental characterization of monocrystalline samples (Figure 2(b)). As a third goal, the potential exfoliation of 3D MAX phases into their 2D counterparts, MXenes, was predicted theoretically. Eventually, the fourth goal concerned the 2D MXene systems, in particular the  $V_2CT_z$  ones (Figure 2(c)). It consisted in the investigation of their structural, electronic, and vibrational properties, including the establishment of their Raman fingerprint.

Most of the research projects carried out as part of this thesis consisted in both theoretical and experimental studies and involved close collaborations with different experimental groups, in particular those of M. W. Barsoum (Drexel University, USA), T. Ouisse (LMGP Grenoble, France), and J. Rosen (Linköping University, Sweden). First-

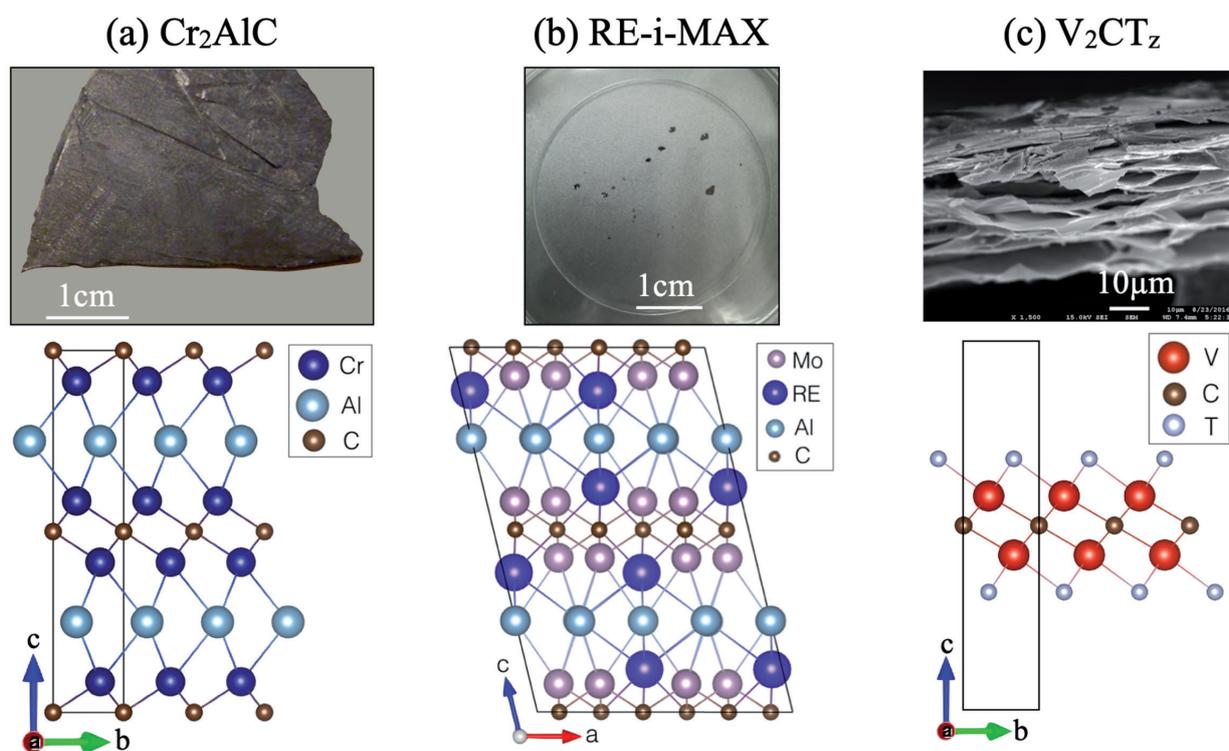


Figure 2. Materials investigated in this thesis, including 3D MAX phase single crystals: (a)  $Cr_2AlC$  and (b) RE-i-MAX, and 2D MXenes: (c)  $V_2CT_z$ .

principles calculations were usually performed within the Abinit or VASP package, using the generalized gradient approximation with norm-conserving or PAW pseudopotentials. For more information, please refer to our previous works.

Since both MAX phases and MXenes are relatively new compounds, the background and literature survey of their synthesis, structures, and properties are introduced in Sections 2 and 3, respectively. The physical properties of the ternary  $\text{Cr}_2\text{AlC}$  system are explored in Section 4, those of RE-i-MAX phases in Section 5, and those of 2D  $\text{V}_2\text{CT}_z$  systems in Section 6. Conclusions are drawn in Section 7.

## 2. An introduction to MAX phases

### 2.1. History of the MAX phases

The MAX phases have two histories [4]. The first one started in the early-1960s, when the group of Nowotny in Vienna synthesized a series of ternary carbides and nitrides including about 30 phases with the  $\text{M}_2\text{AX}$  chemistry [5]. At that time, these phases were called 'H-phases'. In 1967, Nowotny's group synthesized the first two 312 phases,  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  [6] and  $\text{Ti}_3\text{GeC}_2$  [7], with similar layered structures than the H-phases. In the early-1990s, the same group reported the synthesis of  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  [8–10].

Subsequently, these phases remained totally unexplored until the mid-1990s - beginning of the second history of the MAX phases - when Barsoum and El-Raghy synthesized fully dense single-phase  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  and revealed its outstanding combination of metallic and ceramic-like properties [11, 12]. The compound was light, relatively soft, and readily machinable, was a good electrical and thermal conductor, and was impressively resistant to thermal shock and oxidation up to 1400°C. In 1999, Barsoum and El-Raghy synthesized the first 413 phase,  $\text{Ti}_4\text{AlN}_3$  [13, 14], and agreed that all 211, 312, and 413 phases form a large family of layered compounds with the general formula  $\text{M}_{n+1}\text{AX}_n$  (Figure 1). Today, these phases are commonly referred to as the MAX phases [1].

### 2.2. Synthesis of the MAX phases

These last two decades, substantial efforts have been made on the synthesis of MAX phases. Initially, all MAX phases were synthesized in powders, bulk materials, or thin films, corresponding to highly polycrystalline forms. In 2011, Mercier and coworkers [15, 16] reported for the first time on a solution growth process to produce MAX single crystals, opening the door to a more accurate characterization of the intrinsic MAX phase properties and their anisotropy.

### 2.3. Structure and variety of MAX phases

So far about 85 ternary MAX carbides and nitrides have been reported, with eleven different elements on the M sites (Sc, Ti, V, Cr, Mn, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta, Lu) and fifteen elements on the A sites (Al, Si, P, S, Zn, Ga, Ge, As, Cd, In, Sn, Ir, Au, Tl, Pb).

Recently, a new route to increase the elemental combination of MAX phases and to optimize their performance was proposed, consisting in the addition of a fourth element, by alloying on the M, A, or X sites [17–19]. Historically, most quaternary MAX phases existed as random solid solutions [19].

In 2014, out-of-plane ordered quaternary MAX phases (o-MAX) were discovered [20], with the general formula  $\text{M}'_2\text{M}''\text{AX}_2$  for 312 phases and  $\text{M}'_2\text{M}''_2\text{AX}_3$  for 413 phases, where  $\text{M}'$  and  $\text{M}''$  are two different early transition metals. As depicted in Figure 1, two  $\text{M}'$  layers sandwich either one or two layers of  $\text{M}''$  elements. Since 2014, six different o-MAX phases have been synthesized [20–23].

In 2017, in-plane ordered quaternary MAX phases (i-MAX) were theoretically predicted and successfully synthesized with the general formula  $(\text{M}''_{2/3}\text{M}'_{1/3})_2\text{AlC}$ , where  $\text{M}'$  and  $\text{M}''$  are two different transition metals [24]. As depicted in Figure 1, the two  $\text{M}'$  and  $\text{M}''$  elements are in-plane ordered with the  $\text{M}'':\text{M}'$  ratio equal to 2. A requirement for formation of i-MAX phases is a large difference in atomic size between  $\text{M}'$

and M' elements which allows for the formation of a M' honeycomb lattice with the M' atoms at the centers of the hexagons [25]. To minimize in-plane stress, the larger M' atoms are displaced toward the Al-layer in which the Al atoms redistribute into a Kagome-like lattice [25]. Since the first report of an i-MAX phase [24], eleven other i-MAX phases were synthesized [23, 25–29]. Interestingly, this ordering allowed the addition of non-traditional MAX phase elements, such as Sc, Y, and W. Very recently, the existence of RE-containing i-MAX phases, RE-i-MAX, with the general formula  $(\text{Mo}_{2/3}\text{RE}_{1/3})_2\text{AC}$  (A = Al or Ga), was revealed [30, 31]. Because of their magnetic properties [30, 32], these new phases are expected to attract much attention from the scientific community.

In total, considering both ternary and quaternary MAX phases, as well as solid solution compounds, there are more than 155 different compositions that have been reported experimentally [33]. The MAX phase periodic table of M, A, and X elements is presented in Figure 3 and

highlights the remarkably wide space available to play on the MAX composition and, consequently, on their properties.

#### 2.4. Properties of MAX phases and derived applications

By now, it is well established that at least a subset of MAX phases combines some of the best properties of metals and ceramics [1, 4, 34], including high electrical and thermal conductivities, chemical, oxidation, and thermal shock resistances, as well as reversible deformation [35]. Some of them are discussed hereafter.

The best characterized ternaries to date are  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ ,  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$ , and  $\text{Ti}_2\text{AlC}$ . Their transport properties have been intensively studied, including electrical and thermal conductivities and optical and magnetic characteristics. In addition, their elastic and mechanical properties have also been quantified [4]. In contrast to the ternary phases, the quaternary o-MAX and i-MAX phases still

$\text{M}_{n+1}\text{AX}_n$

M M element  
A A group element  
X X element

|                                    |                                   |                                       |                                 |                                 |                                |                                 |                                 |                                  |                                    |                                   |                                   |                                    |                                 |                                    |                                   |                                   |                                 |
|------------------------------------|-----------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|--------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|----------------------------------|------------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|------------------------------------|---------------------------------|------------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|---------------------------------|
| 1<br>H<br>Hydrogen<br>1.008        |                                   |                                       |                                 |                                 |                                |                                 |                                 |                                  |                                    |                                   |                                   |                                    |                                 |                                    |                                   |                                   | 2<br>He<br>Helium<br>4.002602   |
| 3<br>Li<br>Lithium<br>6.94         | 4<br>Be<br>Beryllium<br>9.0121831 |                                       |                                 |                                 |                                |                                 |                                 |                                  |                                    |                                   |                                   | 5<br>B<br>Boron<br>10.811          | 6<br>C<br>Carbon<br>12.011      | 7<br>N<br>Nitrogen<br>14.00643     | 8<br>O<br>Oxygen<br>15.999        | 9<br>F<br>Fluorine<br>18.99840323 | 10<br>Ne<br>Neon<br>20.1797     |
| 11<br>Na<br>Sodium<br>22.98976928  | 12<br>Mg<br>Magnesium<br>24.305   |                                       |                                 |                                 |                                |                                 |                                 |                                  |                                    |                                   |                                   | 13<br>Al<br>Aluminum<br>26.9815386 | 14<br>Si<br>Silicon<br>28.0855  | 15<br>P<br>Phosphorus<br>30.973762 | 16<br>S<br>Sulfur<br>32.06        | 17<br>Cl<br>Chlorine<br>35.45     | 18<br>Ar<br>Argon<br>39.948     |
| 19<br>K<br>Potassium<br>39.0983    | 20<br>Ca<br>Calcium<br>40.078     | 21<br>Sc                              | 22<br>Ti                        | 23<br>V                         | 24<br>Cr                       | 25<br>Mn                        | 26<br>Fe                        | 27<br>Co<br>Cobalt<br>58.933194  | 28<br>Ni<br>Nickel<br>58.6934      | 29<br>Cu<br>Copper<br>63.546      | 30<br>Zn<br>Zinc<br>65.38         | 31<br>Ga                           | 32<br>Ge                        | 33<br>As                           | 34<br>Se<br>Selenium<br>78.9718   | 35<br>Br<br>Bromine<br>79.904     | 36<br>Kr<br>Krypton<br>83.798   |
| 37<br>Rb<br>Rubidium<br>85.4678    | 38<br>Sr<br>Strontium<br>87.62    | 39<br>Y                               | 40<br>Zr                        | 41<br>Nb                        | 42<br>Mo                       | 43<br>Tc<br>Technetium<br>(98)  | 44<br>Ru<br>Ruthenium<br>101.07 | 45<br>Rh<br>Rhodium<br>102.90550 | 46<br>Pd<br>Palladium<br>106.42    | 47<br>Ag<br>Silver<br>107.8682    | 48<br>Cd                          | 49<br>In                           | 50<br>Sn                        | 51<br>Sb                           | 52<br>Te<br>Tellurium<br>127.60   | 53<br>I<br>Iodine<br>126.90447    | 54<br>Xe<br>Xenon<br>131.29     |
| 55<br>Cs<br>Cesium<br>132.90545196 | 56<br>Ba<br>Barium<br>137.327     | 57-71<br>Lanthanoids                  | 72<br>Hf                        | 73<br>Ta                        | 74<br>W                        | 75<br>Re<br>Rhenium<br>186.207  | 76<br>Os<br>Osmium<br>190.23    | 77<br>Ir<br>Iridium<br>223.831   | 78<br>Pt<br>Platinum<br>195.084    | 79<br>Au<br>Gold<br>196.96657     | 80<br>Hg<br>Mercury<br>200.592    | 81<br>Tl                           | 82<br>Pb                        | 83<br>Bi                           | 84<br>Po<br>Polonium<br>(209)     | 85<br>At<br>Astatine<br>(210)     | 86<br>Rn<br>Radon<br>(222)      |
| 87<br>Fr<br>Francium<br>(223)      | 88<br>Ra<br>Radium<br>(226)       | 89-103<br>Actinoids                   | 104<br>Rf                       | 105<br>Db                       | 106<br>Sg                      | 107<br>Bh<br>Bohrium<br>(270)   | 108<br>Hs<br>Hassium<br>(269)   | 109<br>Mt<br>Meitnerium<br>(278) | 110<br>Ds<br>Darmstadtium<br>(281) | 111<br>Rg<br>Roentgenium<br>(282) | 112<br>Cn<br>Copernicium<br>(285) | 113<br>Nh<br>Nihonium<br>(286)     | 114<br>Fl<br>Flerovium<br>(289) | 115<br>Mc<br>Moscovium<br>(289)    | 116<br>Lv<br>Livermorium<br>(293) | 117<br>Ts<br>Tennessine<br>(294)  | 118<br>Og<br>Oganesson<br>(294) |
| 57<br>La<br>Lanthanum<br>138.9047  | 58<br>Ce                          | 59<br>Pr                              | 60<br>Nd                        | 61<br>Pm<br>Promethium<br>(145) | 62<br>Sm                       | 63<br>Eu<br>Europium<br>151.964 | 64<br>Gd                        | 65<br>Tb                         | 66<br>Dy                           | 67<br>Ho                          | 68<br>Er                          | 69<br>Tm                           | 70<br>Yb                        | 71<br>Lu                           |                                   |                                   |                                 |
| 89<br>Ac<br>Actinium<br>(227)      | 90<br>Th<br>Thorium<br>232.0377   | 91<br>Pa<br>Protactinium<br>231.03688 | 92<br>U<br>Uranium<br>238.02891 | 93<br>Np<br>Neptunium<br>(237)  | 94<br>Pu<br>Plutonium<br>(244) | 95<br>Am<br>Americium<br>(243)  | 96<br>Cm<br>Curium<br>(247)     | 97<br>Bk<br>Berkelium<br>(247)   | 98<br>Cf<br>Californium<br>(251)   | 99<br>Es<br>Einsteinium<br>(252)  | 100<br>Fm<br>Fermium<br>(257)     | 101<br>Md<br>Mendelevium<br>(258)  | 102<br>No<br>Nobelium<br>(259)  | 103<br>Lr<br>Lawrencium<br>(260)   |                                   |                                   |                                 |

Figure 3. Periodic table with all elements experimentally incorporated in ternary and quaternary MAX phases, with M elements highlighted in blue, A elements in pink, and X elements in gray.

await experimental characterization. For the o-MAX phases, only their structures, magnetic ground states, and electrical conductivities have been characterized. For the i-MAX phases, the lack of bulk samples with high-enough purity explains their poor characterization so far.

The MAX phases are all good metal-like conductors, with resistivities ranging from 0.07 to 2  $\mu\Omega\text{m}$  [1, 11, 36] at room temperature (RT) which increase linearly with increasing temperature. In some cases, such as  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  and  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$ , their conductivities are higher than the one of pure Ti metal. Given that the MAX phases are good electrical conductors, it is not too surprising that they have very low Seebeck coefficients [4].

A magnetic ground state has been predicted theoretically and/or observed experimentally for a large number of MAX phases [37, 38]. Almost all magnetic MAX phases contain Cr and/or Mn elements. The latest additions to the list of magnetic MAX phases concern the in-plane ordered  $(\text{M}_{2/3}\text{Sc}_{1/3})_2\text{AlC}$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mn}$ ) [29] and  $(\text{Mo}_{2/3}\text{RE}_{1/3})_2\text{AlC}$  [30, 31] MAX phases, with various magnetic characteristics.

Similar to the MX binaries, a subset of MAX phases are elastically stiff with Young's and shear moduli in the order of 350 and 150 GPa, respectively [4, 39, 40]. In contrast to the MX binaries, the MAX phases are relatively soft, with Vickers hardness values ranging from 2 to 10 GPa, and are impressively readily machinable. This makes the most noticeable difference between the MAX phases and all the other stiff ceramic compounds. Additionally, they are damage-tolerant and their good mechanical properties are preserved even at high temperature  $> 1000^\circ\text{C}$  [34].

Thermally, the MAX phases are all good thermal conductors, for the most part because they are good electrical conductors, with RT thermal conductivities ranging from 12 to 60  $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  [4]. In addition, the MAX phases are thermal-shock resistant and are quite refractory, making them good candidates for high-temperature applications.

Regarding the oxidation resistance of the MAX

phases, they do not all behave in the same way, since the nature of the oxides that form mostly depends on the MAX composition. To be used in high-temperature applications, this oxide layer should be protective enough up to high temperature and not degrade with time. In this regard, the most promising MAX phases are the Al-containing ones that form a dense protective alumina ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) layer [41–47].

To summarize, the MAX phases have been considered for numerous applications. For instance, their good electrical and thermal properties make them good candidates in electrical contacts, sensors, connectors, *etc.* Additionally, owing to their excellent mechanical properties, some of the MAX phases find applications in micro-mechanical systems, protective coatings, and even in daily-life applications such as non-sticky pans and drilling tools. Finally, their excellent high-temperature properties and oxidation resistance make them promising candidates for high-temperature structural and non-structural applications, including heating elements and gas burning applications [4].

### 3. An introduction to MXenes

Since the exfoliation of graphene in 2004 and the characterization of its outstanding properties [48, 49], 2D materials have received considerable attention in the field of materials science and device processing. Following the technique initially used to isolate a monolayer graphene from its 3D counterpart, graphite, most 2D materials were obtained from the mechanical exfoliation of a parent 3D phase. This was feasible thanks to the weak van der Waals interlayer interactions intrinsically present in the parent phases.

#### 3.1. Discovery of MXenes

In 2011, Naguib and coworkers [2] showed that 3D nano-laminate MAX phases with strong interlayer bonds could also be exfoliated into 2D crystals, using a combination of chemical etching and sonication techniques. In the initial work [2], a  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  powder sample was immersed in

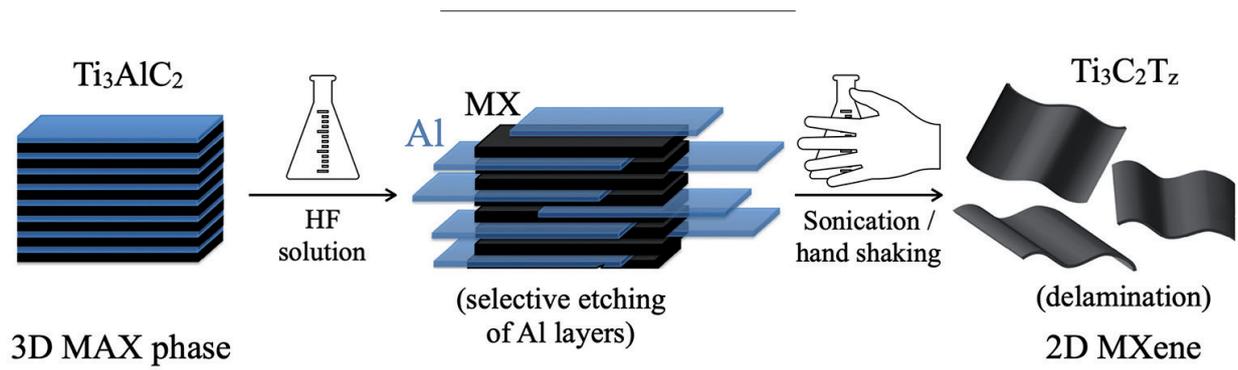


Figure 4. Schematic representation of the synthesis process of 2D MXenes, obtained from the selective etching of the Al planes from the parent 3D MAX phases when immersed in HF solution. Adapted from [50].

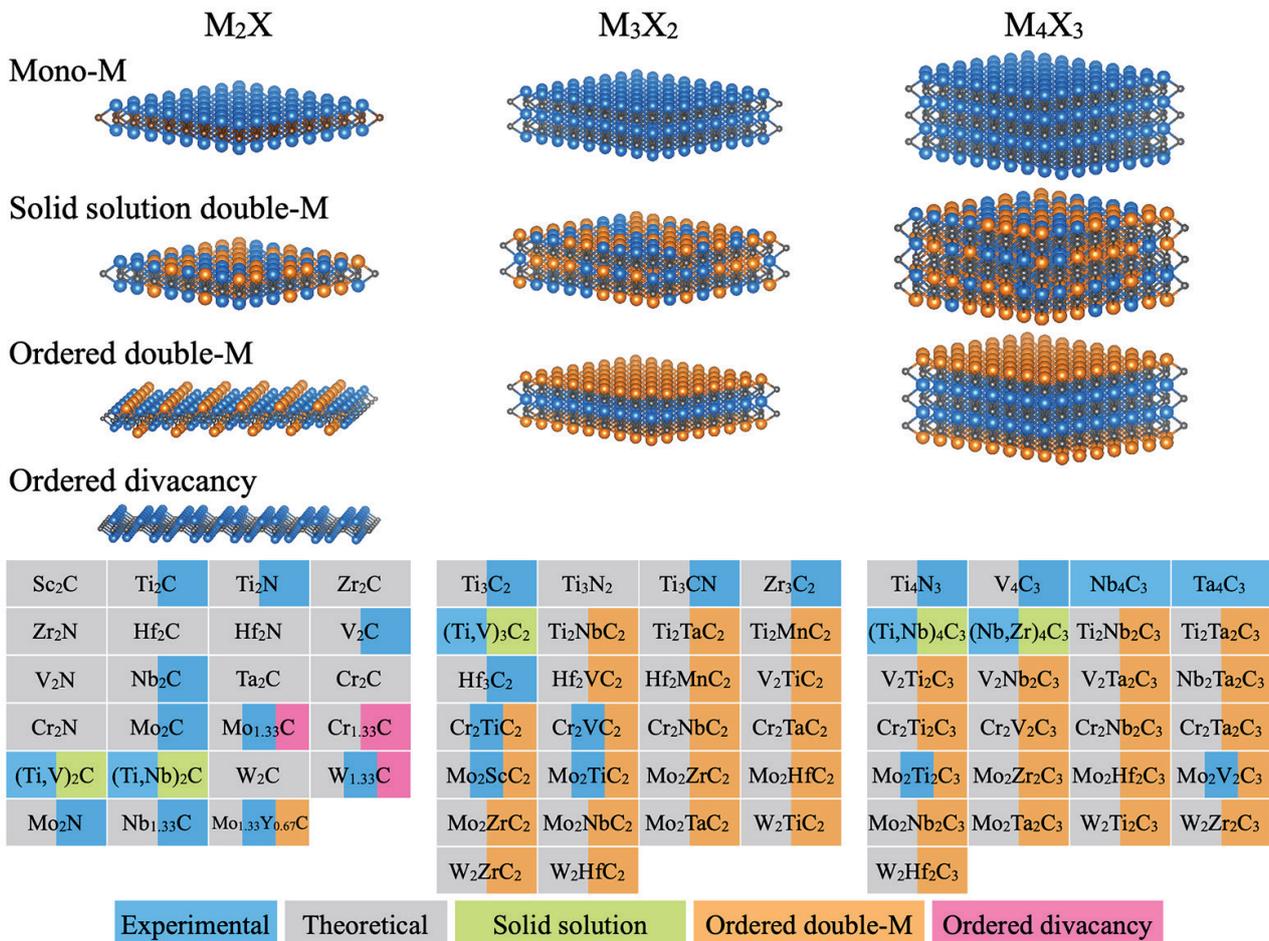


Figure 5. Chemical versatility of all existing MXene systems, including conventional  $M_{n+1}X_n$  ( $n = 1, 2, 3$ ), double-M solid solutions, out-of-plane ordered, in-plane ordered double-M, and divacancy ordered  $M_{n+1}X_n$  MXene systems. M and X elements are respectively represented by blue/orange and gray small spheres. Adapted from [51].

a 50wt.% concentrated hydrofluoric acid (HF) solution for 2h at RT, resulting in the selective etching of Al planes (Figure 4). This successful etching of a strongly-bonded layered compound represented a major breakthrough in the synthesis of novel 2D systems.

Since then, about 30 transition-metal carbides and nitrides, called MXenes, with different chemical compositions and orders have been reported [3, 50, 51] and up to 70 compositions have been predicted theoretically (Figure 5) [51, 52]. Depending on the 3D precursor, MXenes materials exhibit the formula  $M_{n+1}X_nT_z$  ( $n = 1, 2, 3$ ) or  $M_{1.33}XT_z$ , where M is an early transition metal, X represents either C or N atom, and  $T_z$  are termination groups such as  $-F$ ,  $-OH$ , or  $=\overset{\ominus}{O}$ , mostly depending on the nature of the chemical environment [3]. The thickness of the MXene monolayer is about 1 nm and varies with the value of the n index and the nature of the terminal groups [51].

### 3.2. Structure, versatility, and stability of MXenes

The chemical variety of the MAX phases, with over 155 compositions reported so far [1, 33], explains the resulting chemical versatility in 2D MXenes. Since most of the newly discovered MAX phases are Al-based, the family of 2D MXenes is expected to further expand in the near future. To date, a few o-MAX phases have already been exfoliated to form out-of-plane ordered double transition metal MXenes [22, 23] (Figure 5). More interestingly, depending on the etching conditions, the i-MAX phases can be exfoliated to form two different types of MXenes. In-plane ordered double transition metal MXenes are obtained from the selective etching of the Al layers in the parent MAX phase [53], while ordered divacancy MXenes result from the removal of the minority M' element together with the Al element [23, 24] (Figure 5).

The structure of pristine MXenes can be constructed by removing the A element from the parent MAX phases. The atoms are arranged in a layered structure where the X layers are alternatively sandwiched between the M layers (Figure 5). In o-MXenes, the outer-layers are formed with the

M' element, while the inner-layer(s) consist(s) of M'' element. The exfoliation of the i-MAX phases results either in 2D i-MXenes with the general formula  $(M''_{2/3}M'_{1/3})_2X$ , or in 2D  $M_{1.33}X$  systems with ordered divacancies.

As expected from the experimental observations, MXenes become thermodynamically more stable upon surface functionalization and the stability is further enhanced for fully-terminated MXenes (full surface coverage with  $T_z$ ) [52].

### 3.3. Properties of MXenes and derived applications

Since the discovery of MXenes in 2011, several experimental and theoretical studies have been conducted to shed light on their chemical and physical properties.

Similar to the MAX phases, the pristine MXenes are predicted to be metallic. Upon functionalization, the electronic properties of MXenes vary from metallic to semiconducting, depending on the nature of the M, X, and T groups [52, 54]. While the majority of terminated MXenes retain their metallic character, some of them are predicted to be semiconductors, due to a shift of the Fermi level [52, 55, 56]. Computed electronic band gaps are summarized in Ref. [57] and range from 0.25 to 3.9 eV. Interestingly, some MXenes (and o-MXenes) with group VI transition metals (Cr, Mo, W) are predicted to be 2D topological insulators, *i.e.*, to present an insulating gap in the bulk and gapless states at the edges. In these systems, the spin-orbit coupling is found to significantly affect the electronic properties.

The magnetic properties of MXenes have been intensively studied from first-principles calculations. Although the majority of the pristine MXenes are non-magnetic, some of them such as  $Ti_2C$ ,  $Ti_2N$ ,  $Cr_2C$ ,  $Mn_2C$ , and  $Mn_2N$  have ferromagnetic ground-states, while  $V_2C$  and  $Cr_2N$  are antiferromagnetic. Because of the surface terminations that are inevitably introduced during the synthesis process, none of the magnetic pristine MXenes has been realized in experiment. Interestingly, some functionalized MXenes have been predicted

to preserve a magnetic moment, including  $\text{Ti}_2\text{NO}_2$  [58],  $\text{Cr}_2\text{NO}_2$  [59], and all  $\text{Mn}_2\text{CT}_2$  [60] and  $\text{Mn}_2\text{NT}_2$  [58] systems, regardless of surface functionalization. Magnetic moments up to  $3\mu_{\text{B}}$  have been predicted in these systems that might retain their magnetism up to near RT.

In average, the elastic constants of 2D MXenes are twice larger than those of the corresponding MAX phases [61]. In addition, in most cases, nitrides are stiffer than the carbide counterparts [62]. Further computational studies have investigated the effect of terminations on the elastic properties of MXenes [61, 63]. The presence of terminal groups drastically reduces the elastic constant values of all MXenes. The thickness dependence of the elastic constants has also been studied through first-principles calculations, predicting  $\text{M}_2\text{X}$  systems stiffer than their  $\text{M}_3\text{X}_2$  and  $\text{M}_4\text{X}_3$  counterparts [62, 64]. Experimentally, the elastic response of a single layer  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_z$  has been measured through nanoindentation technique with an atomic force microscope tip [65]. A Young's modulus of  $330\pm 30$  GPa was found, which is lower than the one of graphene ( $1000\pm 100$  GPa) and h-BN ( $870\pm 70$  GPa), but is the highest one reported for a solution-processed 2D material [65]. Despite lower Young's modulus than other 2D materials, the higher bending stiffness, hydrophilicity, and high negative zeta potential of MXenes make them promising candidates in composites with polymers, oxides, or carbon nanotubes.

Eventually, 2D MXenes have shown great promise in energy storage applications, which can be explained by their high electronic conductivity, redox active surface generated during the etching process, and 2D morphology optimal for fast ion transport and intercalation [66]. To date, about 50% of the publications on MXenes are on energy-related topics and mostly include experimental works.

Even though energy storage has been the first and most studied application for MXenes, there are several other applications where MXenes have shown great promise, such as transparent conductive electrodes [67, 68], electromagnetic interference shielding [69], hydrogen storage media

[70–73], gas sensors and membranes [74–76], thermoelectric materials [77–80], structural composites [81], catalysts [82–85], organic photovoltaics [86], flexible photovoltaics [87], and many more.

#### 4. Investigation of $\text{Cr}_2\text{AlC}$ single crystals

Although the MAX phases have been around for more than 20 years [8], the lack of large single crystals has long prohibited a direct assessment of the anisotropy of the physical properties expected from their crystal structure. As a consequence, most of the works on electrical and thermal transport in MAX phases were performed on polycrystals [40, 88]. Since 2011, macroscopic single crystals are available [15, 89, 90], and some of their magneto-transport properties have been investigated [91, 92], as well as their electronic structure [93]. However, given the large diversity in the MAX phase composition, the current amount of experimental measurements performed on single crystal flakes is relatively low.

In this context, the first goal of this thesis consisted in the growth and characterization of MAX single crystals, in general, and  $\text{Cr}_2\text{AlC}$ , in particular.

##### 4.1. Structural properties

The conventional  $\text{Cr}_2\text{AlC}$  unit cell includes eight atoms - four Cr, two Al, and two C atoms - and crystallizes in the  $P6_3/mmc$  (#194) space group with hexagonal symmetry (Figure 6(a)). Lattice parameters are respectively  $a = b = 0.286$  nm and  $c = 1.282$  nm.

##### 4.2. Vibrational properties

The investigation of the vibrational properties of  $\text{Cr}_2\text{AlC}$  single crystals included the description of the phonon dispersion spectra using density functional perturbation theory (DFPT) [94–98] calculations and inelastic neutron scattering (INS) measurements. A phonon spectrum can be seen as a representation of all vibrational modes accessible for the system at a given temperature or energy.

The computed phonon spectrum is presented in Figure 6(b) (blue lines) and is in good agreement with the experimental points (red dots) obtained from the recorded INS resonances along specific crystallographic directions. The absence of imaginary frequencies in the phonon spectrum (Figure 6(b)) confirmed the stability of the system. Additionally, the combination of flat dispersion curves along the  $\Gamma$ A, HK, or ML directions (*i.e.*, along the  $c$ -axis) with dispersive curves along

the AH,  $\Gamma$ K,  $\Gamma$ M, or LH directions (*i.e.*, in the  $ab$ -plane) was an indication of a mode propagation that exclusively takes place in the  $ab$ -plane, hence involving the system to behave as a 2D system [99].

### 4.3. Electronic properties

Similar to all MAX phases,  $\text{Cr}_2\text{AlC}$  exhibits a metallic behavior ensured by the presence of Cr- $d$  orbitals at the Fermi level (Figure 7) [100].

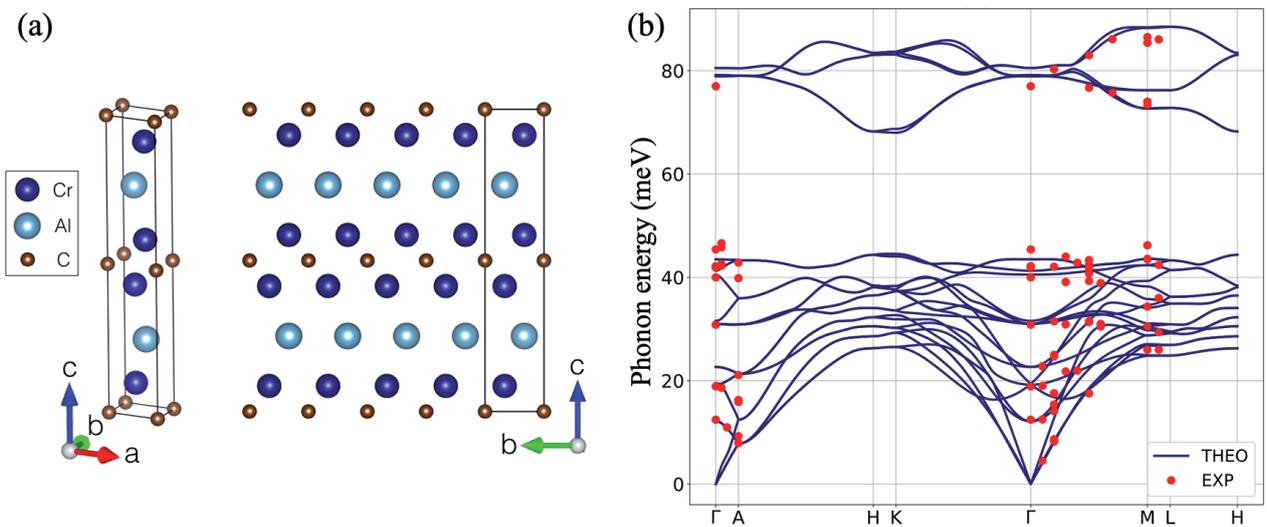


Figure 6. (a) Atomic structure of  $\text{Cr}_2\text{AlC}$  and (b) first-principles phonon spectrum and experimental phonon energy modes of  $\text{Cr}_2\text{AlC}$  along major crystallographic directions.

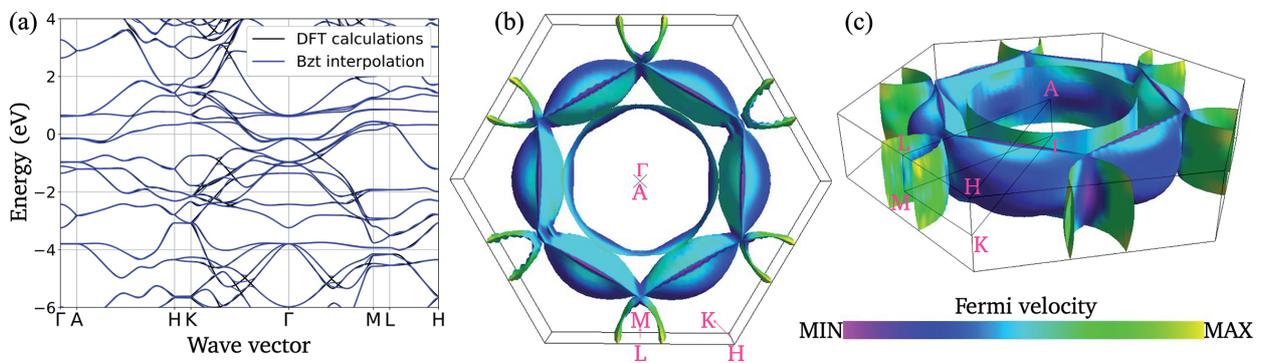


Figure 7. First-principles (a) electronic band structure of  $\text{Cr}_2\text{AlC}$ , with the Fermi level fixed as the reference of zero energy, and (b) and (c) Fermi surfaces computed using the Fermisurfer code [101] and color-coded depending on Fermi velocities.



#### 4.5. Elastic properties

The last property of  $\text{Cr}_2\text{AlC}$  single crystals that was investigated in the context of this thesis concerns their elastic behavior. For this purpose, the full elastic tensor was computed from first-principles. Additionally, nanoindentation tests were performed allowing for the experimental determination of elastic constants and hardness values.

First-principles calculations provided elastic constants values of  $c_{11} = 347$  GPa and  $c_{33} = 332$  GPa, respectively along directions parallel and perpendicular to the  $ab$ -plane.

Experimentally, 18 indents were performed perpendicularly to the  $ab$ -plane while 28 indents were performed parallel to the  $ab$ -plane. Representative load-displacement curves for both indentation configurations are depicted in Figure 9(a). Using the Oliver and Pharr method [109, 110], average values of  $317 \pm 10$  GPa and  $320 \pm 9$  GPa were found for  $c_{11}$  and  $c_{33}$ , respectively. The agreement with the theoretical predictions was remarkable and confirmed the limited anisotropy in the elastic properties [111].

Another fundamental physical parameter that was determined from nanoindentation is the hardness. Using the Oliver and Pharr method [109, 110], the Berkovich hardness of  $\text{Cr}_2\text{AlC}$  single crystal was evaluated to  $9.7 \pm 0.3$  GPa ( $8.4 \pm 0.4$  GPa) in a direction perpendicular (parallel) to the  $ab$ -plane [111]. The small, but present, anisotropy in the hardness values highlighted the interesting and unique feature of the MAX phases, which respond in an isotropic way to elastic deformation and anisotropically to plastic deformation [112, 113]. This was further evidenced in the scanning electron microscope (SEM) micrographs (Figure 9(b)) where some pileups and delamination cracks are respectively observed upon loading perpendicular and parallel to the basal plane.

#### 4.6. Conclusions

In conclusion, the electronic, vibrational, thermal, and elastic properties of  $\text{Cr}_2\text{AlC}$  single crystals were investigated, combining experimental and theoretical approaches. The anisotropy observed in most physical properties of  $\text{Cr}_2\text{AlC}$  single crystals presumably results from their layered structure. In contrast, the isotropy in the elastic pro-

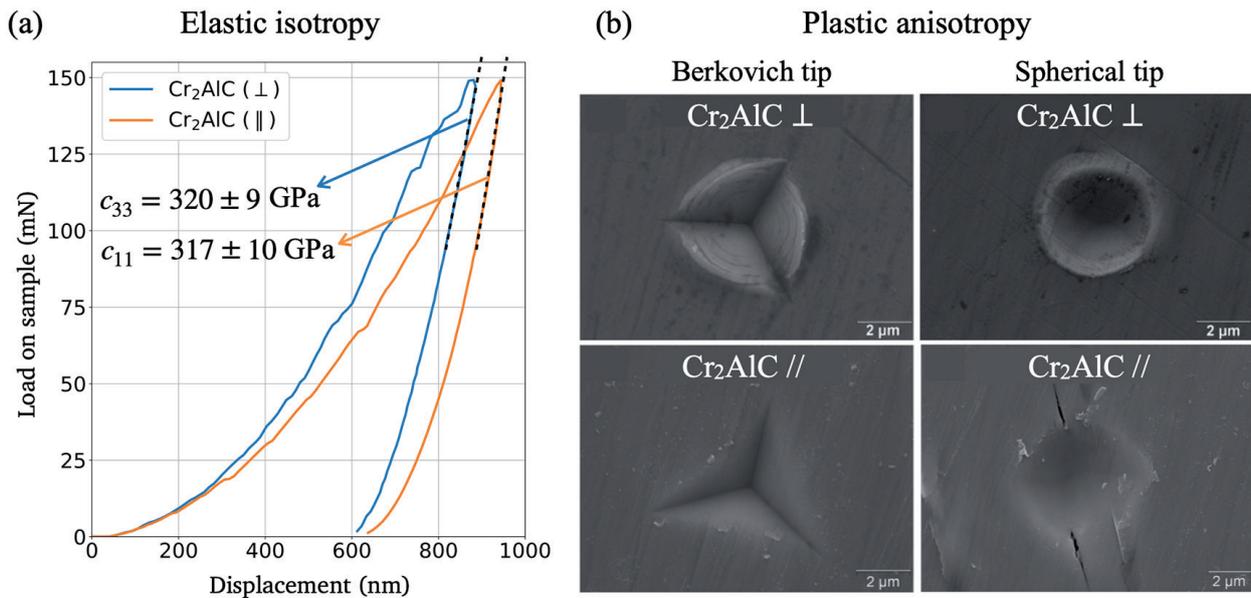


Figure 9. (a) Representative load-displacement curves from the nanoindentation of the top surface and sample side of a  $\text{Cr}_2\text{AlC}$  single crystal and (b) SEM images of the indentation marks of indent performed perpendicularly and parallel to the  $ab$ -plane, using a Berkovich or a spherical tip.

properties results from the similar and comparable intra- and inter-layer bonding strengths.

## 5. Investigation of rare-earth containing MAX phases

Motivated by the recent discovery of RE-i-MAX phases [30, 31] and the possibility to use these magnetic phases as precursor layered compounds to synthesize 2D magnetic MXenes, we investigated their structural, vibrational, elastic, and electronic properties, using both experimental and theoretical approaches.

### 5.1. Structural properties

The conventional  $(\text{Mo}_{2/3}\text{RE}_{1/3})_2\text{AlC}$  unit cell includes 48 atoms - 16 Mo, 8 RE, *i.e.*, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, or Lu, 12 Al, and 12 C atoms - and crystallizes in the  $C2/c$  (#15) space group. Considering their similar structures, a

schematic representation valid for any RE element is used in Figure 10(a).

The structure and quality of the monocrystalline samples were also investigated using scanning transmission electron microscopy (STEM) [114] (Figure 10(b)). The precise arrangement of the atoms confirmed the  $C2/c$  crystalline structure of the system. From the line profile in inset of the second panel, the alternation of one bright RE atom and two less bright Mo atoms is evident. Most of the studied regions were free of faults and only few stacking faults were observed, as the one highlighted by red arrows in the third panel of Figure 10(b).

From the computed and experimental lattice parameters reported in Figure 10(c), it was evident that the increase of the RE atomic mass led to reduced lattice parameters, as expected from the decrease of the covalent atomic radius when moving from left to right on the lanthanide row [115].

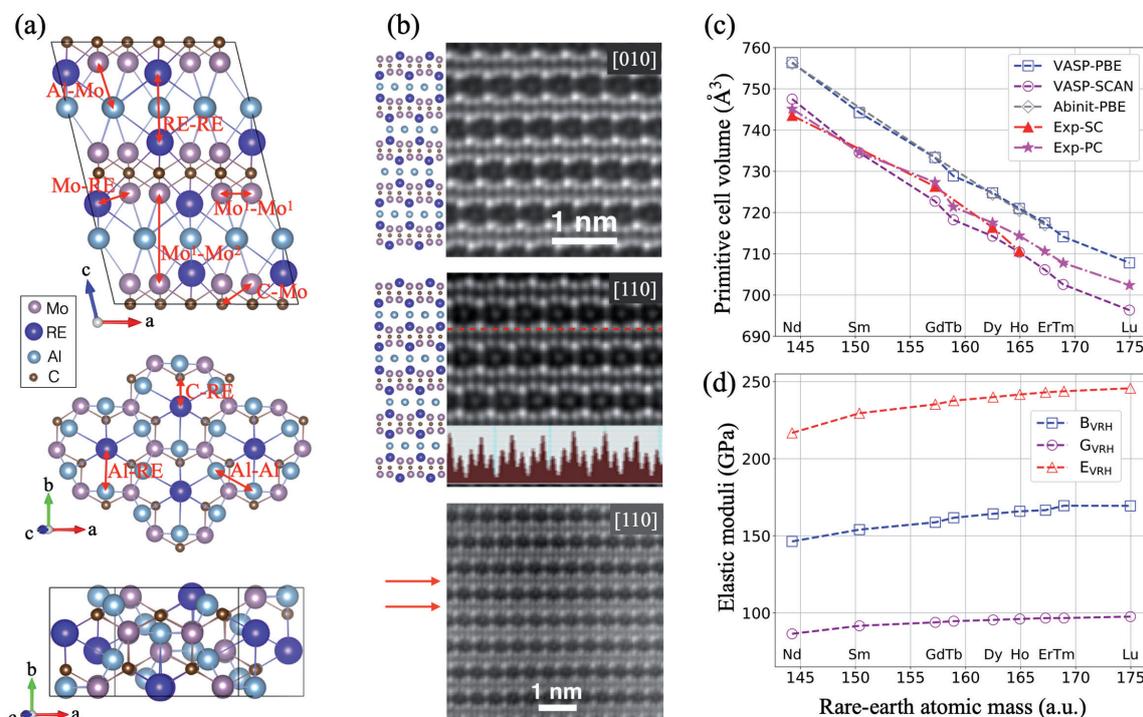


Figure 10. (a) Schematic representation of the conventional monoclinic  $C2/c$  cell of  $(\text{Mo}_{2/3}\text{RE}_{1/3})_2\text{AlC}$ . Some specific interatomic bonds are defined with red arrows. (b) High resolution STEM images for  $(\text{Mo}_{2/3}\text{Dy}_{1/3})_2\text{AlC}$  single crystals along  $[010]$  and  $[110]$  zone axes, with corresponding schematics for the  $C2/c$  monoclinic structure. Inset shows line-profile of the  $Z$  contrast along the red dashed line while region with stacking fault is pointed out by red arrows. (c) Dependence of the cell volume on RE atomic mass, computed with various first-principles softwares, compared to experimental volumes for single crystals (SC) [114] and polycrystals (PC) [30]. (d) Dependence of computed bulk ( $B$ ), shear ( $G$ ), and Young's ( $E$ ) moduli on RE atomic mass.

## 5.2. Elastic properties

For all systems, the elastic tensor and homogenized polycrystalline elastic properties including bulk modulus  $B$ , shear modulus  $G$ , and Young's modulus  $E$  were computed from first-principles [116]. The values of the elastic properties presented in Figure 10(d) suggested that an increase of the RE atomic mass, when moving from left to right on the lanthanide row, resulted in an increase of all elastic moduli. In other words, RE-*i*-MAX phases with heavier RE elements are stiffer, which is not too surprising since the unit cell, and hence the atomic bonds, tend to shrink with increasing RE atomic mass (Figure 10(c)).

In addition, the elastic response of a  $(\text{Mo}_{2/3}\text{Ho}_{1/3})_2\text{AlC}$  single crystal was measured experimentally using nanoindentation. Using the Oliver and Pharr method [109, 110], the average value of  $E$  from 15 indents as was calculated to be  $220 \pm 8$  GPa. In comparison, the computed value was 242 GPa. Once more, the agreement between experimental and theoretical results was remarkable, considering that both defects and temperature were not taken into account in our calculations.

## 5.3. Exfoliation potential

In previous studies, it has been revealed that not all MAX phases could be etched into their 2D counterparts. In order to avoid losing money in unsuccessful experimental etching, it would be useful to predict beforehand the potential exfoliation of a given MAX phase, using theoretical tools. In this context, given the expensive price of rare-earth elements, ranging from \$50 to \$1,000/kg, we used a theoretical approach to predict the potential exfoliation of RE-*i*-MAX phases.

While the experimental process used to convert MAX phases into MXenes is quite complex, two main criteria, previously exploited by Khazaei and coworkers [116, 117], were used to evaluate their exfoliation potential: (i) bonding strength and (ii) exfoliation energy. For the RE-*i*-MAX to be successfully etched into RE-*i*-MXenes, only the Al bonds, *viz.* Al–Mo and Al–RE, need to be broken (Figure 10(a)). This would only occur if

the C–Mo and C–RE bonds are stronger than the Al–Mo and Al–RE ones.

The computation and analysis of the crystal orbital Hamilton population (COHP) using the Lobster code [118–120] was used to shed light on the nature of the bonding. In particular, by integrating the COHP up to the Fermi level, it was possible to assess the relative bond strengths within the RE-*i*-MAX phases [118–120] (Figure 11(a)). Even though no absolute value for the bond strength could be obtained, the bonds were classified according to their  $-\text{IpCOHP}$  curve. From Figure 11(a), the atomic interactions defined in Figure 10(a) were ranked as follows: C–Mo > C–RE > Al–Al > Al–Mo > Al–RE > Mo–Mo  $\approx$  Mo–RE. This classification was consistent with the one for conventional MAX phases, where M–X bonds were stronger than M–A bonds (Figure 11(b)) [116, 121], and presumably indicated the exfoliation potential of the RE-*i*-MAX phases [115].

The second criterion is the exfoliation energy  $E_{\text{exf}}$  which was evaluated as:

$$E_{\text{exf}} = -\frac{E_{\text{tot}}(\text{RE-}i\text{-MAX}) - 2E_{\text{tot}}(\text{RE-}i\text{-MXene}) - 12E_{\text{tot}}(\text{Al})}{4S}$$

where  $E_{\text{tot}}(\text{RE-}i\text{-MAX})$ ,  $E_{\text{tot}}(\text{RE-}i\text{-MXene})$ , and  $E_{\text{tot}}(\text{Al})$  respectively correspond to the ground-state energy of RE-*i*-MAX, RE-*i*-MXene, and bulk aluminum per atom (Figure 12(a)) and  $S$  is the surface area determined from the structural parameters. Since no experimental exfoliation data could be found in the literature, the best we could do was compare these theoretical predictions to values for conventional MAX phases, reported by Khazaei *et al.* [116]. Among the successfully etched MAX phases,  $\text{V}_2\text{AlC}$  has the largest theoretical exfoliation energy of 0.205 eV/Å (Figure 12(b)). Therefore, from the computed exfoliation energy values (full markers), we expected that RE-*i*-MAX phases could a priori, be successfully etched into RE-*i*-MXenes.

Combining the analysis of the bonding strength (Figure 11) with the computed exfoliation energy (Figure 12), the exfoliation potential of RE-*i*-MAX phases was predicted [115].

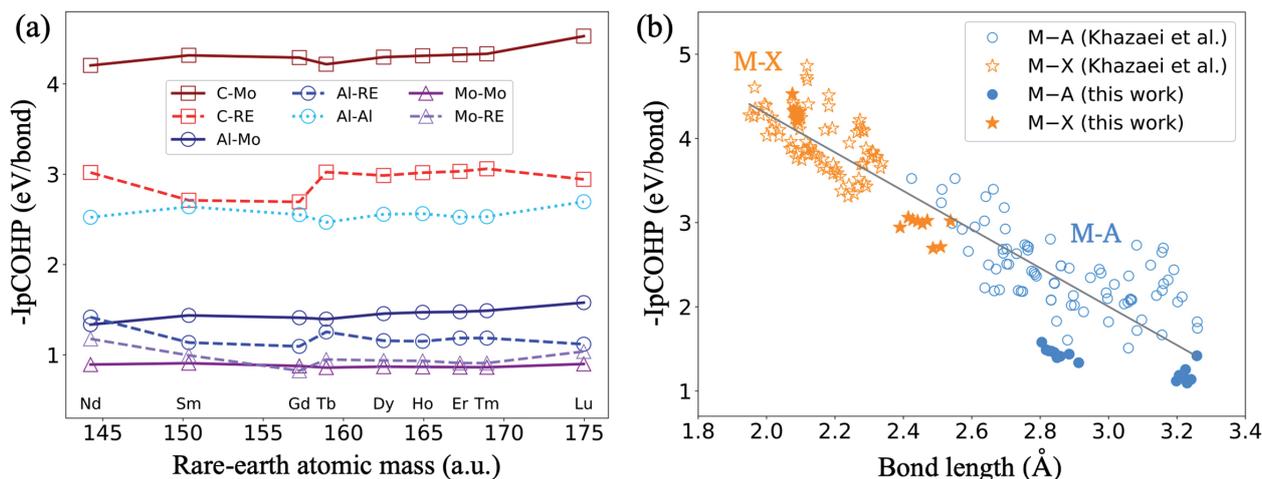


Figure 11. (a) Calculated integrated COHP values at the Fermi level as a function of the RE atomic mass. The relative order of bond strengths is almost unchanged with the RE atomic mass. (b) Integrated COHP for both M-A and M-X bonds for a series of 82 MAX phases (empty markers) [116] plus the 9 considered RE-i-MAX phases (full markers).

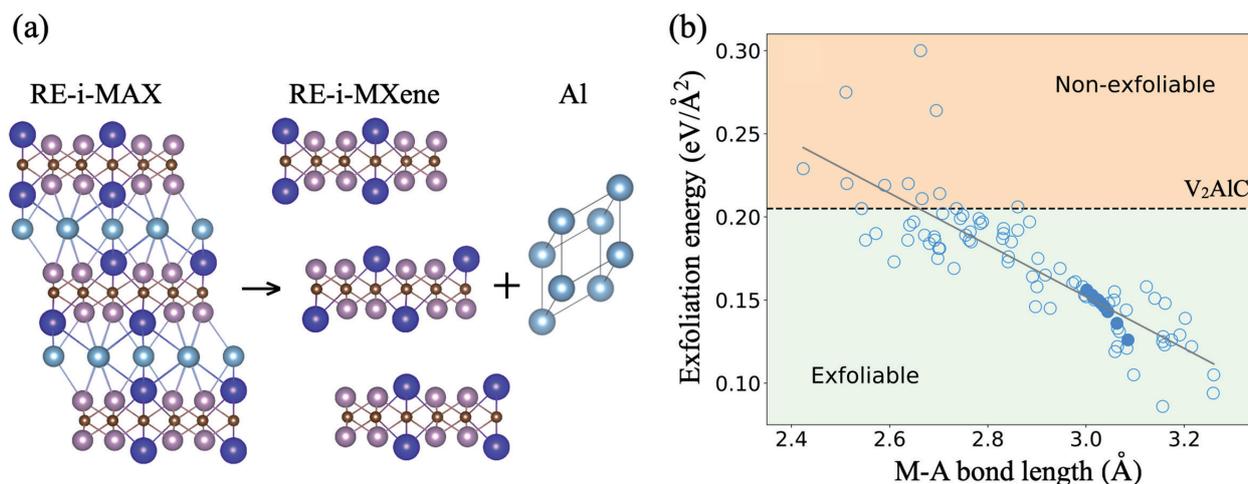


Figure 12. (a) Simplified representation of the exfoliation of a RE-i-MAX phase into RE-i-MXene, for which the exfoliation energy is obtained as a difference in energy of the products (RE-i-MXene + Al) and the reactant (RE-i-MAX). (b) Computed static exfoliation energy as a function of the bond length for a series of 82 MAX phases (empty markers) [116] plus the 9 considered RE-i-MAX phases (full markers).

#### 5.4. Conclusions

In summary, we reported on the growth and characterization of nine representative members of the new family of RE-i-MAX single crystals, *viz.*  $(\text{Mo}_{2/3}\text{RE}_{1/3})_2\text{AlC}$  with RE = Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, and Lu. Their structures and elastic properties were addressed and their exfoliation

potential into 2D RE-i-MXenes was predicted, via a complete analysis of both bond strengths and exfoliation energies. Overall, we believe that the theoretical prediction of the exfoliation potential of the RE-i-MAX phases represents a promising breakthrough for future experimental exfoliation of these systems, and their potential use in applications where 2D magnetic materials are desired.

## 6. Investigation of $V_2CT_z$ MXenes

Since the discovery of the first MXene less than 10 years ago, remarkable progress has been made in the synthesis process, in the characterization of the structural and physical properties, and in the search for potential applications. However, among the several dozens of MXenes predicted to date, the first reported  $Ti_3C_2T_z$  system has attracted most attention, with about half of the works dedicated to it.

In the context of this thesis, we decided to focus on the vanadium-based MXenes and to investigate the structural, electronic, and vibrational properties of both pristine  $V_2C$  and terminated  $V_2CT_z$  ( $T = F, OH$ ) monolayers using first-principles techniques.

### 6.1. Structural properties

The ground state structure of the pristine  $V_2C$  with fully relaxed geometry is found to be hexagonal. The unit cell includes three atoms, two V and one C, and resides in the  $p\bar{3}m1$  (#164) space group. The atoms are therefore arranged in a triple-layer structure where the C layer is sandwiched between the two V layers (Figure 13(a)). The lattice constant  $a$  is equal to 2.89 Å, and the layer thickness  $d$  equals 2.18 Å.

Based on the unit cell of pristine  $V_2C$ , functionalized  $V_2CT_z$  structures were constructed. Depending on the relative positions of the terminal groups, different functionalization models can be built (Figures 13(b)–13(e)) [52]. Given that the properties of MXenes can strongly vary with the nature and position of the terminal groups, it was mandatory to systematically investigate all possible configurations and evaluate their respective stability. For this purpose, the formation energies of all configurations were computed. It was found that the energetically favored structures for  $V_2C$ -based systems functionalized with  $-F$  and  $-OH$  groups corresponded to MD2 model, where the terminal groups occupy  $fcc$  sites (Figure 13(c)) [122].

### 6.2. Electronic properties

According to its electronic band structure, the  $V_2C$  monolayer exhibits a metallic behavior (Figure 14(a)). In contrast with the well-studied  $Ti_3C_2$  MXene system which undergoes a metallic to indirect band gap semiconductor transition [123], the  $V_2C$  system preserved its metallic character upon functionalization (Figures 14(b)–14(d)) [122].

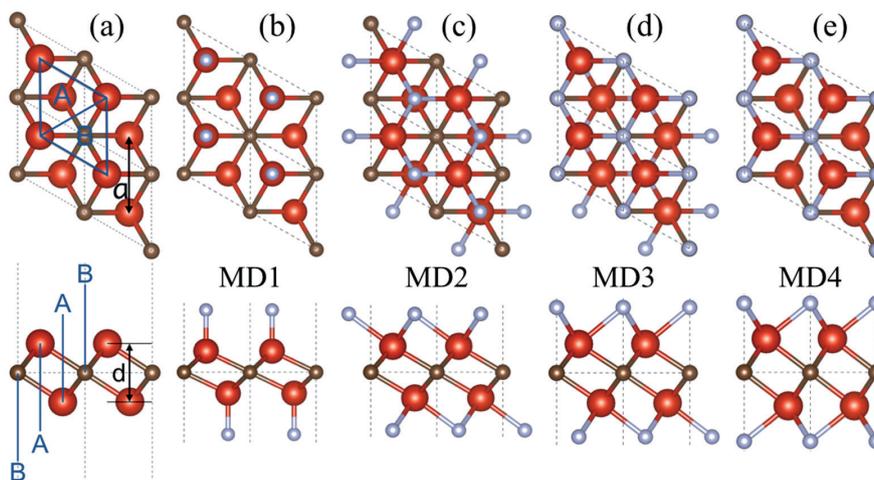


Figure 13. Atomic structures of (a) pristine  $V_2C$  and four models for terminated  $V_2CT_z$ : (b) MD1, (c) MD2, (d) MD3, and (e) MD4 - top and side views. V and C atoms are respectively in red and brown, while the functional groups ( $T = F, OH$ ) are in blue. In (a),  $a$  and  $d$  are the lattice constant and the layer thickness, respectively.

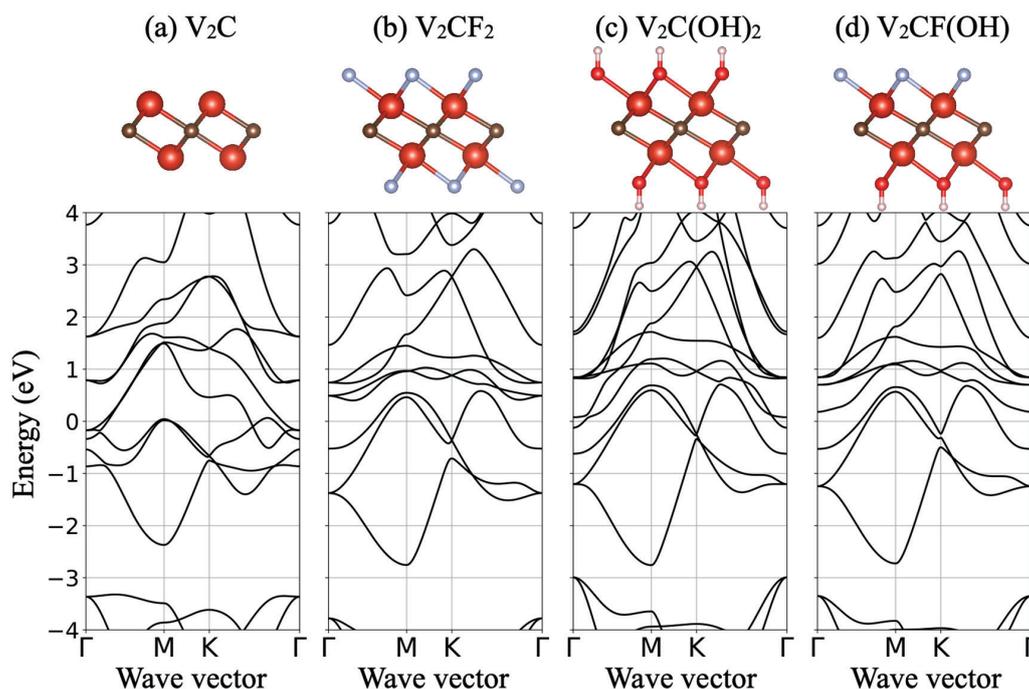


Figure 14. Electronic band structure of (a)  $V_2C$ , (b)  $V_2CF_2$ , (c)  $V_2C(OH)_2$ , and (d)  $V_2CF(OH)$  in their high-symmetric configuration. The Fermi level is fixed as the reference of zero energy.

### 6.3. Vibrational properties

Thanks to its sensitivity to very small changes in crystal structures, Raman spectroscopy is usually used to characterize the composition and the quality of samples. However, before it can be used for this purpose, it is fundamental to properly define the peak positions and to assign them to the computed vibrational modes. This allows to identify the contribution of each atom and group of atoms in the various vibrational modes corresponding to the reported peaks.

In this context, the phonon mode frequencies of both pristine  $V_2C$  and terminated  $V_2CT_2$  systems were computed from first-principles. Making good use of the group theory, the Raman and infrared activity of the modes was predicted. A total of 2, 4, 6, and 10 Raman-active modes were predicted, respectively for the  $V_2C$ ,  $V_2CF_2$ ,  $V_2C(OH)_2$ , and  $V_2CF(OH)$  systems.

The experimental Raman spectrum of a  $V_2C$ -based sample is presented in Figure 15 (solid black line). As a global observation, the peaks

were relatively broad which may be due to substantial defects concentrations.

The calculated Raman-active frequencies of all  $V_2C$ -based systems are reported under the experimental spectrum (Figure 15). The predicted peak positions for the  $V_2C$  monolayer were not sufficient to describe the experimental Raman spectrum, especially above  $400\text{ cm}^{-1}$  and  $-OH$  groups, additional Raman frequencies appeared around  $520\text{ cm}^{-1}$  and around  $440$  and  $530\text{ cm}^{-1}$ , respectively. However, there were still some discrepancies between the theoretical predictions and the experimental spectrum, as some predicted frequencies did not correspond to any Raman bands and vice versa. Eventually, considering the heterogeneously-terminated  $V_2CF(OH)$  monolayer, several additional Raman-active modes appeared between  $430$  and  $760\text{ cm}^{-1}$ , which matched well with the bands around  $430$  and  $520\text{ cm}^{-1}$  and with the hump centered at  $650\text{ cm}^{-1}$  in the experimental spectrum. This close matching between the theoretically predicted positions of the Raman-active peaks and the experimental Raman spectrum reflected the fact that the ter-

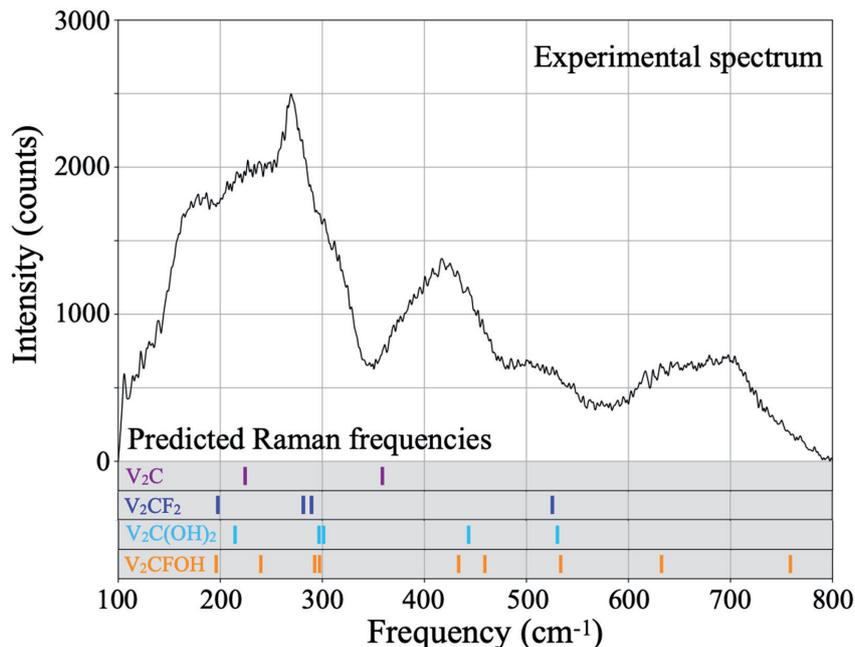


Figure 15. Raman spectrum of the exfoliated  $V_2C$ -based sample collected at RT. The calculated Raman-active frequencies of the  $V_2C$ ,  $V_2CF_2$ ,  $V_2C(OH)_2$ , and  $V_2CFOH$  mono-sheets are included under the experimental spectrum for comparison. The matching between the predicted normal-mode frequencies and the experimental spectrum confirms the presence of heterogeneous terminal groups at the  $V_2C$  surface.

minal groups were actually heterogeneous and most likely randomly distributed at the  $V_2C$  surface [122].

#### 6.4. Conclusions

In conclusion, the static and dynamical properties of pristine bare  $V_2C$  and terminated  $V_2CT_2$  ( $T = F$  and  $OH$ ) monolayers have been investigated using first-principles and experimental techniques. In particular, the comparison of our theoretical predictions with the experimental Raman spectrum gave a relatively good agreement, especially when considering mixed terminal groups at the MXenes surface.

### 7. Conclusions

With roughly 2,000 publications on the MAX phases, and over 2,300 ones on the MXenes, it is clear that both MAX and MXenes have considerably attracted and are still attracting attention from the scientific community. Without exception, our group has jumped into this exciting

field and, during four years, I have been fortunate to work on MAX phases and MXenes.

In summary, this thesis has been devoted to the investigation of the structural, electronic, vibrational, thermal, and elastic properties of the 3D MAX phase single crystals and the derived 2D MXenes. The approach adopted throughout these four years consisted in a subtle combination of theoretical predictions and experimental measurements. Among others, this work allowed to gain insight into the anisotropy present in the MAX phase properties, to understand the bonding nature and strength within quaternary RE-i-MAX phases, and to predict their potential exfoliation into RE-i-MXenes. Additionally, the electronic and vibrational properties of  $V_2CT_z$  MXenes functionalized either with homogeneous or heterogeneous terminal groups have been studied theoretically and compared to experimental measurements. This led to the main conclusion that heterogeneous terminal groups must be considered in the calculations in order to more accurately reproduce the experimental conditions and recover the experimental results.

## Acknowledgments

The author acknowledges financial support from Wallonie-Bruxelles-International and from the Fédération Wallonie-Bruxelles through the Action de Recherche Concertée (ARC) on 3D nanoarchitecturing of 2D crystals (No. 16/21-077). The author is also indebted to the Flag-ERA JTC 2017 project entitled "MORE-MXenes". Computational resources were provided by the supercomputing facilities of the UCLouvain (CISM) and the Consortium des Equipements de Calcul Intensif en Fédération Wallonie-Bruxelles (CECI) funded by the Fonds de la Recherche Scientifique de Belgique (F.R.S.- FNRS) under convention No. 2.5020.11.

## References

- [1] M. W. Barsoum, *Progress in Solid State Chemistry* 28, 201 (2000).
- [2] M. Naguib, M. Kurtoglu, V. Presser, J. Lu, J. Niu, M. Heon, L. Hultman, Y. Gogotsi, and M. W. Barsoum, *Advanced Materials* 23, 4248 (2011).
- [3] M. Naguib, V. N. Mochalin, M. W. Barsoum, and Y. Gogotsi, *Advanced Materials* 26, 992 (2014).
- [4] M. W. Barsoum, *MAX Phases*, 1st ed. (Wiley-Blackwell, 2013).
- [5] V. H. Nowotny, *Progress in Solid State Chemistry* 5, 27 (1971).
- [6] W. Jeitschko and H. Nowotny, *Monatsh. Chem.* 98, 329 (1967).
- [7] H. Wolfsgruber, H. Nowotny, and F. Benesovsky, *Monatsh. Chem.* 98, 2403 (1967).
- [8] M. A. Pietzka and S. J., *Journal of Phase Equilibria* 15, 392 (1994).
- [9] M. A. Pietzka and S. J., *Journal of the American Ceramic Society* 79, 2321 (1996).
- [10] J. Schuster and H. Nowotny, *Zeitschrift fuer Metallkunde* 71, 341 (1980).
- [11] M. W. Barsoum and T. El-Raghy, *Journal of the American Ceramic Society* 79, 1953 (1996).
- [12] M. W. Barsoum, D. Brodtkin, and T. El-Raghy, *Scripta Materialia* 36, 535 (1997).
- [13] M. W. Barsoum, L. Farber, I. Levin, A. Procopio, T. El-Raghy, and A. Berner, *Journal of the American Ceramic Society* 82, 2545 (1999).
- [14] M. W. Barsoum, T. El-Raghy, and A. Procopio, *Metallurgical and Materials Transactions A* 31, 333 (2000).
- [15] F. Mercier, T. Ouisse, and D. Chaussende, *Phys. Rev. B* 83, 075411 (2011).
- [16] F. Mercier, O. Chaix-Pluchery, T. Ouisse, and D. Chaussende, *Applied Physics Letters* 98, 081912 (2011).
- [17] F. Meng, Y. Zhou, and J. Wang, *Scripta Materialia* 53, 1369 (2005).
- [18] T. Cabioch, P. Eklund, V. Mauchamp, M. Jaouen, and M. W. Barsoum, *Journal of the European Ceramic Society* 33, 897 (2013).
- [19] A. Mockute, J. Lu, E. J. Moon, M. Yan, B. Anasori, S. J. May, M. W. Barsoum, and J. Rosen, *Materials Research Letters* 3, 16 (2015).
- [20] Z. Liu, E. Wu, J. Wang, Y. Qian, H. Xiang, X. Li, Q. Jin, G. Sun, X. Chen, J. Wang, and M. Li, *Acta Materialia* 73, 186 (2014).
- [21] E. N. Caspi, P. Chartier, F. Porcher, F. Damay, and T. Cabioch, *Materials Research Letters* 3, 100 (2015).
- [22] B. Anasori, Y. Xie, M. Beidaghi, J. Lu, B. C. Hosler, L. Hultman, P. R. C. Kent, Y. Gogotsi, and M. W. Barsoum, *ACS Nano* 9, 9507 (2015).
- [23] R. Meshkian, M. Dahlqvist, J. Lu, B. Wickman, J. Halim, J. Thrnberg, Q. Tao, S. Li, S. Intikhab, J. Snyder, M. W. Barsoum, M. Yildizhan, J. Palisaitis, L. Hultman, P. O. A. Persson, and J. Rosen, *Advanced Materials* 30, 1706409 (2018).
- [24] Q. Tao, M. Dahlqvist, J. Lu, S. Kota, R. Meshkian, J. Halim, J. Palisaitis, L. Hultman, M. W. Barsoum, P. O. A. Persson, and J. Rosen, *Nature Communications* 8, 1 (2017).
- [25] M. Dahlqvist, J. Lu, R. Meshkian, Q. Tao, L. Hultman, and J. Rosen, *Science Advances* 3, 1 (2017).
- [26] J. Lu, A. Thore, R. Meshkian, Q. Tao, L. Hultman, and J. Rosen, *Crystal Growth & Design* 17, 5704 (2017).
- [27] M. Dahlqvist, A. Petruhins, J. Lu, L. Hultman, and J. Rosen, *ACS Nano* 12, 7761 (2018).
- [28] L. Chen, M. Dahlqvist, T. Lapauw, B. Tunca, F. Wang, J. Lu, R. Meshkian, K. Lambrinou, B. Blanpain, J. Vleugels, and J. Rosen, *Inorganic Chemistry* 57, 6237 (2018).
- [29] A. Petruhins, M. Dahlqvist, J. Lu, L. Hultman, and J. Rosen, *Crystal Growth & Design* 20, 55 (2020).
- [30] Q. Tao, J. Lu, M. Dahlqvist, A. Mockute, S. Calder, A. Petruhins, R. Meshkian, O. Rivin, D. Potashnikov, E. Caspi, H. Shaked, A. Hoser, C. Opagiste, R.-M. Galera, R. Salikhov, U. Wiedwald, C. Ritter, A. R. Wildes, B. Johansson, L. Hultman, M. Farle, M. W. Barsoum, and J. Rosen, *Chemistry of Materials* 31, 2476 (2019).
- [31] A. Petruhins, J. Lu, L. Hultman, and J. Rosen, *Materials Research Letters* 7, 446 (2019).
- [32] Q. Tao, T. Ouisse, D. Pinek, O. Chaix-Pluchery, F. Wilhelm, A. Rogalev, C. Opagiste, L. Jouffret, A. Champagne, J.-C. Charlier, J. Lu, L. Hultman, M. W. Barsoum, and J. Rosen, *Phys. Rev. Materials* 2, 114401 (2018).
- [33] M. Sokol, V. Natu, S. Kota, and M. W. Barsoum, *Trends in Chemistry* 1, 210 (2019).
- [34] M. W. Barsoum and T. El-Raghy, *American Scientist* 89, 334 (2001).
- [35] M. Nelson, M. T. Agne, B. Anasori, J. Yang, and M. W. Barsoum, *Materials Science and Engineering: A* 705, 182 (2017).
- [36] X. Wang and Y. Zhou, *Journal of Materials Science & Technology* 26, 385 (2010).
- [37] A. S. Ingason, A. Mockute, M. Dahlqvist, F. Magnus, S. Olafsson, U. B. Arnalds, B. Alling, I. A. Abrikosov, B. Hjörvarsson, P. O. A. Persson, and J. Rosen, *Phys. Rev. Lett.* 110, 195502 (2013).
- [38] A. S. Ingason, M. Dahlqvist, and J. Rosen, *Journal of Physics: Condensed Matter* 28, 433003 (2016).
- [39] S. E. Lofland, J. D. Hettinger, K. Harrell, P. Finkel, S. Gupta, M. W. Barsoum, and G. Hug, *Applied Physics Letters* 84, 508 (2004).

- [40] J. D. Hettinger, S. E. Lofland, P. Finkel, T. Meehan, J. Palma, K. Harrell, S. Gupta, A. Ganguly, T. El-Raghy, and M. W. Barsoum, *Phys. Rev. B* 72, 115120 (2005).
- [41] L. Verger, C. Xu, V. Natu, H.-M. Cheng, W. Ren, and M. W. Barsoum, *Oxidation of Metals* 59, 303 (2019).
- [42] M. Sundberg, G. Malmqvist, A. Magnusson, and T. El-Raghy, *Ceramics International* 30, 1899 (2004), 3rd Asian Meeting on Electroceramics.
- [43] J. W. Byeon, J. Liu, M. Hopkins, W. Fischer, N. Garimella, K. B. Park, M. P. Brady, M. Radovic, T. El-Raghy, and Y. H. Sohn, *Oxidation of Metals* 68, 97 (2007).
- [44] Z. Lin, M. Li, J. Wang, and Y. Zhou, *Scripta Materialia* 58, 29 (2008).
- [45] S. Basu, N. Obando, A. Gowdy, I. Karaman, and M. Radovic, *Journal of The Electrochemical Society* 159, C90 (2011).
- [46] D. J. Tallman, B. Anasori, and M. W. Barsoum, *Materials Research Letters* 1, 115 (2013).
- [47] M. Haftani, M. S. Heydari, H. R. Baharvandi, and N. Ehsani, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* 61, 51 (2016).
- [48] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov, *Science* 306, 666 (2004).
- [49] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. V. Grigorieva, S. V. Dubonos, and A. A. Firsov, *Nature* 438, 197 (2005).
- [50] M. Naguib, O. Mashtalir, J. Carle, V. Presser, J. Lu, L. Hultman, Y. Gogotsi, and M. W. Barsoum, *Acs Nano* 6, 1322 (2012).
- [51] B. Anasori and Y. Gogotsi, *2D Metal Carbides and Nitrides (MXenes)*, 1st ed. (Springer International Publishing, 2019).
- [52] M. Khazaei, M. Arai, T. Sasaki, C.-Y. Chung, N. S. Venkataramanan, M. Estili, Y. Sakka, and Y. Kawazoe, *Advanced Functional Materials* 23, 2185 (2013).
- [53] I. Persson, A. el Ghazaly, Q. Tao, J. Halim, S. Kota, V. Darakchieva, J. Palisaitis, M. W. Barsoum, J. Rosen, and P. O. A. Persson, *Small* 14, 1703676 (2018).
- [54] M. Khazaei, A. Mishra, N. S. Venkataramanan, A. K. Singh, and S. Yunoki, *Current Opinion in Solid State and Materials Science* 23, 164 (2019).
- [55] C. Si, J. Zhou, and Z. Sun, *ACS Applied Materials & Interfaces* 7, 17510 (2015).
- [56] M. Khazaei, V. Wang, C. Sevik, A. Ranjbar, M. Arai, and S. Yunoki, *Phys. Rev. Materials* 2, 074002 (2018).
- [57] A. Champagne and J.-C. Charlier, *Journal of Physics: Materials* 3, 032006 (2020).
- [58] H. Kumar, N. C. Frey, L. Dong, B. Anasori, Y. Gogotsi, and V. B. Shenoy, *ACS Nano* 11, 7648 (2017).
- [59] G. Wang, *The Journal of Physical Chemistry C* 120, 18850 (2016).
- [60] J. He, P. Lyu, and P. Nachtigall, *J. Mater. Chem. C* 4, 11143 (2016).
- [61] M. Kurtoglu, M. Naguib, Y. Gogotsi, and M. W. Barsoum, *MRS Communications* 2, 133 (2012).
- [62] N. Zhang, Y. Hong, S. Yazdanparast, and M. A. Zaeem, *2D Materials* 5, 045004 (2018).
- [63] X.-H. Zha, K. Luo, Q. Li, Q. Huang, J. He, X. Wen, and S. Du, *Europhysics Letters* 111, 26007 (2015).
- [64] V. N. Borysiuk, V. N. Mochalin, and Y. Gogotsi, *Nanotechnology* 26, 265705 (2015).
- [65] A. Lipatov, H. Lu, M. Alhabeb, B. Anasori, A. Gruverman, Y. Gogotsi, and A. Sinitkii, *Science Advances* 4, 1 (2018).
- [66] M. R. Lukatskaya, S. Kota, Z. Lin, M.-Q. Zhao, N. Shpigel, M. D. Levi, J. Halim, P.-L. Taberna, M. W. Barsoum, P. Simon, and Y. Gogotsi, *Nature Energy* 2, 17105 (2017).
- [67] G. Ying, A. D. Dillon, A. T. Fafarman, and M. W. Barsoum, *Materials Research Letters* 5, 391 (2017).
- [68] G. Ying, S. Kota, A. D. Dillon, A. T. Fafarman, and M. W. Barsoum, *FlatChem* 8, 25 (2018).
- [69] F. Shahzad, M. Alhabeb, C. B. Hatter, B. Anasori, S. Man Hong, C. M. Koo, and Y. Gogotsi, *Science* 353, 1137 (2016).
- [70] M. R. Lukatskaya, B. Dunn, and Y. Gogotsi, *Nature Communications* 7, 1 (2016).
- [71] Q. Hu, D. Sun, Q. Wu, H. Wang, L. Wang, B. Liu, A. Zhou, and J. He, *Journal of Physical Chemistry A* 117, 14253 (2013).
- [72] Q. Hu, H. Wang, Q. Wu, X. Ye, A. Zhou, D. Sun, L. Wang, B. Liu, and J. He, *International Journal of Hydrogen Energy* 39, 10606 (2014).
- [73] J. Pang, R. G. Mendes, A. Bachmatiuk, L. Zhao, H. Q. Ta, T. Gemming, H. Liu, Z. Liu, and M. H. Rummeli, *Chem. Soc. Rev.* 48, 72 (2019).
- [74] X.-f. Yu, Y.-c. Li, J.-b. Cheng, Z.-b. Liu, Q.-z. Li, W.-z. Li, X. Yang, and B. Xiao, *ACS Applied Materials & Interfaces* 7, 13707 (2015).
- [75] H. Liu, C. Duan, C. Yang, W. Shen, F. Wang, and Z. Zhu, *Sensors and Actuators B: Chemical* 218, 60 (2015).
- [76] G. Liu, J. Shen, Q. Liu, G. Liu, J. Xiong, J. Yang, and W. Jin, *Journal of Membrane Science* 548, 548 (2018).
- [77] M. Khazaei, M. Arai, T. Sasaki, M. Estili, and Y. Sakka, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16, 7841 (2014).
- [78] A. N. Gandhi, H. N. Alshareef, and U. Schwingenschlgl, *Chemistry of Materials* 28, 1647 (2016).
- [79] S. Kumar and U. Schwingenschlgl, *Phys. Rev. B* 94, 035405 (2016).
- [80] X.-H. Zha, Q. Huang, J. He, H. He, J. Zhai, J. S. Francisco, and S. Du, *Scientific Reports* 6, 27971 (2016).
- [81] Z. Ling, C. E. Ren, M.-Q. Zhao, J. Yang, J. M. Giammarco, J. Qiu, M. W. Barsoum, and Y. Gogotsi, *Proceedings of the National Academy of Sciences* 111, 16676 (2014).
- [82] X. Xie, Y. Xue, L. Li, S. Chen, Y. Nie, W. Ding, and Z. Wei, *Nanoscale* 6, 11035 (2014).
- [83] Z. W. Seh, K. D. Fredrickson, B. Anasori, J. Kibsgaard, A. L. Strickler, M. R. Lukatskaya, Y. Gogotsi, T. F. Jaramillo, and A. Vojvodic, *ACS Energy Letters* 1, 589 (2016).
- [84] H. Wang, Y. Wu, X. Yuan, G. Zeng, J. Zhou, X. Wang, and J. W. Chew, *Advanced Materials* 30, 1704561 (2018).
- [85] O. Mashtalir, K. M. Cook, V. N. Mochalin, M. Crowe, M. W. Barsoum, and Y. Gogotsi, *J. Mater. Chem. A* 2, 14334 (2014).
- [86] Y. Liu, Q. Tao, Y. Jin, X. Liu, H. Sun, A. E. Ghazaly, S. Fabiano, Z. Li, J. Luo, J. Rosen, and F. Zhang, *ACS Applied Electronic Materials* 2, 163 (2020).
- [87] L. Qin, J. Jiang, Q. Tao, C. Wang, I. Persson, M. Fahlman, P. O. A. Persson, L. Hou, J. Rosen, and F. Zhang, *J. Mater. Chem. A* 8, 5467 (2020).
- [88] M. K. Drulis, H. Drulis, S. Gupta, M. W. Barsoum, and T. El-Raghy, *Journal of Applied Physics* 99, 093502 (2006).
- [89] T. Ouisse, E. Sarigiannidou, O. Chaix-Pluchery, H. Roussel, B. Doisneau, and D. Chaussende, *Journal of Crystal Growth* 384, 88 (2013).
- [90] L. Shi, T. Ouisse, E. Sarigiannidou, O. Chaix-Pluchery, H. Roussel, D. Chaussende, and B. Hackens, *Acta Materialia* 83, 304 (2015).

- [91] T. Ouisse, L. Shi, B. A. Piot, B. Hackens, V. Mauchamp, and D. Chaussende, *Phys. Rev. B* 92, 045133 (2015).
- [92] T. Ouisse and M. W. Barsoum, *Materials Research Letters* 5, 365 (2017).
- [93] T. Ito, D. Pinek, T. Fujita, M. Nakatake, S.-i. Ideta, K. Tanaka, and T. Ouisse, *Phys. Rev. B* 96, 195168 (2017).
- [94] S. Baroni, P. Giannozzi, and A. Testa, *Phys. Rev. Lett.* 58, 1861 (1987).
- [95] X. Gonze, *Phys. Rev. A* 52, 1086 (1995).
- [96] X. Gonze, *Phys. Rev. B* 55, 10337 (1997).
- [97] X. Gonze and C. Lee, *Phys. Rev. B* 55, 10355 (1997).
- [98] S. Baroni, S. de Gironcoli, A. Dal Corso, and P. Giannozzi, *Rev. Mod. Phys.* 73, 515 (2001).
- [99] A. Champagne, F. Bourdarot, P. Bourges, P. Piekarczyk, D. Pinek, I. Glard, J.-C. Charlier, and T. Ouisse, *Materials Research Letters* 6, 378 (2018).
- [100] A. Champagne, J.-L. Battaglia, T. Ouisse, F. Ricci, A. Kusiak, C. Pradere, V. Natu, A. Dewandre, M. J. Verstraete, M. W. Barsoum, J.-C. Charlier, *Journal of Physical Chemistry C* 124, 24017 (2020).
- [101] M. Kawamura, *Computer Physics Communications* 239, 197 (2019).
- [102] G. K. Madsen and D. J. Singh, *Computer Physics Communications* 175, 67 (2006).
- [103] G. K. Madsen, J. Carrete, and M. J. Verstraete, *Computer Physics Communications* 231, 140 (2018).
- [104] O. Hellman, I. A. Abrikosov, and S. I. Simak, *Phys. Rev. B* 84, 180301 (2011).
- [105] O. Hellman, P. Steneteg, I. A. Abrikosov, and S. I. Simak, *Phys. Rev. B* 87, 104111 (2013).
- [106] O. Hellman and I. A. Abrikosov, *Phys. Rev. B* 88, 144301 (2013).
- [107] A. Kusiak, J. Martan, J.-L. Battaglia, and R. Daniel, *Thermochimica Acta* 556, 1 (2013).
- [108] E. Ruffio, C. Pradere, A. Sommier, J.-C. Batsale, A. Kusiak, and J.-L. Battaglia, *International Journal of Thermal Sciences* 129, 385 (2018).
- [109] W. C. Oliver and G. M. Pharr, *Journal of Materials Research* 7, 1564 (1992).
- [110] I. C. Albayrak, S. Basu, A. Sakulich, O. Yehekel, and M. W. Barsoum, *Journal of the American Ceramic Society* 93, 2028 (2010).
- [111] H. O. Badr, A. Champagne, T. Ouisse, J.-C. Charlier, and M. W. Barsoum, *Phys. Rev. Materials* 4, 083605 (2020).
- [112] M. Barsoum and G. Tucker, *Scripta Materialia* 139, 166 (2017).
- [113] M. W. Barsoum, X. Zhao, S. Shanazarov, A. Romanchuk, S. Koumlis, S. J. Pagano, L. Lamberson, and G. J. Tucker, *Phys. Rev. Materials* 3, 013602 (2019).
- [114] A. Champagne, O. Chaix-Pluchery, T. Ouisse, D. Pinek, I. Glard, L. Jouffret, M. Barbier, F. Wilhelm, Q. Tao, J. Lu, J. Rosen, M. W. Barsoum, and J.-C. Charlier, *Phys. Rev. Materials* 3, 053609 (2019).
- [115] A. Champagne, F. Ricci, M. Barbier, T. Ouisse, D. Magnin, S. Ryelandt, T. Pardoën, G. Hautier, M. W. Barsoum, and J.-C. Charlier, *Phys. Rev. Materials* 4, 013604 (2020).
- [116] M. Khazaei, A. Ranjbar, K. Esfarjani, D. Bogdanovski, R. Dronskowski, and S. Yunoki, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 20, 8579 (2018).
- [117] M. Khazaei, J. Wang, M. Estili, A. Ranjbar, S. Suehara, M. Arai, K. Esfarjani, and S. Yunoki, *Nanoscale* 11, 11305 (2019).
- [118] R. Dronskowski and P. E. Bloechl, *The Journal of Physical Chemistry* 97, 8617 (1993).
- [119] V. L. Deringer, A. L. Tchougreff, and R. Dronskowski, *The Journal of Physical Chemistry A* 115, 5461 (2011).
- [120] S. Maintz, V. L. Deringer, A. L. Tchougreff, and R. Dronskowski, *Journal of Computational Chemistry* 34, 2557 (2013).
- [121] M. Dahlqvist and J. Rosen, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17, 31810 (2015).
- [122] A. Champagne, L. Shi, T. Ouisse, B. Hackens, and J.-C. Charlier, *Phys. Rev. B* 97, 115439 (2018).
- [123] T. Hu, J. Wang, H. Zhang, Z. Li, M. Hu, and X. Wang, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17, 9997 (2015).

Pierre ERNOTTE<sup>a\*</sup>, Céline HENOUMONT<sup>b</sup>, Sophie LAURENT<sup>b,b</sup>

<sup>a</sup> Service de Chimie Générale, Organique et Biomédicale, Université de Mons, 19 Avenue Maistriau, 7000 Mons (Belgium)

<sup>b</sup> Centre de microscopie et d'imagerie moléculaire (CMMI), 8 rue Adrienne Bolland, 6041 Charleroi-Gosselies (Belgium)  
pierre.ernotte@umons.ac.be



# Développement d'un agent de contraste pour l'IRM combinant l'imagerie paraCEST et du fluor 19

## Résumé

L'imagerie médicale est un domaine primordial permettant de diagnostiquer diverses pathologies chez les patients. Il existe différents types de techniques d'imagerie et chacune possède des caractéristiques différentes. L'imagerie par Résonance Magnétique (IRM) est une technique très répandue qui possède de nombreux avantages. Cependant, dans de nombreux cas, l'utilisation d'agents de contraste est nécessaire pour pallier sa faible sensibilité. De nos jours, de nombreuses recherches sont réalisées afin de développer de nouveaux agents de contraste ayant une meilleure sensibilité ou pouvant détecter un changement physiologique, tel un changement de pH, la présence d'une enzyme ou encore de certains ions. De nouvelles techniques ont été développées grâce à ces recherches, on retrouve par exemple l'imagerie paraCEST et l'IRM du <sup>19</sup>F. Dans le cadre de ce travail, un agent de contraste bimodal combinant un agent paraCEST et une molécule fluorée a été synthétisé et caractérisé. En effet, la combinaison de ces 2 techniques pourrait permettre d'améliorer la sensibilité de cet agent, ce que nous souhaitons démontrer dans cette étude.

## Abstract

Medical imaging is a key field for diagnosing various pathologies in patients. There are different types of imaging techniques and each one has

different characteristics. Magnetic Resonance Imaging (MRI) is a widely used imaging technique that has some advantages over the others. However, in many cases, the use of contrast agents is necessary to compensate for its low sensitivity. Nowadays, a lot of research is carried out in order to develop new contrast agents with better sensitivity or which can detect a physiological change, such as a change in pH, the presence of an enzyme or the concentration in certain ions. New techniques have been developed thanks to this research, such as paraCEST imaging and <sup>19</sup>F MRI. As part of this work, a bimodal contrast agent combining a paraCEST agent and a fluorinated molecule was synthesized and characterized. Indeed, the combination of these 2 techniques could improve the sensitivity of this agent, which we wanted to demonstrate in this study.

## Mots clés:

IRM, paraCEST, europium, IRM du fluor

## 1. Introduction

### 1.1. L'IRM

L'IRM est une technique d'imagerie médicale utilisée couramment dans les hôpitaux qui est basée sur l'utilisation de champs magnétiques. Elle fait partie des techniques d'imagerie les plus

utilisées dans le monde car elle possède deux grands avantages : elle est non invasive, elle ne présente donc aucun danger pour les patients et elle possède une grande résolution spatiale permettant une localisation précise de diverses pathologies. Elle se base sur les propriétés magnétiques des noyaux d'hydrogène présents dans le corps humain, provenant majoritairement de l'eau et des graisses afin de générer un contraste, et ce en tirant parti de la variation des temps de relaxation des atomes d'hydrogène en fonction de la nature des différents tissus ainsi que dans les tumeurs par exemple. Cependant, cette technique possède un inconvénient majeur, sa faible sensibilité. Elle requiert donc fréquemment l'utilisation d'agents de contraste, des composés qui sont injectés chez les patients et qui permettent d'augmenter le contraste généré dans leur environnement (ceux-ci sont utilisés dans 40-50% des analyses). Les agents les plus utilisés sont des complexes de gadolinium, tels que le Gd-DOTA (figure 1.a) [1, 2]. Ils génèrent un contraste en modifiant les temps de relaxation des molécules d'eau environnantes grâce à leurs propriétés paramagnétiques et sont couramment utilisés cliniquement. On peut par exemple observer un rehaussement du contraste au niveau du glioblastome généré par l'injection de DOTAREM\* chez une souris (figure 1.b).

## 1.2. L'imagerie CEST

La recherche tend également vers le développement d'autres familles d'agents de contraste pour l'IRM qui pourraient améliorer la sensibilité

de ces derniers ou leur permettre de détecter certains processus physiologiques. Les agents CEST (Chemical Exchange Saturation Transfer) font partie de ces nouveaux agents en développement, ils se basent sur un mécanisme d'action différent. Comme son nom l'indique, cet effet est basé sur un transfert de saturation de l'agent de contraste vers les molécules d'eau environnantes. Ce mécanisme d'échange mène à une saturation d'un grand nombre des molécules d'eau, ce qui génère une diminution du signal RMN de l'eau [3, 4]. En effet, pour rappel, un atome saturé n'apparaît pas sur un spectre RMN. Le principe de l'effet CEST est donc simple : l'agent de contraste possède des protons capables de s'échanger avec ceux des molécules d'eau environnantes, une impulsion de saturation est utilisée à la fréquence de résonance de ce proton échangeable, il est donc saturé sélectivement. Cette saturation est ensuite transférée, par un mécanisme d'échange, aux molécules d'eau (figure 2). Le proton échangeable peut être échangé de nombreuses fois avec diverses molécules d'eau, générant une importante diminution de l'intensité du pic de l'eau. Cette diminution peut être détectée *in vivo* grâce à l'utilisation des techniques d'IRM, ce qui permet la localisation de l'agent de contraste dans le corps du patient.

Pour caractériser l'efficacité de ces agents, on enregistre généralement un spectre Z, dont un exemple est montré à la figure 3. Ces spectres sont obtenus en enregistrant différents spectres RMN  $^1\text{H}$  en appliquant des impulsions de saturation à

Figure 1.a

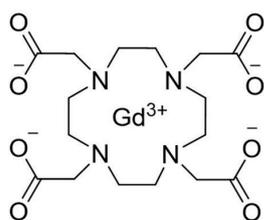


Figure 1.b

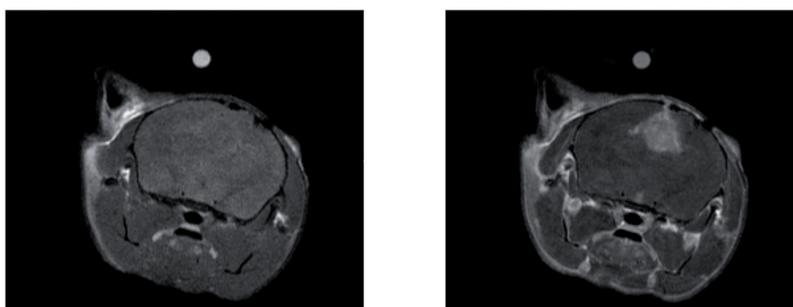


Figure 1.a : Structure du Gd-DOTA (DOTAREM\*) ; Figure 1.b : Modèle de glioblastome développé chez la souris, avant et 3 minutes après injection i.v. de Dotarem\* (100 micromoles/kg)

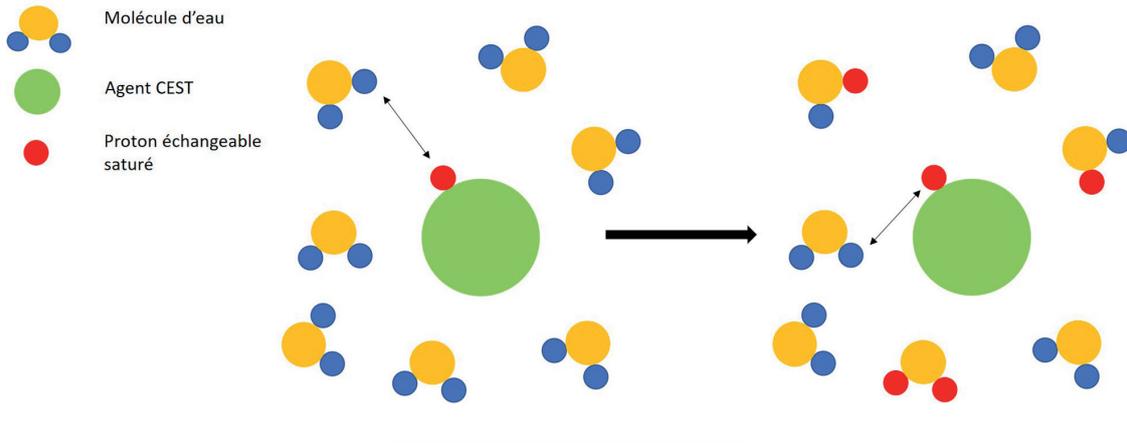


Figure 2. Mécanisme d'échange de saturation général d'un agent CEST

diverses fréquences, l'intensité du pic de l'eau étant portée en ordonnée en fonction de la fréquence de saturation. Dans le spectre résultant (figure 3), le pic à 0 ppm correspond à la saturation directe de l'eau (il ne dépend pas de la présence de l'agent CEST), l'autre pic est dû à l'effet CEST. Ce dernier est donc le pic recherché, il est spécifique de la présence de l'agent de contraste. Deux propriétés sont analysées pour déterminer l'efficacité d'un agent CEST. Premièrement, le  $\Delta CS$ , le « Chemical Shift », correspond à la différence de déplacement chimique entre les 2 pics. Il doit être aussi grand que possible car cela limite les problèmes de transferts de saturation présents *in vivo* dus aux molécules endogènes possédant un grand nombre de protons échangeables, et facilite la quantification de l'effet. Ensuite, la vitesse d'échange doit être minimisée. En effet, pour observer l'effet CEST, l'échange doit être lent sur l'échelle des temps RMN. Cela peut être quantifié selon l'équation 1, où  $k_b$  correspond à la vitesse d'échange (elle peut être exprimée en Hertz, tout comme le  $\Delta CS$ ).

$$k_b < \Delta CS$$

L'imagerie CEST possède deux avantages principaux par rapport à l'IRM protonique. Premièrement, il n'est pas nécessaire d'enregistrer une image de pré-injection. En effet, l'agent de contraste est uniquement actif lors de l'application de l'impulsion de saturation, on peut donc facilement obtenir une image classique [4]. Cela représente un gain de temps considérable lors des analyses. Enfin, on peut injecter différents agents CEST à la fois. Si la fréquence de saturation de

leur proton échangeable est différente, on peut les activer séparément, et ainsi distinguer leurs distributions [5].

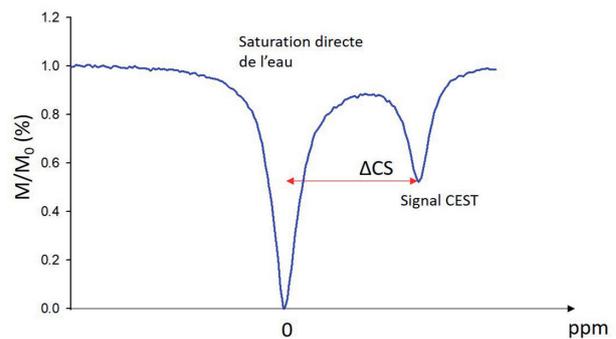


Figure 3. Spectre-Z où on observe le pic de saturation directe de l'eau à 0 ppm ainsi que le signal de l'agent CEST

Il existe différentes classes d'agents CEST, on retrouve par exemple les agents diaCEST (de petites molécules organiques possédant un proton échangeable) [6], les agents lipoCEST (des liposomes contenant un complexe paramagnétique) [7] et les agents paraCEST. Les agents paraCEST sont des complexes d'ions paramagnétiques. Ces complexes possèdent une molécule d'eau de sphère interne directement coordonnée à l'ion paramagnétique (voir figure 4), elle possède un déplacement chimique différent des autres molécules d'eau. Ces molécules de sphère interne peuvent grâce à cette propriété être saturées sélectivement sans que l'impulsion de saturation n'affecte les autres molécules d'eau. Par la suite, la saturation peut être transmise, par un mécanisme d'échange, aux molécules d'eau environnantes, générant l'effet CEST. En

effet, ces molécules possèdent un certain temps de résidence dans la sphère interne de l'ion paramagnétique, assurant la condition d'échange lent nécessaire pour générer une diminution importante du signal de l'eau.

Différents complexes ont déjà été étudiés et sont décrits dans la littérature [8,9]. Différents ligands et ions sont utilisés mais parmi les plus cités, on retrouve les dérivés d'euprimum DOTAM (figure 4) [10]. En effet, il a été montré que la présence de fonctions amides sur la molécule DOTA (utilisée en IRM protonique classique) permet la réduction de la vitesse d'échange de manière drastique, ce qui permet l'apparition de l'effet CEST, car la condition d'échange lent est alors respectée. L'euprimum est en outre un ion idéal car il génère un important shift du déplacement chimique de la molécule d'eau dans la sphère interne, le  $\Delta CS$  résultant est donc très grand.

### 1.3. L'IRM du fluor

L'IRM du fluor ( $^{19}\text{F}$ ) est une autre technique d'imagerie prometteuse. En effet, le noyau  $^{19}\text{F}$  possède des propriétés très similaires à celui du  $^1\text{H}$  : il possède une abondance naturelle de 100%, un spin de  $1/2$  et un rapport gyromagnétique très proche (40.08MHz/T pour le fluor et 42.58MHz/T pour l'hydrogène) [11]. Grâce à ces propriétés, le

fluor peut être imagé de la même manière que l'est l'hydrogène en IRM. Il y a peu de fluor endogène et ces atomes de fluor se trouvent au sein des os et au niveau des dents, ils sont donc immobilisés. Par ces propriétés, ces noyaux n'apparaissent pas sur une image IRM du fluor.

Cependant, on peut tirer profit de cette propriété. En effet, on peut injecter chez le patient un agent exogène possédant des atomes de fluor. Ceux-ci sont alors détectables et localisables grâce à l'IRM du fluor. Cela mène donc à un grand avantage de cette technique, il n'y a aucun bruit de fond, ce qui permet une localisation plus aisée du contraste généré. Un autre avantage de cette technique est que les sondes IRM qui permettent de détecter ce contraste peuvent facilement être configurées de l'hydrogène vers le fluor, ou l'inverse. L'IRM du  $^1\text{H}$  permet d'obtenir une image anatomique, qui permet d'observer les différents organes. Une superposition de celle-ci avec l'image du fluor permet alors de mieux localiser le contraste généré, et cela peut se faire très rapidement.

Malgré cela, l'IRM du  $^{19}\text{F}$  est relativement peu sensible, différents systèmes sont étudiés afin d'augmenter la sensibilité de cette technique. Une solution est d'utiliser des molécules possédant de nombreux atomes de fluor [12]. Par exemple, des

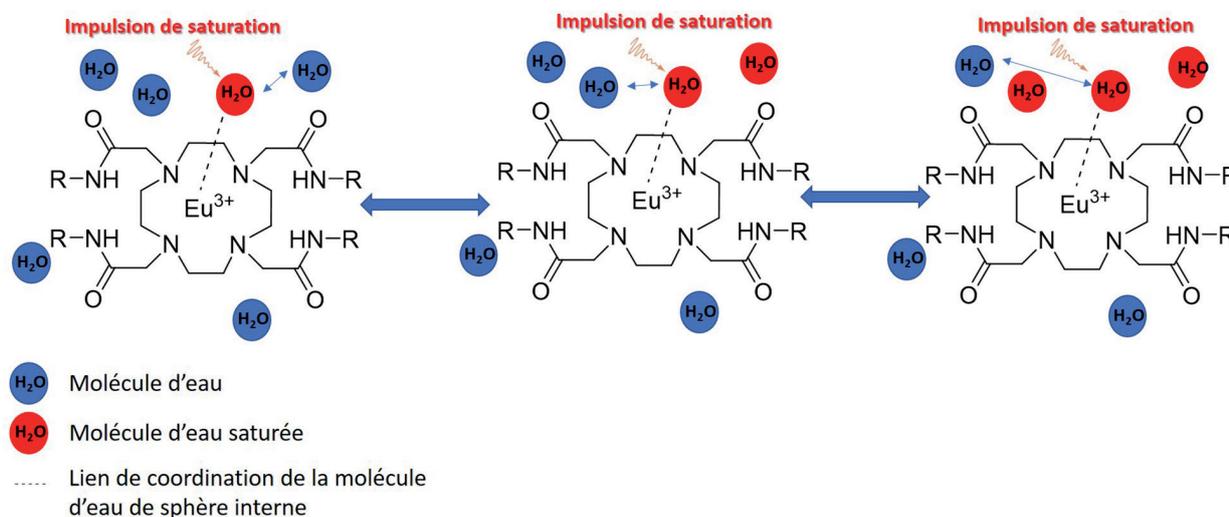


Figure 4. Mécanisme d'échange de saturation général d'un agent paraCEST

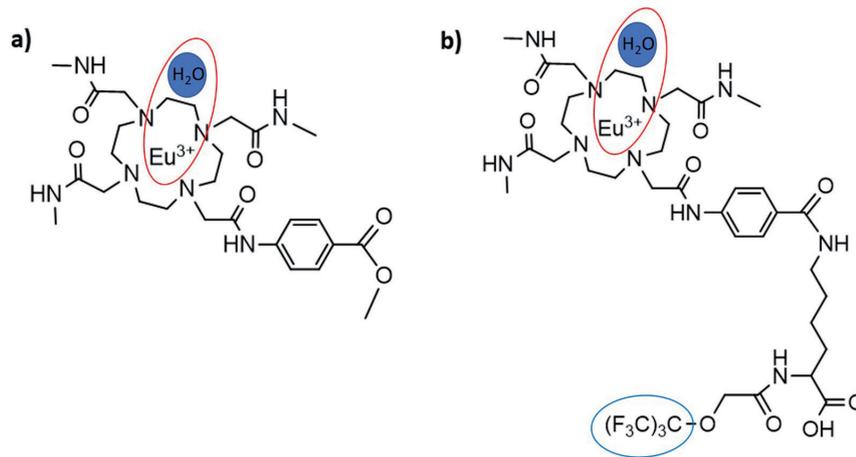


Figure 5a. Structure de l'Eu-DO3AM ; Figure 5b. Structure du composé bimodal paraCEST-<sup>19</sup>F

nano-émulsions de perfluorocarbones font partie des systèmes les plus étudiés (« oil in water nano-emulsions »). Ces systèmes permettent d'obtenir une grande densité d'atomes de fluor malgré leur faible solubilité dans l'eau. Ils sont stabilisés par une couche de lipides.

Une autre technique étudiée pour améliorer sa sensibilité est de diminuer les temps de relaxation du fluor [13]. En effet, cela permet l'utilisation de séquences appelées « ultrafast ». L'objectif est de réaliser un plus grand nombre d'acquisitions en un temps limité, cela augmente ainsi l'intensité du signal détecté. Pour diminuer ces temps de relaxation, une technique est de faire interagir des atomes de fluor avec des ions paramagnétiques, comme des lanthanides par exemple. Il a été démontré que cette interaction peut être réalisée grâce à un agent bimodal, en combinant un complexe paramagnétique classique (généralant un contraste en IRM du <sup>1</sup>H) avec un agent fluoré. En effet, les auteurs ont observé une augmentation significative de la sensibilité générée pour l'IRM du <sup>19</sup>F, le complexe était également toujours actif en IRM protonique.

## 2. Objectif de cette étude

Dans le cadre de ce mémoire, nous voulions observer le même phénomène mais en combinant l'IRM du <sup>19</sup>F non pas avec l'IRM protonique mais avec l'imagerie paraCEST. En effet, cette

dernière requiert également l'utilisation d'ions paramagnétiques qui peuvent donc également réduire les temps de relaxation du fluor. Cela permet ainsi d'augmenter la sensibilité de l'IRM du <sup>19</sup>F par une combinaison avec une nouvelle technique. De plus, l'agent bimodal obtenu combinera les avantages des deux techniques, précédemment citées.

Pour réaliser cela, un dérivé de DO3AM (figure 5a), un agent fortement étudié dans le domaine de l'imagerie IRM, a été choisi comme agent paraCEST. Une molécule fluorée a ensuite été greffée afin d'obtenir un agent bimodal paraCEST/<sup>19</sup>F (figure 5b). Ce composé possède 9 atomes de fluor équivalents, ce qui permet d'avoir un signal intense.

## 3. Résultats

Le dérivé d'Eu-DO3AM (figure 5.a) a d'abord été synthétisé et sa structure a été caractérisée par RMN et par spectrométrie de masse. Ce composé possède une très bonne solubilité dans du PBS à pH 7,2 (un tampon mimant les conditions physiologiques), une concentration maximale de 31mM a été mesurée. Il montre des propriétés CEST très intéressantes. En effet, sur les spectres-Z enregistrés à 600 MHz, un pic intense est observé à 50 ppm, comme espéré. L'intensité de cet effet diminue lorsque la température augmente mais l'intensité reste

suffisante à 37°C, l'agent de contraste pourrait ainsi être observé *in vivo* (figure 6).

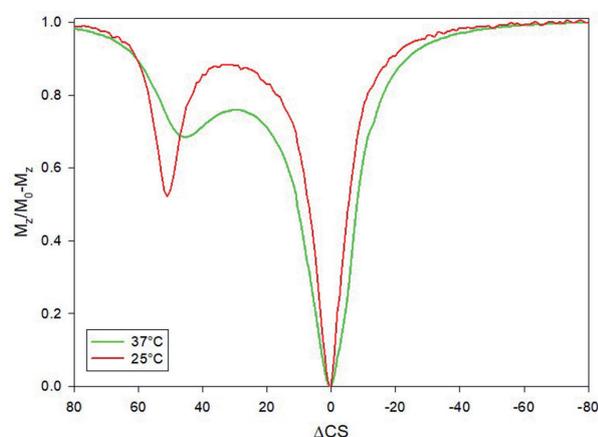


Figure 6. Spectres-Z de l'Eu-DO3AM enregistrés à un champ de 600MHz, en utilisant une impulsion de 659Hz. L'échantillon est préparé dans du PBS à pH 7,2, à une concentration de 31mM

Le composé bimodal (figure 5.b) a ensuite été développé. Cet agent possède un inconvénient très important : sa solubilité dans l'eau est très faible. En effet une concentration maximale de 0.25 mM a été mesurée dans le PBS à pH 7,2, ce qui est très faible. Cela est dû au caractère hydrophobe des atomes de fluor. De ce fait, l'effet CEST généré par cet agent est peu intense. Il est observable dans le PBS mais serait difficilement détectable *in vivo*. Cependant, la vitesse d'échange de la molécule d'eau de sphère interne a été mesurée et il s'agit bien d'un échange lent. Ses propriétés CEST restent donc tout autant intéressantes.

Finalement, des mesures de relaxation du  $^{19}\text{F}$  ont été réalisées à 25°C et 500 MHz. Le composé bimodal montre bien une diminution des temps de relaxation par rapport à des molécules fluorées classiques. En effet, le temps de relaxation transversal a été divisé par 4, ce qui permettrait, grâce à l'utilisation de séquences « ultra-fast » d'augmenter la sensibilité en IRM du fluor.

#### 4. Conclusion et perspectives

Le dérivé d'Eu-DO3AM (figure 5.a) possède de très bonnes propriétés aussi bien au niveau de sa solubilité que de son efficacité en imagerie

paraCEST. Ces résultats sont donc encourageants pour un développement plus poussé.

Cependant, l'utilisation du complexe bimodal est fortement limitée par sa faible solubilité, un paramètre primordial *in vivo*. Par la suite, la solubilité de cet agent pourra être augmentée par l'introduction de fonctions carboxylates au niveau des bras amides, ce qui devrait faciliter son utilisation.

Une autre perspective qui sera étudiée est le greffage de ce complexe sur des nanoparticules de silice. En effet, cela permettra d'augmenter la densité du complexe en un endroit, ce qui devrait augmenter sa sensibilité. De plus, cela devrait diminuer les temps de relaxation du  $^{19}\text{F}$  de manière plus importante, ce serait une autre façon d'améliorer la sensibilité de l'agent.

#### Références

- [1] Caravan P.; *Chem Soc Rev.* **2006**, 35, 512-523.
- [2] Terreno E.; Castelli D. D.; Viale A.; Aime S.; *Chem Rev*, **2010**, 110, 3019-3042.
- [3] McMahon M. T.; Gilad A. A.; *Top Magn Reson Imaging*, **2016**, 25, 197-204.
- [4] Vinogradov E.; Sherry A. D.; Lenkinski R. E.; *J. Magn. Reson*, **2013**, 229, 155-172.
- [5] McMahon M. T.; Gilad A. A.; Deliso M. A.; Berman S. M. C.; Bulte J. W. M.; Van Zijl P. C. M.; *Magn Reson. Med*, **2008**, 60, 803-812.
- [6] Song X.; Walczak P.; He X.; *J. Cereb. Blood Flow Metab*, **2016**, 36, 1186-1194.
- [7] Ferrauto G.; Castelli D. D.; Di Gregorio E.; Terreno E.; Aime S.; *Wiley Interdiscip. Rev. Nanomedicine Nanobiotechnology*, **2016**, 8, 602-618.
- [8] Viswanathan S.; Ratnakar S. J.; Green N. K.; *Angew. Chem. Int. ed*, **2009**, 48, 9330-9333.
- [9] Castro G.; Regueiro-Figueroa M.; Esteban-Gómez D.; *Chem. Eur. J.*, **2015**, 21, 18662-18670.
- [10] Zhang S.; Winter P.; Wu K.; Sherry A. D.; *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 1517-1518.
- [11] Hequet E.; Muller R.; Laurent S.; *Futur Chem. Med*, **2019**, 11, 1157-1175.
- [12] Tirota I.; Dichiarante V.; Pigliacelli C.; *Chem. Rev*, **2015**, 115, 1106-1129.
- [13] Chalmers H.; De Luca E.; Hogg N. H. M.; *Chem. Eur. J.*, **2010**, 16, 134-148.

Etienne SONVEAUX

Professeur émérite de l'Université Catholique de Louvain  
et de l'Université Saint-Louis, Bruxelles  
Sentier du Biéreau 13, 1348 Louvain-la-Neuve - Tél. 010450389  
e-mail : etienne.sonveaux@uclouvain.be

# Une difficulté didactique en chimie générale : la pile du chimiste et la pile de l'ingénieur

**A didactic difficulty in college chemistry :  
the chemist's battery versus  
the engineer's battery.**

## *Abstract*

*In a classical chemistry course, batteries are used to show how electromotive forces are experimentally measured. In such a context, a battery produces no electric current flow. This is however not the normal use of a battery. The paper presents qualitative graphical plots featuring the evolution of the electric potential energy of a (+ 1 C) sample charge when it travels along the current flow, both outside and inside a battery (e.g., respectively along a simple wire and along a salt bridge). The role of the internal resistance of the battery is so illustrated. Such plots shed in light the analogy of the evolution of the potential energy of the unit sample charge along the circuit with that of a mass in a gravitational field, when it is lifted up or allowed to fall down. The paper could help students to get a proper comprehension of the nature of batteries, both on a chemical and a physical point of view.*

## *Keywords*

*battery ; internal resistance ; electromotive force*

## 1. Introduction

Cette communication s'adresse aux enseignants de première année d'université qui, intervenant dans un curriculum général des sciences de la nature (chimie, physique, agronomie, sciences biomédicales, pharmacie...), ont pour mission de présenter le plus clairement possible l'électrochimie des piles galvaniques.

Pour le grand public, une pile est une source de courant continu dont le rôle est de débiter de l'énergie électrique. Pour le professeur de chimie au contraire, une pile est un outil de mesure d'une force électromotrice (f.e.m.) : elle ne doit surtout pas débiter de courant, car cela fausserait la mesure. Dès le commencement de l'exposé sur les piles, un malentendu peut donc s'installer entre l'enseignant et son public. L'enseignant commence son exposé avec l'intention de montrer *in fine* que des mesures de f.e.m. permettent de quantifier les variations d'énergie libre associées aux réactions d'oxydoréduction en solution aqueuse diluée. Les étudiants, au contraire, pensent qu'on va leur expliquer le fonctionnement d'une pile sèche ou d'une batterie de voiture. Le malentendu pourrait être levé si, dès le départ, l'enseignant montrait qualitativement la différence essentielle qu'il y a

entre une pile qui débite et une pile simplement connectée à un potentiomètre. L'électrochimie des piles qui constitue, dans la tradition universitaire, un chapitre de chimie générale de première année, laisse bien des étudiants perplexes [1, 2]. Cet article n'a d'autre ambition que de présenter un outil qualitatif permettant peut-être de répondre rapidement à des questions légitimes, telles que : (i) « pourquoi les chimistes utilisent-ils, pour leurs mesures, des piles dont la conception diffère tant des piles techniquement intéressantes (deux cuves, long pont salin, aucune spécification quant à la surface des électrodes, etc.) ? » (ii) « pourquoi les chimistes introduisent-ils délibérément une concentration significative des produits de réaction dans chacune des deux cuves de leurs piles : on comprend bien sûr qu'il faut mettre les réactifs, mais pourquoi les produits ? » (iii) « comment se fait-il qu'une pile simplement connectée à un potentiomètre (qui ne débite donc pas et dans laquelle les concentrations ne changent pas) permet-elle de mesurer une « tendance à évoluer » des réactions d'oxydoréduction (la f.e.m.), alors qu'il n'y a aucune évolution réelle ? » (iv) « Pourquoi la f.e.m. d'une pile est-elle toujours un nombre positif ? ». Le concept essentiel que constitue la « tendance à évoluer » d'une réaction d'oxydoréduction pourrait être mieux compris si on expliquait d'abord, au moins qualitativement, ce qui se passe quand le système électrochimique en question évolue vraiment et génère donc une intensité électrique ( $I$ , en ampères). Il n'est évidemment pas question d'aborder la cinétique des réactions aux interfaces électrodes-solutions, au premier stade d'une formation universitaire en chimie. Il suffit simplement de montrer que l'état de non-débit d'une pile ( $I = 0$  ampères) permet de s'affranchir des données techniques de cette pile ayant trait à sa résistance interne (comme la surface des électrodes, la section et la longueur du pont salin, etc.). Malgré cet état de non-débit, la mesure de la f.e.m. donne toutefois accès à la « tendance à évoluer » des réactions rédox, car la f.e.m. est bien la cause d'une évolution spontanée, à condition de relier les deux bornes de la pile par un fil conducteur. Les diagrammes qualitatifs que nous proposons permettent d'illustrer qu'une pile dont on mesure la f.e.m. n'est pas du tout

dans son état d'équilibre chimique, bien que les concentrations en électrolytes n'évoluent pas.

La suggestion principale de cet article est qu'il y a peut-être un avantage didactique, quand on aborde le chapitre des piles galvaniques dans un cours de chimie générale, à considérer d'abord une pile qui débite (figures 4 et 5, par exemple) pour parler ensuite de la même pile qui ne débite pas (figure 6). Outre la perspective évoquée ci-dessus, cette approche permettrait d'expliquer plus facilement l'usage des cellules d'électrolyse. Un cours de chimie élémentaire évoque traditionnellement les cellules d'électrolyse pour illustrer la loi de Faraday, une simple application de stoechiométrie. Le type de diagramme que nous proposons permet de comparer la transformation d'énergie chimique en énergie électrique dans une pile galvanique qui débite avec la transformation inverse, dans une cellule d'électrolyse en fonctionnement. En Belgique, les étudiants qui se destinent à devenir des « ingénieurs de gestion » suivent des cours de sciences naturelles et, pour ce public, une introduction sommaire aux procédés d'électrolyse s'impose.

L'usage d'analogies avec les expériences habituelles de la vie de tous les jours est recommandé par les pédagogues des sciences [3, 4]. Pour qu'une analogie entre deux domaines scientifiques soit utile, il faut clarifier quelles structures de pensée sont similaires dans ces deux domaines et exclure les autres [5]. Les diagrammes qualitatifs évoqués ci-dessus soulignent uniquement l'analogie entre l'évolution de l'énergie potentielle d'une charge échantillon de (+ 1 C) qui tourne dans un circuit électrique incluant une pile (ou une cellule d'électrolyse) et l'évolution de l'énergie potentielle d'une masse lors de son élévation ou de sa chute dans un champ gravitationnel (l'image de la « montagne russe » : voir le paragraphe 4).

Nous présentons une approche graphique qualitative qui considère un circuit électrique complet (c'est-à-dire circulaire) faisant intervenir explicitement la f.e.m. d'une pile, ainsi que les

résistances du circuit externes (hors de la pile) et internes (dans la pile). La méthode consiste à suivre le déplacement d'une charge échantillon positive de un coulomb (+ 1 C) dans un circuit électrique fermé sur lui-même : le point de départ est aussi le point d'arrivée. L'énergie potentielle électrique de cette charge échantillon unitaire (c'est-à-dire son énergie de position) est portée en ordonnée en fonction du chemin parcouru dans le circuit. La distance parcourue est portée en abscisse.

Il est essentiel de remarquer que l'unité de potentiel électrique, le volt (V), s'exprime en joule (J) par coulomb (C) :  $1 \text{ V} = 1 \text{ J} / 1 \text{ C}$ . Une échelle de voltage est donc numériquement équivalente à une échelle d'énergie potentielle, dans la mesure où l'on prend soin de considérer un échantillon de charge unitaire de (+ 1 C), ce que l'on fera dans tous les graphiques présentés. L'échelle des ordonnées de nos graphiques, exprimée en volts, doit donc être lue en « joules par coulomb ». Nous nous proposons d'illustrer ces graphiques à l'aide de divers exemples, dont celui d'une pile de Daniell qui débite. Il est probablement utile, avant cela, de rappeler quelques notions de base.

## 2. Electrons et charges positives

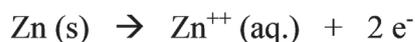
Le chimiste s'intéresse surtout aux échanges d'électrons dans les réactions d'oxydation et de réduction. Par exemple, la tendance à se réduire spontanément de l'ion  $\text{Cu}^{++}$  (aq.,  $[\text{Cu}^{++}] = 1 \text{ M}$  idéale), mesurée par son potentiel standard de réduction  $E_{\text{red}}^{\circ}$ , a trait à la réaction :



Notons en passant que les valeurs numériques des  $E_{\text{red}}^{\circ}$  (valeurs tabulées), qui mesurent la tendance spontanée des réductions à se produire (en conditions de concentration standard 1 M idéale, 25° C, 1 atm), sont obtenues par extrapolation de mesures expérimentales faites en solutions beaucoup plus diluées que 1 M (réelle). C'est pourquoi il convient de préciser : « 1 M idéale ». L'interprétation de mesures réelles effectuées aux

fortes concentrations implique des théories bien plus complexes que celles qui sont valides aux faibles concentrations. Aux fortes concentrations salines, les propriétés de l'eau elle-même sont modifiées, ce qui n'est pas le cas aux faibles concentrations. Ces considérations n'importent guère dans ce qui fait le propos essentiel de cet article.

La tendance spontanée à s'oxyder du zinc (s), mesurée par son potentiel standard d'oxydation  $E_{\text{ox}}^{\circ}$ , a trait à la réaction suivante (avec  $[\text{Zn}^{++}] = 1 \text{ M}$  idéale) :



Il s'agit des deux réactions qui se déroulent dans une pile de Daniell quand elle débite, comme on le verra plus loin.

La charge électronique est approximativement de  $-1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ . Quand une pile débite, des électrons quittent l'anode (où se déroule l'oxydation) vers le circuit extérieur pour arriver à la cathode (où se déroule la réduction). Les chimistes s'intéressent presque exclusivement aux échanges électroniques qui se déroulent aux interfaces électrode-solution. Pour des raisons historiques qui remontent à Benjamin Franklin (1706-1790), les lois de la physique supposent qu'un courant électrique est un flux de charges positives. Dans un fil métallique, la conductivité réelle par des électrons est assimilable à la conductivité formelle assurée par la charge positive correspondante, sauf évidemment que la charge positive formelle et les électrons se déplacent en sens contraire.

Ainsi donc, si par définition la cathode d'une pile est le site de la réduction et donc le site qui capte les électrons venant d'un circuit extérieur, alors cette même cathode est le site d'où sortent les charges positives formelles vers l'extérieur. De l'autre côté du circuit, l'anode, site de l'oxydation, est la source d'où sortent les électrons et le site de capture des charges positives formelles venant du circuit extérieur (figure 1).

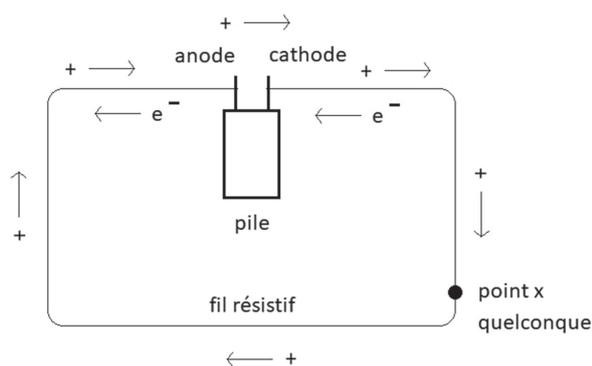


Figure 1. Circuit électrochimique simple

La conduction électrique réelle dans le fil résistif de la figure 1 est due à des électrons, alors que la conduction électrique au sein de la pile est due à des ions, c'est-à-dire, à des masses chargées qui se déplacent. Ces ions se meuvent typiquement en solution aqueuse. Par conséquent, une pile ne peut débiter une intensité électrique que si des réactions de réduction et d'oxydation se déroulent aux interfaces électrodes-solution, car le courant dans un fil résistif est électronique, alors que le courant au sein de solutions aqueuses est ionique. Ces courants doivent se transformer l'un dans l'autre.

**3. Evolution de l'énergie potentielle d'une charge échantillon de (+ 1 C) dans un fil résistif où s'écoule un courant d'une intensité I ampères**

Considérons la figure 1. Les charges positives s'écoulent dans le fil résistif de la cathode à l'anode, en passant par un point x quelconque. Pour justifier le sens de cet écoulement, les lois de la physique imposent que les potentiels électriques en volts varient dans le sens  $V_{cathode} > V_x > V_{anode}$ . En effet, dans un fil résistif, les charges positives s'écoulent toujours d'un potentiel élevé vers un potentiel plus faible. La différence de potentiel électrique en volts entre la cathode et le point x,  $U_{cathode-x}$  se calcule de la façon suivante :

$$U_{cathode-x} = (V_{cathode} - V_x) = I \cdot R_{cathode-x} = I \cdot \rho \cdot (l_{cathode-x} / S)$$

$$I = \text{intensité (A)}$$

$$R_{cathode-x} = \text{résistance du segment (cathode-x) } (\Omega)$$

$$\rho = \text{résistivité du métal } (\Omega \cdot \text{m})$$

$$l_{cathode-x} = \text{longueur du segment (cathode-x) (m)}$$

$$S = \text{section du fil (m}^2\text{)}$$

Par conséquent :

$$(V_{cathode} - V_{anode}) = I \cdot \rho \cdot (l_{cathode-anode} / S)$$

Ces équations montrent que l'énergie potentielle d'une charge échantillon de (+ 1 C) (exprimée donc en joules par coulomb) diminue linéairement en fonction du chemin parcouru le long d'un fil, peu importe la valeur de l'intensité I. La figure 2 illustre qualitativement comment l'énergie potentielle de cette charge échantillon unitaire varie en fonction du chemin parcouru dans le fil résistif de la figure 1.

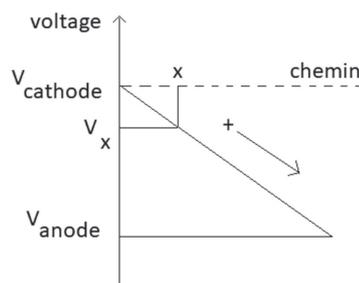


Figure 2. Evolution linéaire de l'énergie potentielle électrique de + 1 C au long du chemin qu'il parcourt (voir figure 1)

Que signifie exactement la chute de tension ( $V_{cathode} - V_{anode}$ ) illustrée dans la figure 2 ? Elle signifie que chaque fois qu'une charge de (+ 1 C) « descend » de la cathode à l'anode en passant par le fil résistif, elle perd une énergie potentielle électrique de ( $V_{cathode} - V_{anode}$ ) joules par coulomb. Cette énergie est dissipée sous forme de chaleur. Le montage de la figure 1 fonctionne donc comme un radiateur électrique.

Si on considérait un système plus complexe, comme celui d'une locomotive électrique par exemple, il faudrait dire : « chaque fois qu'une charge de (+ 1 C) « descend » d'une caténaire (3000 volts) à la voie ferrée (0 volt), il libère 3000 joules, énergie transformée dans ce cas en travail mécanique et en chaleur.

#### 4. Rôle de la pile dans le circuit électrique de la figure 1

Nous venons de voir que l'énergie potentielle d'une charge électrique échantillon de (+ 1 C) chute de ( $V_{\text{cathode}} - V_{\text{anode}}$ ) joules par coulomb quand elle « descend » de la cathode à l'anode, lors de son parcours dans le circuit extérieur de la figure 1. Cette charge unitaire poursuit son chemin à travers la pile pour rejoindre la cathode et fermer ainsi le circuit. Elle doit donc forcément « monter », c'est-à-dire élever son énergie potentielle au sein de la pile, comme le suggère la figure 3.

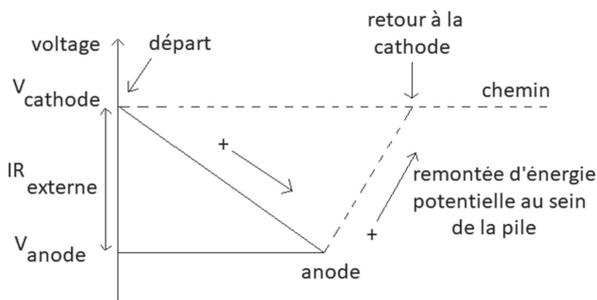


Figure 3. Evolution schématique de l'énergie potentielle d'une charge échantillon de + 1 C dans son voyage circulaire (circuit de la figure 1)

Nous détaillerons plus loin la structure exacte de cette remontée au sein de la pile. Bornons nous pour le moment au schéma intuitif de la figure 3. Il permet une analogie avec une « montagne russe », l'attraction typique des parcs d'attraction. La cathode (départ) joue le rôle du sommet de la « montagne russe ». Le fil résistif figure la pente libre que dévale spontanément le wagonnet jusqu'au quai où montent et descendent les touristes (l'anode). La pile est analogue à l'élévateur mécanique qui élève ensuite le wagonnet au sommet de l'échafaudage (retour à la cathode). Partant de là, le wagonnet recommence le cycle. Notre charge échantillon de (+ 1 C) est l'image d'un touriste qui resterait toujours dans le wagonnet. La hauteur de l'échafaudage étant notée « h » et la masse du touriste « m », son énergie potentielle chute d'abord spontanément de  $mgh$  joules lors de la descente, puis s'élève laborieusement de la même valeur  $mgh$ . Dans ce système mécanique,

l'énergie fournie par l'élévateur est entièrement dissipée sous forme de chaleur (frottement et freinage à l'arrivée).

Le rôle de l'élévateur de la « montagne russe » est de faire circuler le wagonnet. De même, le rôle de la pile est de faire circuler les charges dans le circuit électrique de la figure 1. Pour ce faire, la pile consomme de l'énergie chimique. Cette énergie est dissipée par l'échauffement du fil résistif et de la pile elle-même. Quand la tendance à évoluer des réactions d'oxydoréduction au sein de la pile devient nulle, on dit familièrement que la pile est « plate » (f.e.m. = 0 V, état d'équilibre chimique). Elle n'a plus d'énergie chimique disponible.

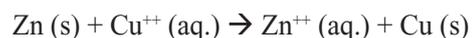
Voyons maintenant en détails ce qui se passe au sein de la pile, en prenant pour exemple la pile de Daniell.

#### 5. Une pile de Daniell qui débite

La pile de Daniell (figure 4) est l'archétype même d'une pile. L'énergie électrique qu'elle débite est due à la dissolution de l'anode de zinc d'un côté et au dépôt de cuivre métallique supplémentaire sur la cathode de cuivre, de l'autre côté. Ce dernier dépôt est dû à la réduction de l'ion  $\text{Cu}^{++}$  provenant d'une solution de sulfate de cuivre (II)  $\text{CuSO}_4$



L'oxydoréduction résultante s'écrit donc :



Cette réaction se déroule spontanément. Quand la pile débite, la concentration des ions  $\text{Zn}^{++}$  s'élève et celle des ions  $\text{Cu}^{++}$  diminue, jusqu'à ce que la pile soit « plate ». Dans le pont salin (en général  $\text{KCl (aq.)}$ , 1 M : figure 4), les cations  $\text{K}^+$  se déplacent vers la cathode et les anions  $\text{Cl}^-$  vers l'anode, si la pile débite.

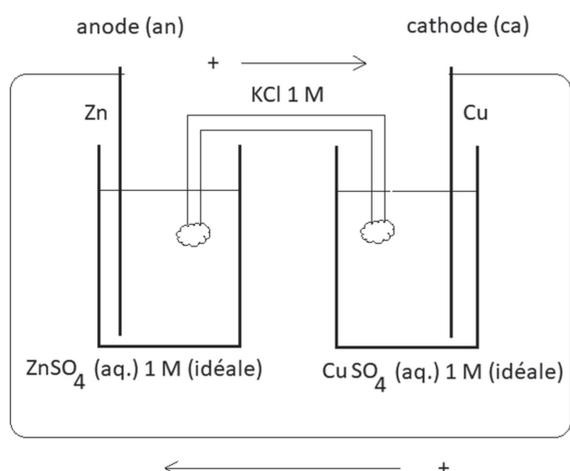


Figure 4. Pile de Daniell

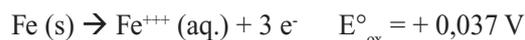
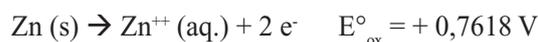
Si l'on était intéressé par l'utilisation technique d'une telle pile, il faudrait introduire au départ la plus haute concentration possible en ions  $\text{Cu}^{2+}$  et la plus basse concentration possible en ions  $\text{Zn}^{2+}$ . La concentration 1 M en ions  $\text{Zn}^{2+}$  dans la cuve anodique peut donc paraître paradoxale. Toutefois, comme on l'a dit, le chimiste utilise une telle pile pour mesurer la tendance à évoluer des réactions d'oxydoréduction (la f.e.m.) et ne souhaite pas qu'elle débite pendant la mesure. Les concentrations 1 M (idéales) seront utilisées dans notre exposé, par souci de simplicité.

On trouve facilement dans les tables d'un manuel de chimie quelconque les valeurs numériques qui expriment de façon quantitative la tendance à évoluer spontanément d'une réaction anodique (oxydation) ou cathodique (réduction) : respectivement, potentiel standard d'oxydation  $E^\circ_{\text{ox}}$  (V) et potentiel standard de réduction  $E^\circ_{\text{red}}$  (V). Ces valeurs sont correctes seulement pour des concentrations 1 M idéales, à 25° C, 1 atm (conditions « standard »). Par convention, de telles tables présentent habituellement  $E^\circ_{\text{red}}$  pour toutes les réactions se déroulant aux interfaces électrodes-solution aqueuse (toutes étant écrites alors dans le sens de la réduction). Comme l'oxydation est le processus exactement inverse de la réduction,  $E^\circ_{\text{ox}}$  est facilement obtenu à partir de ces valeurs tabulées :

$$E^\circ_{\text{ox}} = -E^\circ_{\text{red}}$$

En ce qui concerne la pile de Daniell,  $E^\circ_{\text{ox}}(\text{Zn}(s)) = +0,7618 \text{ V}$  et  $E^\circ_{\text{red}}(\text{Cu}^{2+}) = +0,3419 \text{ V}$ .

Comparons les  $E^\circ_{\text{ox}}$  de ces deux métaux avec le fer qui, on le sait, s'oxyde très facilement à l'air pour se transformer en rouille (dérivés de l'ion ferrique,  $\text{Fe}^{3+}$ ).



Le zinc a nettement plus tendance à s'oxyder spontanément que le fer :  $E^\circ_{\text{ox}}(\text{Zn}) > E^\circ_{\text{ox}}(\text{Fe})$ . Remarquons en passant qu'on pourrait se demander : « comment se fait-il alors qu'on réalise des toitures en zinc ? ». En fait, les tôles de zinc utilisées à cet usage ont subi un traitement industriel générant un film protecteur à leur surface : c'est la « passivation du zinc ». Le cuivre a moins tendance à s'oxyder spontanément que le fer ( $E^\circ_{\text{ox}}(\text{Cu}) < E^\circ_{\text{ox}}(\text{Fe})$ ) ou, si l'on préfère, l'ion cuivrique a plus tendance à se réduire que l'ion ferrique. Les archéologues découvrent des objets en cuivre qui ne sont corrodés que superficiellement, alors que les objets en fer ne sont plus que des amas de rouille impossibles à sauvegarder sans traitement chimique. La pile de Daniell tire parti de la forte tendance à s'oxyder du zinc et de la relativement bonne tendance à se réduire de l'ion cuivrique. Dans les conditions standard, la tendance globale à évoluer spontanément de l'oxydoréduction utilisée dans la pile de Daniell, c'est-à-dire sa force électromotrice standard (f.e.m.)<sup>o</sup>, est simplement  $E^\circ_{\text{ox}}(\text{Zn métal}) + E^\circ_{\text{red}}(\text{Cu}^{2+}) = 1,1037 \text{ V}$ . La pile de Daniell est une « bonne » pile parce qu'elle tire parti à la fois de la tendance à s'oxyder du zinc et de la tendance à se réduire de l'ion cuivrique.

Ceci étant acquis, suivons maintenant le sort de l'énergie potentielle d'une charge échantillon de (+ 1 C) dans le circuit de la figure 4 (figure 5). Nous nous plaçons dans les conditions standard, tout au commencement du débit de la pile : les concentrations 1 M (idéales) des espèces en solution n'ont pas encore eu l'occasion d'évoluer de façon significative.

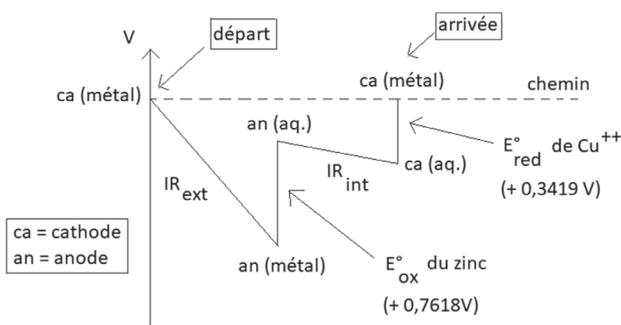


Figure 5. Evolution de l'énergie potentielle électrique (V) d'une charge échantillon de + 1 C dans le circuit de la pile de Daniell (figure 4)

La charge positive unitaire quitte la cathode de cuivre et « descend » dans le circuit extérieur où elle perd une énergie potentielle de  $IR_{\text{ext}}$  joules par coulomb. Cette énergie, on l'a dit, est dissipée sous forme de chaleur. Nous allons voir maintenant, avec plus de détails que dans la figure 3, comment la pile utilise de l'énergie chimique pour « remonter » la charge de (+ 1 C). Cette charge arrive sur l'anode de zinc et, si elle veut poursuivre sa route, elle doit passer en solution. Comme le zinc a une forte tendance à s'oxyder pour donner l'ion  $Zn^{++}$ , la charge positive gravite une marche correspondant à la tendance à s'oxyder du zinc, soit + 0,7618 joule par coulomb. Cette élévation d'énergie potentielle électrique de la charge unitaire est compensée par la diminution correspondante « d'énergie potentielle chimique » (« énergie libre » ou « fonction de Gibbs ») dans la cuve anodique. La charge poursuit sa route, en traversant cette fois les solutions aqueuses des cuves et du pont salin, qui lui offrent une certaine résistance. Elle « descend », en perdant la quantité d'énergie potentielle correspondante à  $IR_{\text{int}}$  (les différentes chutes de tension, dans les deux cuves et le pont salin sont représentées dans le dessin par une pente ininterrompue, par souci de simplicité). La pile s'échauffe. La charge arrive ainsi à l'interface solution-(cathode de cuivre). Là, elle gravite à nouveau une marche de + 0,3419 V joule par coulomb : l'ion  $Cu^{++}$  (aq.) a une bonne tendance à se réduire. La diminution « d'énergie potentielle chimique » de la cuve cathodique compense l'élévation d'énergie potentielle électrique de la charge unitaire. La charge est ainsi de retour à la case départ : la cathode de

cuivre. Comme le circuit part d'un certain niveau d'énergie potentielle électrique et se termine exactement au même niveau, il faut que le bilan énergétique des montées et des descentes de la charge échantillon de (+ 1 C) dans ce circuit soit nul :

$$IR_{\text{ext}} + IR_{\text{int}} = 0,7618 + 0,3419 = 1,1037 \text{ (joule par coulomb)}$$

$$IR_{\text{ext}} = 1,1037 - IR_{\text{int}}$$

Cette dernière équation montre que la résistance interne d'une pile a un effet négatif sur ses performances. Voyons maintenant ce que devient le diagramme de la figure 5 quand on empêche la pile de débiter.

## 6. Mesure de la (f.e.m.)° de la pile de Daniell

Lors de la mesure d'une f.e.m., on empêche la pile de débiter en remplaçant le fil résistif par un potentiomètre. Celui-ci permet de mesurer le voltage aux bornes de la pile, en l'absence de débit. Comme l'intensité du courant qui traverse la pile est nulle, il n'y a plus de chute de tension  $IR_{\text{int}}$ . Le diagramme correspondant à cette situation est présenté à la figure 6.

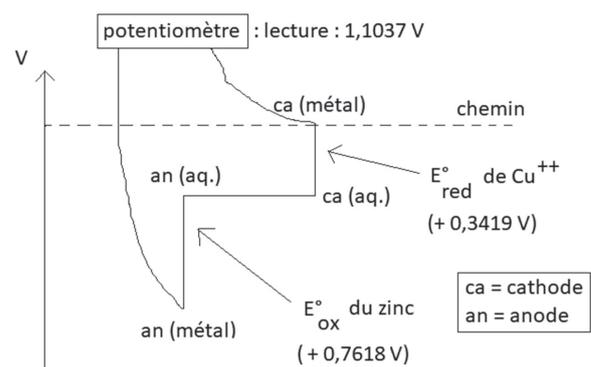


Figure 6. Modification de la figure 5 illustrant (idéalement) la mesure de la (f.e.m.)° de la pile de Daniell.

Les paramètres techniques de la pile qui déterminent sa résistance interne n'ont donc aucun impact sur la mesure : surface des électrodes, volume des cuves, longueur et composition du pont salin. De même, il ne faut plus tenir compte

de la cinétique des réactions aux électrodes, puisqu'elles sont virtuellement absentes. La (f.e.m.)° d'une pile mesure simplement la tendance à évoluer des oxydoréductions impliquées dans la pile (en conditions standard) sans qu'il n'y ait d'évolution réelle.

La pile de Daniell est basée sur la tendance à s'oxyder du zinc ( $E_{\text{ox}}^{\circ}$  du zinc) et la tendance à se réduire de l'ion cuivrique ( $E_{\text{red}}^{\circ}$  de  $\text{Cu}^{++}(\text{aq.})$ ), en conditions standard. Par conséquent,

$$(\text{f.e.m.})^{\circ} = E_{\text{ox}}^{\circ}(\text{Zn}(\text{s})) + E_{\text{red}}^{\circ}(\text{Cu}^{++}(\text{aq.})) = 1,1037 \text{ V}$$

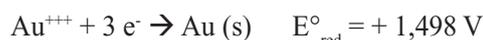
Au cours de l'histoire, les électrochimistes ont établi ainsi une très longue liste de valeurs numériques de (f.e.m.)°, impliquant une impressionnante collection de réactions d'oxydoréduction en solution aqueuse. Les (f.e.m.)° ne donnent cependant pas directement accès aux propriétés individuelles des espèces impliquées dans une oxydoréduction. Le partage de la (f.e.m.)° de la pile de Daniell en une partie due au zinc ( $E_{\text{ox}}^{\circ}$  du zinc (s)) et une autre due à l'ion  $\text{Cu}^{++}$  ( $E_{\text{red}}^{\circ}$  de l'ion  $\text{Cu}^{++}(\text{aq.})$ ) n'est pas possible sans une information supplémentaire. D'où vient cette information ?

### 7. L'électrode de référence historique à l'hydrogène

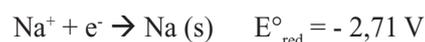
Pour pouvoir déterminer les potentiels standard individuels des réactions anodiques et cathodiques, il fallait choisir une électrode robuste et d'un emploi suffisamment commode qui, par convention, serait caractérisée par un potentiel standard nul :  $E_{\text{red}}^{\circ} = E_{\text{ox}}^{\circ} = 0 \text{ V}$ . La mesure de la (f.e.m.)° de n'importe quelle pile, dont une des électrodes serait cette électrode de référence, donnerait directement le potentiel standard d'oxydation ou de réduction associé à l'autre électrode. Le but poursuivi était de construire une échelle quantitative des  $E_{\text{red}}^{\circ}$  des espèces chimiques individuelles en solution exprimant leur tendance à se réduire, en volts.

Dans une telle échelle, l'ion aurique  $\text{Au}^{+++}$ , par exemple, est caractérisé par une valeur très élevée

de  $E_{\text{red}}^{\circ}$ . Tout le monde sait en effet que l'or est un métal inaltérable à l'air et à l'eau. Son état naturel est l'or métallique (ce qui lui a donné une valeur hautement symbolique depuis l'antiquité, compte tenu de sa rareté). Il est donc évident que la réduction de l'ion aurique en or a une très forte tendance à se produire spontanément :



A l'inverse, l'ion sodium  $\text{Na}^{+}$  n'a qu'une très faible tendance à se réduire. L'état naturel du sodium est en effet cet ion  $\text{Na}^{+}$  (NaCl marin, mines de sel). Le sodium métallique n'est qu'un produit de l'industrie humaine, instable à l'air et même à l'eau. Le  $E_{\text{red}}^{\circ}$  de l'ion  $\text{Na}^{+}$  doit donc être caractérisé par une valeur très faible.



La figure 7 illustre qualitativement l'échelle des potentiels standard de réduction finalement adoptée par les chimistes.

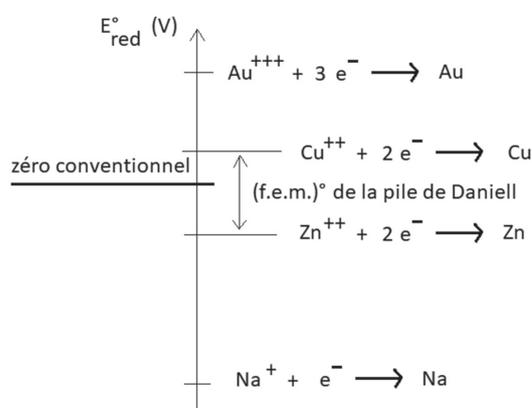


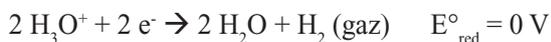
Figure 7. Echelle qualitative des tendances à se réduire  $E_{\text{red}}^{\circ}$  (V)

Le choix particulier de l'électrode de référence détermine où se situe le zéro conventionnel de l'échelle. Ce choix a une importance décisive pour fixer les valeurs numériques des  $E_{\text{red}}^{\circ}$ , qui, comme on le devine sur la figure 7, peuvent avoir un signe positif ( $\text{Au}^{+++}$ ,  $\text{Cu}^{++}$ ) ou négatif ( $\text{Zn}^{++}$ ,  $\text{Na}^{+}$ ). Ce choix n'a par contre aucune importance pour calculer les (f.e.m.)°, car celles-ci correspondent à des différences de niveau dans l'échelle. L'échelle des  $E_{\text{red}}^{\circ}$  est une échelle d'énergie potentielle

exprimée en joules par coulomb, comme on l'a montré dans les graphiques antérieurs ( $1 \text{ V} = 1 \text{ J} / 1 \text{ C}$ ). Cette échelle est dès lors analogue à l'échelle d'énergie de position d'une masse en fonction de son altitude (énergie potentielle  $mgh$ , en joules). Dans l'échelle d'énergie de position d'une masse  $mgh$ , la différence d'énergie entre deux positions ne dépend nullement du niveau d'altitude zéro arbitraire choisi. Le physicien choisit ce niveau zéro de la façon qui est la plus commode pour lui, quand il veut quantifier des phénomènes impliquant la chute des corps. Il en est de même dans l'échelle des  $E_{\text{red}}^{\circ}$  de la figure 7. Il est permis d'y choisir un niveau zéro ( $E_{\text{red}}^{\circ} = 0 \text{ V}$ ) totalement arbitraire sans que cela change la différence d'énergie potentielle électrique, correspondant à la (f.e.m.)<sup>o</sup> d'une pile quelconque. La position du zéro conventionnel de l'échelle des  $E_{\text{red}}^{\circ}$  n'a absolument aucune influence sur le fait que, par exemple, la réaction d'oxydoréduction d'une pile de Daniell ( $\text{Zn} + \text{Cu}^{++} \rightarrow \text{Zn}^{++} + \text{Cu}$ ) est capable d'élever l'énergie potentielle électrique d'une charge de (+ 1 C) de 1,1037 volt dans les conditions standard idéales, comme illustré dans les figures 5 et 6.

Les électrochimistes ont déterminé les (f.e.m.)<sup>o</sup> de piles construites avec l'électrode de référence d'un côté et une électrode quelconque de l'autre côté. Par convention, l'électrode de référence ne compte pour rien dans l'élévation ou l'abaissement de l'énergie potentielle d'une charge de (+ 1 C) qui voyage dans ces piles, quand elles débitent.

L'électrode de référence historique est constituée d'une feuille de platine où est adsorbé de l'hydrogène gazeux, plongée dans une solution aqueuse d'acide chlorhydrique 1 M (idéale) (figures 8 et 10). Le platine n'a qu'un rôle catalytique dans cette électrode. La réaction de réduction de l'ion hydronium (1 M idéale) en hydrogène gaz sous une atmosphère de pression est donc caractérisée par un  $E_{\text{red}}^{\circ}$  nul :



Au sein d'une pile, l'électrode de référence historique à hydrogène fonctionne tantôt comme

cathode, tantôt comme anode, selon la tendance à évoluer du système chimique de l'électrode sœur. La figure 7 montre, par exemple, que l'ion cuivrique a plus tendance à se réduire que l'ion hydronium (en conditions standard) : il se situe au-dessus du zéro dans l'échelle qualitative des tendances à se réduire. Par conséquent, une pile construite avec l'électrode de référence et le couple  $\text{Cu}^{++}/\text{Cu}$  aura la plaque de cuivre pour cathode et l'électrode de référence pour anode (figure 8) :

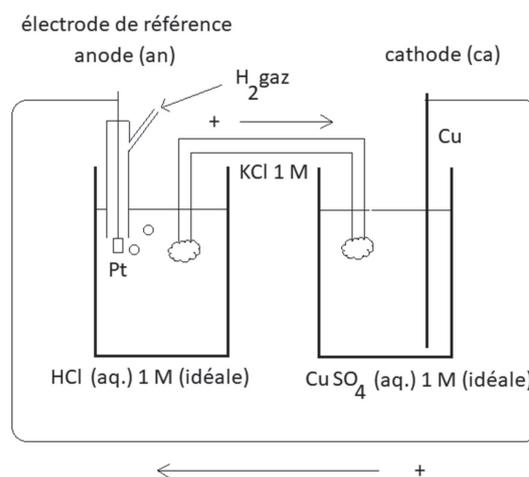
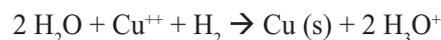


Figure 8. Pile couplant la réduction de l'ion cuivrique avec l'oxydation de l'hydrogène gaz.

Dans le circuit de la figure 8, l'évolution de l'énergie potentielle d'une charge unitaire positive en fonction du chemin parcouru est décrite qualitativement par la figure 9.

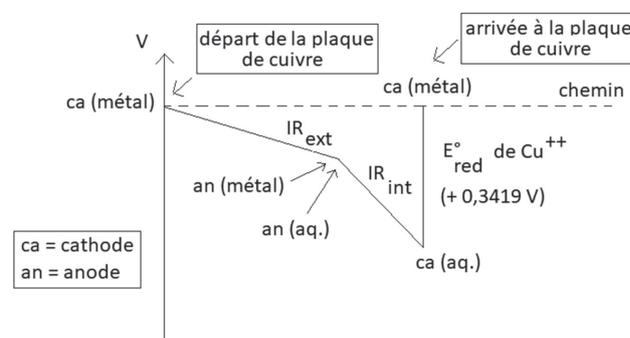
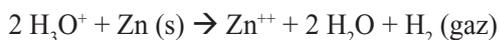


Figure 9. Evolution de l'énergie potentielle d'une charge de + 1 C dans le circuit de la figure 8.

On comprend facilement à la lecture des figures 8 et 9 que, si l'on remplaçait le fil résistif de la figure 8 par un potentiomètre (annulant ainsi la chute de tension  $IR_{int}$  dans la figure 9), on lirait au potentiomètre la (f.e.m.)° de cette pile : 0,3419 V.

Quand on construit une pile avec l'électrode de référence et le couple  $Zn^{++}/Zn$  (en conditions standard idéales), le zinc (s) s'oxyde et l'ion hydronium se réduit, puisque ce dernier se situe plus haut que l'ion  $Zn^{++}$  dans l'échelle des  $E^{\circ}_{red}$  (figure 7, zéro conventionnel) :



Cette fois, contrairement au cas des figures 8 et 9, l'électrode de référence est la cathode (site de la réduction) : figures 10 et 11.

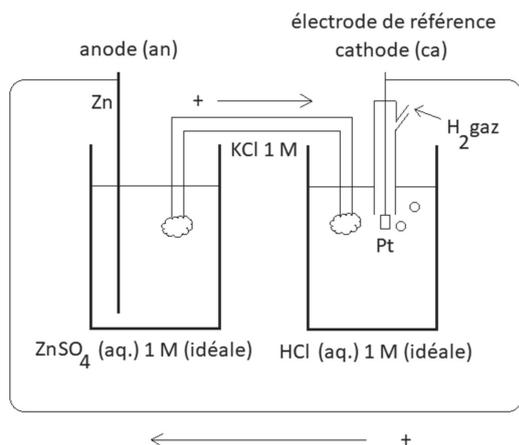


Figure 10. Pile couplant l'oxydation du zinc métal avec la réduction de l'ion hydronium.

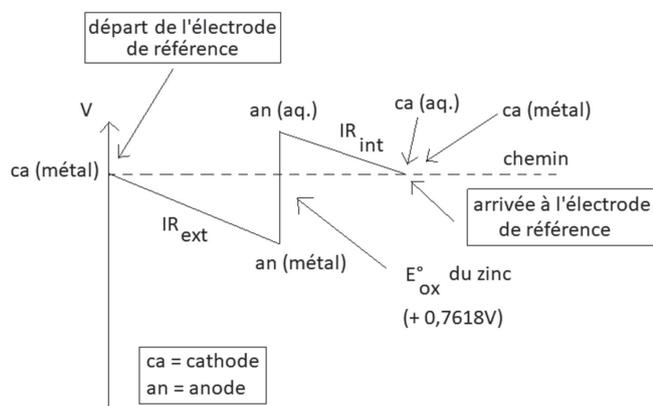


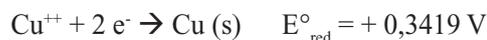
Figure 11. Evolution de l'énergie potentielle électrique (V) d'une charge échantillon de + 1 C dans le circuit de la figure 10.

Si l'on remplaçait le fil résistif de la figure 10 par un potentiomètre et qu'on lisait ainsi la (f.e.m.)° de cette pile, la lecture serait de 0,7618 V.

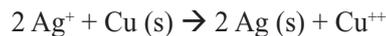
Par définition, la f.e.m. d'une pile est toujours positive puisqu'elle mesure la tendance des charges positives à se déplacer de la cathode à l'anode dans le circuit extérieur (f.e.m. =  $V_{cathode} - V_{anode}$ ) et que, dans tous les cas,  $V_{cathode} > V_{anode}$ . Les charges positives « descendent » toujours de la cathode à l'anode dans le circuit extérieur.

### 8. L'exemple d'une pile argent/cuivre

Il est sans-doute utile de présenter, à titre d'exemple (ou d'exercice), comment on établirait le schéma (énergie potentielle de (+ 1 C) / (chemin parcouru) dans un circuit constitué d'une pile argent/cuivre et d'un fil résistif. Il faut commencer par consulter une table des  $E^{\circ}_{red}$  :



En conditions standard, l'ion  $Ag^+$  ayant plus tendance à se réduire que l'ion  $Cu^{++}$  ( $E^{\circ}_{red}$  le plus élevé pour  $Ag^+$ ), c'est la réduction de l'ion  $Ag^+$  qui se fera à la cathode. Rappelons que la cathode est le site où les charges formelles positives sortent de la pile et où arrivent donc les électrons venant de l'extérieur, pour effectuer la réduction. Il est ainsi établi qu'en conditions standard le carrousel des charges positives dans un circuit électrique incluant cette pile et un fil résistif est entretenu par l'apport d'énergie chimique provenant de la progression de l'oxydoréduction suivante, dans le sens indiqué :



Cette information permet de dessiner le circuit constitué par cette pile, quand elle débite du courant dans un fil résistif (figure 12) :

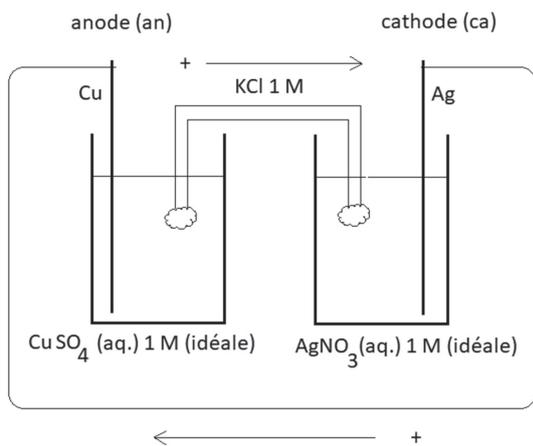


Figure 12. Pile argent/cuivre

Suivons maintenant l'évolution de l'énergie potentielle d'une charge échantillon de (+ 1 C), en partant de la cathode vers le fil résistif (figure 13).

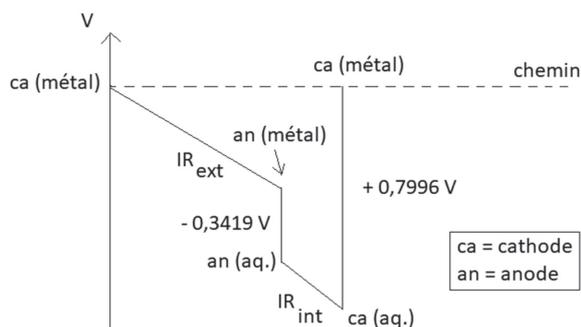


Figure 13. Evolution de l'énergie potentielle électrique (V) d'une charge échantillon de + 1 C dans le circuit de la figure 12.

On constate d'abord une chute de tension  $IR_{ext}$  : la charge unitaire perd de l'énergie potentielle, dissipée sous forme de chaleur. Arrivée à l'anode de cuivre, la charge doit passer en solution aqueuse. Or, à l'anode, le cuivre (s) est oxydé en ion cuivrique, avec un  $E^{\circ}_{ox}$  de  $-0,3419\text{ V}$  ( $E^{\circ}_{ox} = -E^{\circ}_{red}$  : voir le paragraphe 5). La charge « descend » donc plus bas encore : elle perd une énergie potentielle électrique de 0,3419 joule par coulomb, qui est utilisée pour augmenter l'énergie chimique contenue dans la cuve anodique. Ce processus est un réel sabotage de la mission première de la pile, qui est d'entretenir le carrousel des charges positives en perdant de l'énergie chimique et pas en en gagnant ! Tant pis, la charge échantillon considérée continue

quand même son chemin. Elle « descend » une troisième fois, d'une chute de tension  $IR_{int}$ , en échauffant les cuves et le pont salin de la pile. Finalement, elle profite quand-même d'une ultime remontée d'énergie potentielle (+ 0,7996 V), qui la ramène à son point de départ. Cette élévation d'énergie potentielle électrique est due à la forte tendance à se réduire de l'ion  $Ag^+$  à la cathode. Il faut considérer somme toute le processus cathodique comme le moteur du carrousel des charges, alors que le processus anodique se comporte comme un saboteur. La pile argent/cuivre est une « mauvaise » pile !

La figure 14 montre que la lecture de la (f.e.m.)° de cette pile serait de  $(0,7996 - 0,3419) = 0,4577\text{ V}$ .

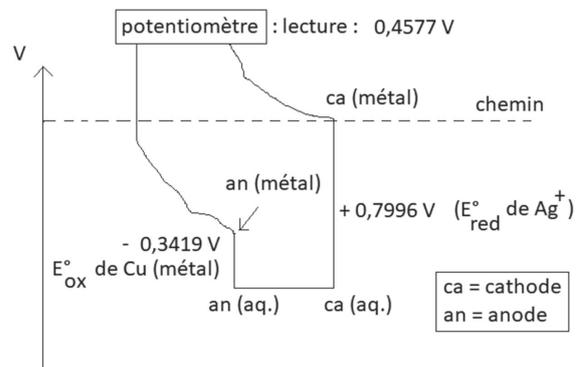
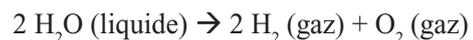


Figure 14. Modification de la figure 13 illustrant (idéalement) la mesure de la (f.e.m.)° de la pile argent/cuivre.

### 9. Principe d'une cellule d'électrolyse

Une pile transforme de l'énergie chimique en énergie électrique. L'inverse se passe dans une cellule d'électrolyse. Prenons pour exemple l'électrolyse de l'eau qui la décompose en dihydrogène et dioxygène :



On peut s'attendre à ce que cette opération consomme énormément d'énergie électrique parce que, si on considère la réaction inverse, on observe que la moindre étincelle peut faire exploser un récipient contenant un mélange de dioxygène et de dihydrogène, pour donner de l'eau. Une explosion est un processus spontané

qui produit beaucoup de chaleur et de travail mécanique. Au point de vue du bilan énergétique, la réaction du dihydrogène avec le dioxygène serait analogue à la chute spontanée d'une masse dans un champ gravitationnel, alors que la réaction inverse correspondrait à la laborieuse élévation de cette masse.

Le montage classique d'une cellule d'électrolyse de l'eau est représenté à la figure 15. Les électrodes sont des fils de platine qui n'interviennent nullement dans le bilan de la réaction.

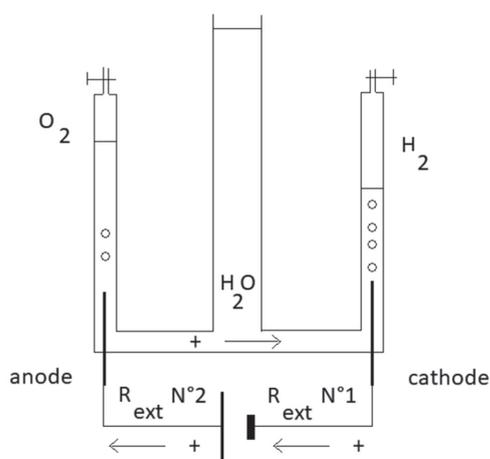
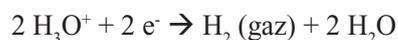


Figure 15. Cellule d'électrolyse de l'eau

L'équilibre d'autoprotolyse de l'eau fournit une concentration  $10^{-7}$  M en ions hydronium :

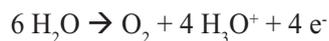


Ceux-ci sont réduits à la cathode :



Comme l'ion hydronium n'est pas à la concentration idéale 1 M, mais à une concentration beaucoup plus faible, la réduction cathodique est plus difficile que prévue. La loi de Nernst permet de conclure que le potentiel de réduction à considérer est  $E_{\text{red}} = -0,413$  V et non pas  $E_{\text{red}}^{\circ} = 0$  V.

À l'anode, les atomes d'oxygène de l'eau subissent une oxydation :



Cette réaction est extrêmement défavorisée. On le comprend facilement quand on songe à l'énorme stabilité chimique de l'eau, qui a permis l'apparition de la vie sur la terre. Quand la concentration en ions hydronium est  $10^{-7}$  M, le potentiel d'oxydation à considérer est  $E_{\text{ox}} = -0,816$  V. Les deux processus, cathodique et anodique sont donc difficiles à réaliser. On en déduit que, pour arriver à « remonter la pente », il faut imposer à la cellule d'électrolyse un potentiel électrique d'au minimum  $(0,413 + 0,816) = 1,229$  V. Evidemment, il faudra aussi tenir compte de la résistance interne de la cellule d'électrolyse et des résistances externes du circuit. Dans la pratique, on diminue la résistance interne de la cellule en ajoutant un électrolyte qui n'interfère pas avec la réaction souhaitée.

Faisons l'exercice de suivre le sort de l'énergie potentielle d'une charge échantillon de (+ 1 C) dans le circuit, quand l'électrolyse est en cours. Cette charge quitte donc la cathode et subit une chute de tension  $IR_{\text{ext}} (\text{N}^{\circ}1)$  (voir la figure 15). Arrivée dans la « pompe » qui entretient le carrousel des charges positives, la charge unitaire est élevée à un niveau d'énergie potentielle nettement plus grand que 1,229 V. Cette charge subit ensuite une chute de tension  $IR_{\text{ext}} (\text{N}^{\circ}2)$ . Transitant par l'anode, elle assure l'oxydation difficile des atomes d'oxygène de l'eau en dioxygène (gaz) et perd ainsi une énergie potentielle de 0,816 joule par coulomb. Une fois en solution aqueuse, la charge subit une chute de tension  $IR_{\text{int}}$ . Enfin, quand elle transite par l'interface solution/cathode, elle perd encore une énergie potentielle de 0,413 joule par coulomb. Le passage de la charge unitaire nécessite en effet d'assurer, à la cathode, la réduction difficile d'ions hydronium extrêmement dilués en dihydrogène (gaz). Finalement, la charge se retrouve au point de départ et initie un nouveau tour. Le diagramme qualitatif [énergie potentielle de (+ 1 C) – chemin parcouru] est dessiné à la figure 16. L'énergie potentielle de la charge unitaire « descend » partout, sauf dans la « pompe » qui assure la rotation du carrousel des charges. Cette « pompe » est la seule source

d'énergie du système. Idéalement, elle utilise pour faire tourner les charges positives dans le circuit l'énergie provenant d'une centrale hydroélectrique, pour des raisons économiques et environnementales.

## 10. Conclusion

Dans un cours de chimie générale typique en première année d'université, il est seulement demandé aux étudiants d'appliquer les formules :

$$\begin{aligned} (\text{f.e.m.})^\circ &= E_{\text{red}}^\circ (\text{cathode}) - E_{\text{red}}^\circ (\text{anode}) \text{ et} \\ (\text{f.e.m.}) &= E_{\text{red}} (\text{cathode}) - E_{\text{red}} (\text{anode}) \end{aligned}$$

L'étudiant qui a acquis cette compétence a-t-il vraiment compris les phénomènes mis en jeu ? Seule une enquête de terrain statistiquement validée s'en assurerait.

Quoi qu'il en soit, notre article pourrait constituer un outil pour que la compétence acquise par les étudiants ne se résume pas à la simple application de formules, vite oubliées dès que les évaluations ont été réussies. Il n'est pas question de confronter les étudiants avec l'ensemble du contenu de cet article. L'auteur a personnellement tenté la chose dans son enseignement, mais le résultat ne fut pas à la hauteur de ses espérances. Dans la pratique, un questionnaire d'évaluation demandait d'établir le diagramme qualitatif [énergie potentielle d'une charge de (+ 1 C) / chemin

parcouru] dans un circuit électrique incluant une pile et un fil résistif, aux conditions standard. Les seules données étaient les  $E_{\text{red}}^\circ$  des couples rédox impliqués. Plusieurs exemples avaient été traités au cours magistral et consignés dans un syllabus. La plupart des étudiants calculaient correctement la  $(\text{f.e.m.})^\circ$ , mais bien peu étaient à même d'illustrer leur résultat au moyen d'un diagramme similaire à ceux qui ont été exposés ci-dessus. L'auteur reste cependant persuadé que l'enseignant aurait avantage à commencer par expliquer le plus brièvement possible les échanges d'énergie qui se passent dans une pile en cours de débit, avant de passer à la discussion de la mesure de la f.e.m. Si l'on n'opère pas ainsi, il est difficile de traduire les  $(\text{f.e.m.})^\circ$  en  $\Delta G_{\text{réaction}}^\circ$  autrement que par l'application docile de l'équation :

$$(\text{f.e.m.})^\circ = - \Delta G_{\text{réaction}}^\circ / zF$$

Cette formule reste dénuée d'une structure d'interprétation, si la compétence évaluée se limite au calcul numérique aveugle. Or, les étudiants universitaires devraient justement acquérir de solides conceptions générales avant même de passer au calcul. Dans ce contexte et à propos de la pile de Daniell, l'apport des figures 5 et 6 semble donc intéressant. L'expérience de terrain de l'auteur indique cependant qu'il ne faut pas vouloir aller trop loin en ce sens. Cet article ne propose donc nullement un contenu de cours. Il vise uniquement à exposer une base

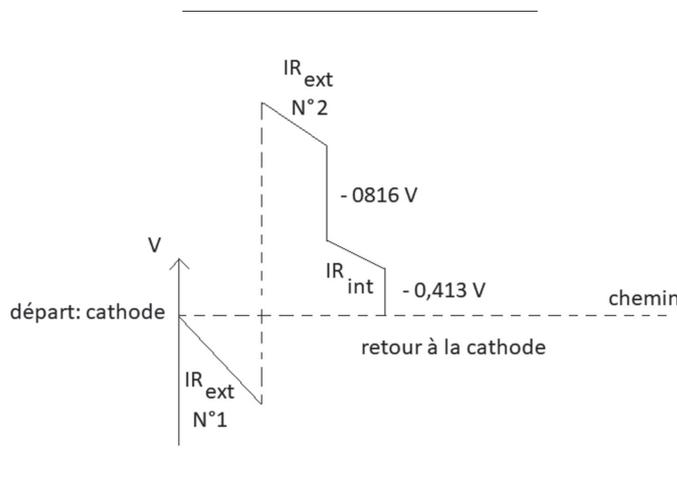


Figure 16. Variation d'énergie potentielle de + 1 C dans le circuit de la figure 15.

conceptuelle qui pourrait inspirer un enseignant de chimie générale, en particulier si son domaine d'expertise est éloigné de l'électrochimie des piles galvaniques.

Cet article permet de donner des réponses aux questions évoquées dans l'introduction :

(i) Une pile techniquement intéressante doit avoir la résistance interne la plus faible possible. Ce point n'a par contre aucune importance pour la mesure des f.e.m. Il suffit de songer par exemple à l'électrode de verre, qui sert à la mesure du pH. Comment ferait-on passer une intensité électrique significative à travers du verre ? Pourtant, le pH-mètre à électrode de verre est décrit dans le chapitre sur les piles. Dans un tout autre domaine, il se peut que la batterie de votre voiture ne soit plus fonctionnelle, bien que sa tension aux bornes soit normale, parce que, pour une raison ou pour une autre, sa résistance interne est devenue trop élevée.

(ii) Une pile techniquement intéressante ne possède évidemment pas une concentration importante en produits de la réaction d'oxydo-réduction avant même qu'on la commercialise. S'il en était ainsi, l'équilibre chimique serait atteint précocement et la pile serait « plate » après une durée d'usage plus courte que l'optimum. Si, par contre, on veut effectuer une mesure de f.e.m., il est impératif d'être totalement maître des concentrations des espèces impliquées dans l'oxydo-réduction, d'autant plus, comme on l'a signalé au paragraphe 2, que la détermination des  $E_{\text{red}}^{\circ}$  nécessite une extrapolation de la zone des faibles concentrations vers la situation idéale standard, où toutes les espèces réactives en solution sont supposées être 1 M. Des mesures répétées de f.e.m., à différentes concentrations exactement connues sont nécessaires pour effectuer cette extrapolation.

(iii) Nos diagrammes montrent que, quand la pile débite, l'augmentation d'énergie potentielle électrique des charges échantillons de (+ 1 C) qui traversent la pile est bien le moteur du flux d'électricité tournant dans le circuit (figure 5, par exemple). Cette augmentation est mesurée par la f.e.m., exprimée en joules par coulomb. La (mal nommée) « force électromotrice » est donc bien

la cause de la naissance d'une intensité électrique  $I$ , en ampères. L'évolution spontanée du système chimique est bloquée quand on substitue un potentiomètre au fil résistif (comparer les figures 5 et 6). Ce blocage étant assuré, la lecture au potentiomètre reste le reflet d'une tendance spontanée à évoluer, tout en n'étant plus le signe d'une évolution réelle. Celle-ci reprendra cependant, si on reconnecte le fil résistif.

(iv) Nos diagrammes montrent que la montée d'énergie potentielle électrique de charges échantillons de (+ 1 C) dans un circuit où la pile débite dans un fil résistif s'exprime, par le bilan [ $E_{\text{red}}$  (cathode) +  $E_{\text{ox}}$  (anode)], en joules par coulomb. Les résistances internes et externes ne provoquent que des chutes de tension. La levée de la symétrie des deux électrodes par l'apparition d'une cathode et d'une anode, est la définition même d'une pile. Ce point est illustré par les piles de concentration. La naissance d'une intensité de courant électrique dans un circuit impliquant une pile et un fil résistif nécessite une différence de potentiel électrique positive aux bornes de la pile ( $V_{\text{cathode}} - V_{\text{anode}} > 0$  V, les charges s'écoulant spontanément dans le fil, d'un potentiel élevé vers un potentiel plus faible (paragraphe 3). La f.e.m., qui assure cette différence de potentiel, doit donc être positive (image de la « montagne russe » : paragraphe 4).

Puisse cette modeste contribution à l'art d'enseigner la chimie générale aider l'un ou l'autre collègue dans cette tâche parfois bien difficile.

## Références

- [1] N. Korganci, C. Miron, A. Dafinei, S. Antohe, *Procedia – Social and Behavioral Sciences* 2015, 191, 2463.
- [2] A. Boulabiar, K. Bouraoui, M. Chastrette, M. Abderrabba, *Journal of Chemical Education*, 2004, 81, 754.
- [3] R. Duit, *Science Education* 1991, 75, 649.
- [4] R. B. Thiele, D. F. Treagust, *International Journal of Science Education* 1995, 17, 783.
- [5] D. Gentner, *Cognitive Science* 1983, 7, 155.

Myriam NEUMANN

UNamur, rue de Bruxelles 61, 5000 Namur  
myriam.neumann@unamur.be

# Des Nouvelles des Jeunes Chimistes

La division des Jeunes Chimistes de la SRC rassemble des jeunes chercheurs passionnés par la chimie, des différentes Universités de la Fédération Wallonie-Bruxelles. Elle a pour but de promouvoir la rencontre et le partage de connaissances entre scientifiques de la communauté francophone. Elle se focalise principalement sur le soutien de jeunes chimistes aux premiers stades de leur carrière, tels que les mémorants, doctorants et post-doctorants.

Au moyen des réseaux sociaux, des opportunités d'emplois dans le monde académique mais aussi industriel sont diffusées. De plus, diverses activités, comme des visites d'entreprises, offrent des plateformes d'échange précieuses et favorisent l'établissement de nouvelles collaborations entre les universités et l'industrie.

La traditionnelle journée de rencontre des Jeunes Chimistes est un événement particulièrement intéressant qui permet le réseautage ainsi que l'amélioration des compétences de vulgarisation dans un environnement convivial.

## 1. La Journée de Rencontre 2020

La 13<sup>e</sup> édition de la journée de rencontre des Jeunes Chimistes de la SRC a eu lieu début mars à l'Université de Namur. Elle a connu un succès exceptionnel. Plus de 100 jeunes chimistes, issus des cinq universités francophones (UCLouvain,

ULiège, ULB, UMon et UNamur) se sont réunis pour discuter de leurs recherches actuelles et échanger des idées et des expériences, tant dans les domaines de la chimie des matériaux que des sciences de la vie.

La journée a été ponctuée par l'intervention de plusieurs conférenciers invités ayant comme objectif de renseigner sur la valorisation des résultats de recherche obtenus lors de la thèse ainsi que de partager quelques astuces pour faciliter l'entrée dans le monde de l'emploi. Dans cette optique, Virginie Bourguignon de l'Administration de la Recherche de l'UNamur a sensibilisé les chercheurs aux diverses possibilités de valorisation de recherche allant au-delà de la publication scientifique classique. Le Dr Vincent Bodart, PVC R&D Manager chez INOVYN, a donné un aperçu du monde industriel et des compétences particulièrement recherchées dans le secteur privé. Finalement, le Dr Laurence Theunis, recruteuse et JobCoach des profils de doctorants chez Adoc Talent Management, a fourni des informations utiles sur les opportunités de carrière suite au doctorat. À la fin de la journée, elle a animé une table ronde réunissant trois scientifiques qui ont fait des choix de carrière très variés après leur thèse : Dr Bastien Bartélémy (Chercheur principal / Chef de projet chez AGC Glass Europe), Dr Tarek Barakat (spin-off - VOCaLISE) et Dr Sébastien Penninckx (Chargé de cours à l'UNamur). Ce fut donc une journée riche en apprentissages mais aussi en opportunités de réseautage !

Les jeunes doctorants ont eu l'occasion de présenter au total 37 posters et 11 communications orales. Dans les deux catégories, l'entière du public a voté pour élire les meilleures prestations de la journée. Le prix du meilleur poster a été décerné à Alexandra Yeromina (UNamur) pour sa recherche portant sur les «Supported organic semiconductors for photoinduced debromination reaction». Martin Gillard (UCLouvain) a remporté le prix de la meilleure présentation orale, doté de 200 €, pour son exposé intitulé «Flexible Ru(II) Schiff base complexes: Selective G-quadruplex DNA binding and photo-induced cancer cell death».

De plus, 4 candidats étaient en lice pour le prix Jean-Claude Braekman offrant une récompense de 500 €. Cette année il a été décerné à Sébastien Hoyas (UMons) pour son intervention intitulée «How molecular modeling can help understanding the enantioselective properties of peptoids?». Jean-Claude Braekman, professeur émérite de l'ULB, est l'ancien secrétaire général de la SRC dont il a pris sa retraite en 2018 après 17 ans de service. Le concours, créé pour honorer sa précieuse contribution à la SRC, récompense chaque année un doctorant qui a effectué un séjour dans un laboratoire étranger dans le cadre d'une collaboration scientifique. En l'occurrence, Sébastien Hoyas avait rejoint l'équipe du Prof. Luca Muccioli à l'Université de Bologne pendant 4 mois en 2019.

La belle victoire des différents chercheurs a été fêtée lors d'un verre amical en fin de journée. Le comité des Jeunes Chimistes remercie chaleureusement les sponsors de cette journée (Instituts de recherche NARILIS et NISM, CBB), l'Université de Namur, plus particulièrement le Département de Chimie, l'Ecole Doctorale des Sciences ainsi que la Société Royale de Chimie pour leur aide et soutien précieux.

Figure 1. Virginie Bourguignon (ADRE UNamur) lors de sa présentation intitulée "Don't miss the big picture: Managing Innovation and Intellectual Property during your PhD project".





## 2. Du vent nouveau dans notre comité

Le début de l'année académique 2019-2020 a été marqué par l'arrivée d'une nouvelle équipe représentant l'Université de Namur. Elise Pierson, Kalina Mambourg et Myriam Neumann ont rejoint le comité, débordant de motivation et d'enthousiasme.

Félicitations aux Docteurs Romaric Gérardy et Stephan van den Wildenberg pour la belle réussite de leurs thèses respectives, surtout dans ces circonstances difficiles. C'est avec grand regret que nous laissons partir la "Dreamteam de Liège" vers d'autres aventures. Un très grand merci pour votre investissement, votre travail et votre bonne humeur !

Heureusement, la journée de rencontre, plus que réussie, nous a permis de recruter des successeurs. Le comité des jeunes chimistes souhaite la bienvenue à Manon Mirgaux (UNamur), Thomas Carabin (ULiège), Maxime Ledent (ULiège) ainsi que David Cauwenbergh (ULB). À compter de l'année académique 2020-2021 Myriam Neumann assurera le rôle de présidente, Kalina Mambourg le rôle de vice-présidente, Maxime Leclercq le rôle de secrétaire et David Cauwenbergh le rôle de trésorier. Pauline Tourneur conserve sa fonction de déléguée média.

Figure 2. Les participants de la journée de rencontre 2020.



Figure 3. La division des Jeunes Chimistes 2019-2020.

De gauche à droite : Maxime Leclercq (UMons), Romaric Gérardy (ULiège, secrétaire), Nicolas Maira (ULB, trésorier), Myriam Neumann (UNamur, vice-présidente), Elise Pierson (UNamur), Stephan van den Wildenberg (ULiège, président), Kalina Mambourg (UNamur) et Alexia Papageorgiou (ULB).

### 3. Mais les choses n'arrivent jamais telles qu'on les a imaginées...

Malgré l'immense chance d'avoir pu organiser la journée de rencontre comme prévu, cette année 2020 ne s'est clairement pas déroulée comme imaginée. Nous avons bien d'autres activités sur le feu, comme le traditionnel tournoi de badminton, mais le Coronavirus SARS-CoV-2 a contrecarré tous nos plans. Comme tout le monde, nous avons dû nous adapter et nous réinventer. Vraisemblablement, beaucoup de scientifiques se sont interrogés sur leur rôle lors de cette crise. Que pouvons-nous faire en tant que scientifiques et particulièrement en tant que (jeunes) chimistes dans ces temps extraordinaires ? Démunis et impuissants face à cette situation, beaucoup d'entre nous ont senti le besoin de se mobiliser et d'aider. Nous profitons ainsi de cette occasion pour saluer l'une ou l'autre initiative.

Tout d'abord, des scientifiques ont essayé d'expliquer la situation au mieux de leurs connaissances afin de combattre l'énorme vague de « fake news » qui s'abattait sur nous. Il est impératif d'élucider les faits scientifiques afin d'éviter la propagation de la maladie en elle-même mais aussi des fausses informations qui provoquent peur et anxiété dans la population.

Mais l'engagement et la solidarité qui se sont mis en place allaient bien au-delà. Dans plusieurs universités de la Fédération Wallonie-Bruxelles, comme par exemple à l'UCL, les stocks d'eau oxygénée, de glycérol et d'éthanol ont été utilisés pour produire du gel hydroalcoolique. Le désinfectant a été distribué à des maisons de repos, des aides familiales, des éducateurs etc. afin de combattre la pénurie au début de cette crise sanitaire. De plus, des professeurs de l'ULB ont cédé des stocks de transparents plastiques au FabLab afin de permettre la production de visières de protection.

Au mois de mars, plusieurs centres de dépistage universitaires ont été mis en place. En réponse à un appel de la KULeuven, une équipe interdisciplinaire de presque 200 bénévoles s'est mobilisée à l'UNamur, dans les plus brefs délais, afin d'augmenter la capacité de dépistage.

Le protocole développé au laboratoire de Prof. Muylkens a permis de s'affranchir des réactifs en pénurie en se basant sur un ancien procédé d'extraction qui est majoritairement basé sur de la main-d'œuvre humaine plutôt que sur des machines complexes. Afin d'être encore plus indépendant de produits commerciaux et de d'assurer un coût abordable, une petite équipe de jeunes chimistes a mis en place des protocoles de synthèse pour certains réactifs indispensables comme le Tri-reagent. Ces protocoles de synthèse ainsi que le procédé complet de dépistage ont été partagé mondialement, notamment avec plusieurs laboratoires en Bolivie et dans le nord de l'Afrique.

Similairement, une plateforme de dépistage du Covid-19 a été mise en place au sein de l'Umons, coordonnée par le Prof. Wattiez au bénéfice du Hainaut. Une quarantaine de chercheurs et logisticiens volontaires, issus des laboratoires de la Faculté des Sciences et de la Faculté de Médecine et de Pharmacie se sont relayés sept jours sur sept. Le protocole développé à l'UNamur a été transposé à l'UMons, où le respect des mesures de sécurité ainsi que de qualité a conduit à l'accréditation par l'agence fédérale des médicaments fin mars.

De son côté, l'ULiège a pu rejoindre la taskforce officielle, faisant partie des 5 centres de référence du dépistage SARS-CoV-2 (outre GSK, UCB, Janssen Pharmaceutica et KULeuven). Ils ont développé un test automatisé qui a permis de considérablement augmenter la capacité de testing. Les trois grandes étapes consistent en l'inactivation du virus, suivie par l'extraction d'ARN, la conversion en ADN et finalement son amplification par PCR (Polymerase Chain Reaction). Le procédé de l'ULiège a permis l'automatisation de la deuxième étape d'extraction qui est particulièrement laborieuse. De plus, les chimistes de l'université ont eux-mêmes fabriqué les 5 réactifs indispensables à cette étape, notamment des micro-billes magnétiques recouvertes de silice qui permettent de capter le matériel génétique du virus.

Toute la taskforce mais aussi toutes les plus petites plateformes de dépistage ont fait preuve d'un engagement et d'une solidarité hors pair. Les participants ont partagé au mieux leurs

connaissances et ressources à l'aide d'une communication exceptionnelle entre instituts, plateformes ainsi que chercheurs de toutes disciplines et de tous âges. Un grand merci pour votre persévérance et votre travail acharné d'une valeur inestimable face à cet ennemi commun.

Au-delà de ces projets lancés dans l'immédiat, la crise sanitaire ouvre aussi un nouveau monde de recherche dans des domaines économiques, sociaux et essentiellement scientifiques. Ce nouveau virus a été une opportunité pour la création d'une multitude de projets de recherche interdisciplinaires et très variés, impliquant entre autres des jeunes chimistes. De nombreux projets sont nés prouvant que la communauté scientifique est capable de s'unir en cette période difficile.

De nombreux appels à projets de diverses fondations, dont notamment le FNRS qui y consacre 3 millions d'euros, ont permis de lancer une multitude de projets en urgence. L'ULiège a pu lancer 13 projets de recherche soutenus à hauteur de 650 000 € par la Fondation Léon Fredericq. Il s'agit de projets fondamentaux mais aussi cliniques qui visent majoritairement l'étude du virus, des voies d'infection et de transmission ainsi que de ses effets sur la santé humaine.

L'UMons a lancé une étude au début de la première vague concernant les symptômes de la maladie. Ils ont pu confirmer l'anosmie (perte partielle ou totale de l'odorat) et la dysgueusie (perte partielle ou totale du goût) comme symptômes du Covid-19.

De plus, il s'agissait de mettre en place un procédé de diagnostic et de traitement fiable. À l'UCLouvain, notamment au CTMA (Plateforme des Technologies Moléculaires Appliquées)

une demi-douzaine d'études à visée préventive, diagnostique ou thérapeutique ont été initiées. Leurs projets se basent entre autres sur la récolte d'anticorps neutralisants produits par des cellules du système immunitaire suivi par leur clonage. Ces anticorps pourraient être utilisés comme traitement des cas les plus sévères à la place d'une plasmaphérese dont la mise en place est difficile à grande échelle.

Aussi des chercheurs de l'ULB se sont penchés sur la question du traitement du Covid-19. Ils ont étudié les effets de l'hydroxychloroquine en fonction de la dose administrée. Selon leurs observations, à faible dose, l'hydroxychloroquine est associée à une baisse de la mortalité.

À l'UNamur, des chercheurs ont commencé à étudier la question de la propagation du virus et plus particulièrement sa survie sur différentes surfaces et particules fines. Il s'agit de comprendre les voies de diffusion et d'ainsi d'améliorer les matériaux de protection et le matériel médical.

Dans la même vision s'inscrit aussi la recherche menée par Materia Nova, un centre de recherche agréé fondé par l'UMons. Un de leurs projets est destiné à la mise au point d'une technique de décontamination de masques en papier à l'aide d'un traitement au plasma afin de permettre leur réutilisation.

Et à long terme ? La chasse au vaccin salvateur bat son plein, mais cette discussion nous mènerait bien au-delà de la portée de cet article. Ces brèves mentions visent surtout à souligner l'importance du travail fourni par d'innombrables scientifiques dans ces temps de crises dans le monde entier et notamment chez nous.

|                                 |                              |
|---------------------------------|------------------------------|
| <b>Antoine Aerts (ULB)</b>      | antoine.aerts@ulb.ac.be      |
| <b>Thomas Carabin (ULiège)</b>  | T.Carabin@uliege.be          |
| <b>David Cauwenbergh (ULB)</b>  | david.cauwenbergh@ulb.ac.be  |
| <b>Maxime Leclercq (UMons)</b>  | Maxime.LECLERCQ@umons.ac.be  |
| <b>Maxime Ledent (ULiège)</b>   | m.ledent@uliege.be           |
| <b>Kalina Mamboug (UNamur)</b>  | kalina.mambourg@unamur.be    |
| <b>Manon Mirgoux (UNamur)</b>   | manon.mirgoux@unamur.be      |
| <b>Axel Morelle (UCL)</b>       | axel.morelle@uclouvain.be    |
| <b>Myriam Neumann (UNamur)</b>  | myriam.neumann@unamur.be     |
| <b>Elise Pierson (UNamur)</b>   | elise.pierson@unamur.be      |
| <b>Pauline Tourneur (UMons)</b> | Pauline.TOURNEUR@umons.ac.be |

---

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

---

il vous suffit de verser au compte BNP Paribas Fortis : BE60 2100 4208 0470  
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<sup>e</sup> cycle universitaire (2<sup>e</sup> 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**