



(86) Date de dépôt PCT/PCT Filing Date: 2022/02/02

(87) Date publication PCT/PCT Publication Date: 2022/08/11

(45) Date de délivrance/Issue Date: 2024/03/26

(85) Entrée phase nationale/National Entry: 2023/08/03

(86) N° demande PCT/PCT Application No.: EP 2022/052421

(87) N° publication PCT/PCT Publication No.: 2022/167458

(30) Priorité/Priority: 2021/02/05 (FR FR2101130)

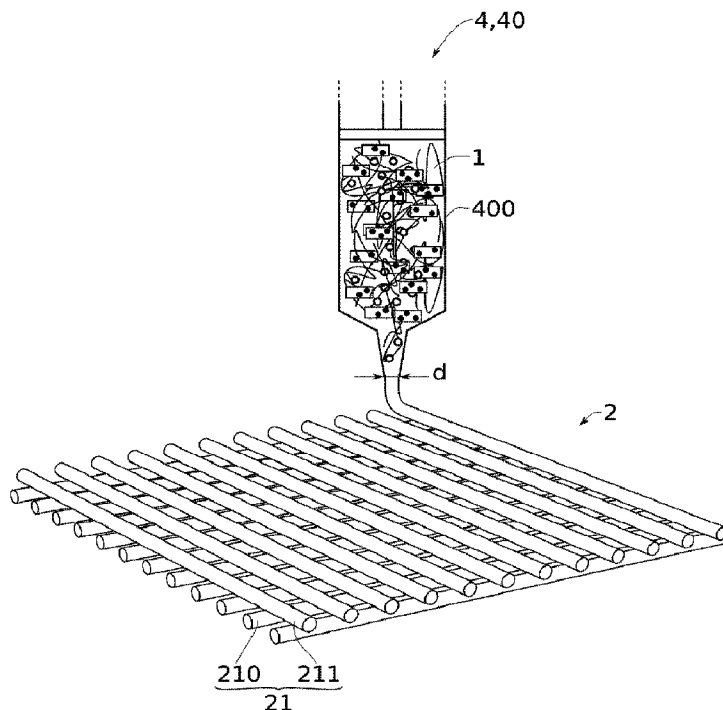
(51) Cl.Int./Int.Cl. *H01M 4/86* (2006.01),
H01M 4/88 (2006.01), *H01M 4/90* (2006.01),
H01M 8/16 (2006.01)

(72) Inventeurs/Inventors:
GHODHBANE, MYRIAM, FR;
BENEVENTI, DAVIDE, FR;
CHAUSSY, DIDIER, FR;
...

(73) Propriétaires/Owners:
UNIVERSITE GRENOBLE ALPES, FR;
CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE, FR;
INSTITUT POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE, FR;

(54) Titre : COMPOSITION POUR LA FABRICATION D'ELECTRODE, ELECTRODE ET PROCEDE ASSOCIE

(54) Title: COMPOSITION FOR MANUFACTURING AN ELECTRODE, ASSOCIATED ELECTRODE AND METHOD



(57) Abrégé/Abstract:

L'invention concerne une composition (1) pour la fabrication d'électrode (2), la composition comprenant un composé électriquement conducteur à base de carbone, au moins une espèce propre à former un catalyseur, des microfibrilles de cellulose

(72) **Inventeurs(suite)/Inventors(continued):** BELGACEM, MOHAMED NACEUR, FR; DUBOIS, LIONEL, FR; ZEBDA, ABDELKADER, FR

(73) **Propriétaires(suite)/Owners(continued):**
COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE ET AUX ENERGIES ALTERNATIVES, FR

(74) **Agent:** MARTINEAU IP

(57) **Abrégé(suite)/Abstract(continued):**

encapsulant du chitosane. Les microfibrilles de cellulose créent un maillage fibreux liant la composition tout en limitant l'enrobage du catalyseur. Ainsi, le catalyseur reste accessible au milieu environnant, pour permettre les réactions d'oxydoréduction au niveau de l'électrode. Les performances électrochimiques de l'électrode sont par conséquent améliorées. La composition (1) est en outre particulièrement adaptée pour la mise en forme (40) d'électrode par impression 3D.

Date de soumission : 2023/08/03

No de la demande can. : 3207400

Abrégé:

L'invention concerne une composition (1) pour la fabrication d'électrode (2), la composition comprenant un composé électriquement conducteur à base de carbone, au moins une espèce propre à former un catalyseur, des microfibrilles de cellulose encapsulant du chitosane. Les microfibrilles de cellulose créent un maillage fibreux liant la composition tout en limitant l'enrobage du catalyseur. Ainsi, le catalyseur reste accessible au milieu environnant, pour permettre les réactions d'oxydoréduction au niveau de l'électrode. Les performances électrochimiques de l'électrode sont par conséquent améliorées. La composition (1) est en outre particulièrement adaptée pour la mise en forme (40) d'électrode par impression 3D.

5

10

15 « Composition pour la fabrication d'électrode, électrode et procédé associé »

20 DOMAINE TECHNIQUE DE L'INVENTION

La présente invention concerne le domaine des compositions et matériaux d'électrode. Elle trouve pour application particulièrement avantageuse le domaine des électrodes de biopiles à glucose, par exemple pour l'alimentation de dispositif implantés.

25 ETAT DE LA TECHNIQUE

Les dispositifs médicaux implantables actifs sont généralement alimentés électriquement par des batteries lithium-ion. Les batteries lithium-ion présentent toutefois des inconvénients, notamment en termes d'encombrement et de durée de vie. Par exemple, pour la nouvelle génération de dispositifs médicaux implantables tels que
30 les organes artificiels, un compromis est exigé entre le volume de la batterie et la puissance délivrée. En outre, la durée de vie des batteries à lithium-ion étant limitée, un remplacement par chirurgie est indispensable tous les 5 à 8 ans.

Les biopiles, et notamment les biopiles à glucose/O₂, constituent une alternative prometteuse aux batteries lithium-ion. Les biopiles à glucose/O₂ permettent une
35 conversion de l'énergie chimique en énergie électrique. Cette conversion est assurée

par des réactions d'oxydoréduction catalysées du glucose et de l'oxygène. Les biopiles offrent une alimentation électrique théoriquement durable dans le temps, étant donné que les réactifs sont naturellement présents dans les fluides tissulaires du corps humain ou animal.

5 Les réactions d'oxydoréduction catalysées ont lieu au niveau des électrodes reliées électriquement entre elles. La réduction du dioxygène en eau, se produit au niveau de la cathode, tandis que l'oxydation du glucose en acide gluconique, se fait au niveau de l'anode. Les transferts d'électrons associés à chaque réaction d'oxydoréduction permettent la circulation d'électrons entre la cathode et l'anode, et
10 ainsi l'alimentation du dispositif médical implantable.

Usuellement, les électrodes comprennent au moins un catalyseur qui peut être soit enzymatique soit abiotique et un composé électriquement conducteur à base de carbone. Le catalyseur et le composé électriquement conducteur à base de carbone sont généralement enrobés dans un liant à base d'un polymère. Par exemple, le
15 polymère peut être du chitosan ou de l'alcool polyvinylique (communément abrégé PVA).

Il est connu du document hun-Hao Su, Chia-Liang Sun, Shiuan-Ying Peng, Jhing-Jhou Wu, Yuan-Han Huang, Ying-Chih Liao, *High performance non-enzymatic graphene-based glucose fuel cell operated under moderate temperatures and a neutral*
20 *solution*, Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, Volume 95, 2019, Pages 48-54, ISSN 1876-1070, une composition pour fabriquer une électrode de biopile à glucose comprenant :

- du graphène comme source de carbone
- des particules métalliques de platine et palladium comme catalyseur
- 25 - un liant à base de Nafion®.

Les liants communément utilisés ont toutefois pour effet d'enrober le catalyseur. Cet enrobage isole le catalyseur du milieu environnant, comme l'illustre la figure 1, ce qui diminue sa conductivité et réduit l'accessibilité de l'électrolyte vers les sites catalytiques. Ceci limite ainsi les performances de l'électrode.

30 Un objet de la présente invention est donc de proposer une solution améliorant les performances électrochimiques d'une électrode.

Les autres objets, caractéristiques et avantages de la présente invention apparaîtront à l'examen de la description suivante et des dessins d'accompagnement. Il est entendu que d'autres avantages peuvent être incorporés.

35

RESUME DE L'INVENTION

Pour atteindre cet objectif, selon un premier aspect on prévoit une composition pour la fabrication d'électrode, la composition comprenant :

- un composé électriquement conducteur à base de carbone,
- 5 - du chitosane sous forme de poudre,
- une espèce propre à former un catalyseur.

Avantageusement, la composition comprend en outre des microfibrilles de cellulose, le chitosane étant encapsulé dans les microfibrilles de cellulose.

Les microfibrilles de cellulose, créent un maillage fibreux liant le composé électriquement conducteur et l'espèce propre à former le catalyseur, dans la composition et dans le matériau de l'électrode formée. Par rapport aux liants habituellement utilisés dans ce domaine, formant une phase liante homogène qui enrobe les catalyseurs, les microfibrilles de cellulose permettent de lier la composition tout en limitant l'enrobage du catalyseur. Ainsi, les sites catalytiques du catalyseur restent accessibles au milieu environnant, facilitant alors le déroulement des réactions d'oxydoréduction au niveau de l'électrode formée.

Le chitosane étant sous forme de poudre, il est encapsulé dans les microfibrilles de cellulose. Le chitosane étant sous forme de poudre dans la composition, il est sous forme non soluble dans la composition. Ceci permet d'éviter l'enrobage du catalyseur induit par l'utilisation de chitosane sous forme soluble dans la composition. Ainsi, l'accès au catalyseur est amélioré.

Par rapport aux solutions existantes, la composition permet ainsi d'obtenir un matériau d'électrode présentant une bonne cohésion et une bonne imprimabilité, tout en améliorant l'accès de l'électrolyte vers les sites catalytique des catalyseurs. Les performances électrochimiques de l'électrode sont par conséquent améliorées.

En outre, l'utilisation conjointe des microfibrilles de cellulose et du chitosane sous forme de poudre permet d'améliorer les propriétés rhéologiques de la composition, et ainsi faciliter la mise en forme de la composition, par exemple par impression 3D. Il a en effet été mis en évidence lors du développement de l'invention que le chitosan en forme de poudre dans la composition est non dissous et permet l'amélioration de la rhéologie de la composition.

Un deuxième aspect de l'invention concerne une électrode destinée à être raccordée électriquement au circuit électrique d'un dispositif, l'électrode comprenant un corps à base d'un matériau comprenant :

- 35 - un composé électriquement conducteur à base de carbone, et

- un catalyseur.

Avantageusement, le corps comprend en outre des microfibrilles de cellulose encapsulant du chitosane sous forme de poudre.

Le corps de l'électrode présente les avantages décrits relativement au matériau d'électrode décrit ci-avant. Le corps de l'électrode présente notamment une bonne cohésion et une bonne imprimabilité, tout en améliorant l'accès de l'électrolyte vers les sites catalytiques des catalyseurs, par rapport aux solutions existantes. Les performances électrochimiques de l'électrode sont par conséquent améliorées.

Un troisième aspect de l'invention concerne une électrode destinée à être raccordée électriquement au circuit électrique d'un dispositif, l'électrode comprenant un corps à base d'un matériau comprenant :

- un composé électriquement conducteur à base de carbone, et
- un catalyseur.

Avantageusement, le corps comprend en outre des résidus pyrolysés de microfibrilles de cellulose et de chitosane.

De façon alternative ou complémentaire, le corps présente une porosité induite par la pyrolyse de microfibrilles de cellulose encapsulant du chitosane sous forme de poudre.

Le corps de l'électrode présente les avantages décrits relativement au matériau d'électrode décrit ci-avant. En outre, la pyrolyse des microfibrilles de cellulose et du chitosane améliore de plus la microporosité du matériau de l'électrode. Cette porosité augmente encore l'accès de l'électrolyte vers les sites catalytiques des catalyseurs. Les performances électrochimiques de l'électrode sont ainsi encore améliorées.

Un quatrième aspect concerne un procédé de fabrication d'une électrode comprenant l'utilisation de la composition. Selon un exemple, le procédé de fabrication comprend :

- une fourniture de la composition selon le premier aspect,
- une mise en forme de la composition pour former un corps de l'électrode.

De préférence, la mise en forme de la composition est faite par impression 3D, pouvant aussi être désignée de façon équivalente par fabrication additive.

Un cinquième aspect concerne un dispositif comprenant un circuit électrique relié à une électrode selon le deuxième ou le troisième aspect, ou une électrode fabriquée par le procédé selon le quatrième aspect. Selon un exemple, le dispositif est une biopile, et plus particulièrement une biopile à glucose. Le dispositif peut être configuré pour alimenter un dispositif, par exemple un dispositif médical implantable.

BREVE DESCRIPTION DES FIGURES

Les buts, objets, ainsi que les caractéristiques et avantages de l'invention ressortiront mieux de la description détaillée d'exemples de réalisation de cette dernière, illustrés par les dessins d'accompagnement suivants dans lesquels :

5 La figure 1 représente une composition pour la fabrication d'électrode de l'état de la technique.

La figure 2 représente le maillage fibreux, par les microfibres de cellulose, de l'espèce propre à former un catalyseur.

La figure 3 représente la composition selon un exemple de réalisation.

10 La figure 4 représente le matériau d'électrode après pyrolyse de la composition illustrée en figure 3, selon un exemple de réalisation.

La figure 5 représente un exemple de dispositif comprenant l'électrode.

La figure 6 illustre la mise en forme par impression 3D de la composition illustrée en figure 3, selon un exemple de réalisation.

15 Les figures 7 à 9 représentent le corps de l'électrode obtenu selon différents exemples de réalisation du procédé.

Les figures 10 à 14 représentent des exemples de réalisation de l'électrode.

Les figures 15 et 16 sont des vues en microscopie électronique à balayage d'une électrode obtenue après pyrolyse, selon un exemple de réalisation.

20 La figure 17 est un schéma de la surface des pores (en mm^2) en fonction du nombre de pores, pour différents taux de remplissage.

La figure 18 est un schéma du courant mesuré (en $\mu\text{A}/\text{mg}$) rapporté à la masse de l'électrode, en fonction du taux de remplissage.

25 Les figures 19A et 19B illustrent des vues en coupe transversale d'un exemple de dispositif comprenant l'électrode encapsulé dans une membrane, respectivement avant et après scellage, selon un exemple de réalisation.

Les dessins sont donnés à titre d'exemples et ne sont pas limitatifs de l'invention. Ils constituent des représentations schématiques de principe destinées à faciliter la compréhension de l'invention et ne sont pas nécessairement à l'échelle des applications pratiques. En particulier les dimensions relatives des composants dans la composition, de l'électrode et du dispositif ne sont pas représentatives de la réalité.

DESCRIPTION DÉTAILLÉE DE L'INVENTION

35 Avant d'entamer une revue détaillée de modes de réalisation de l'invention, sont énoncées ci-après des caractéristiques optionnelles de la composition qui peuvent éventuellement être utilisées en association ou alternativement :

- la composition présente une viscosité comprise entre 250 Pa.s et 700 Pa.s, de préférence entre 290 Pa.s et 670 Pa.s.
- la composition présente une surface spécifique sensiblement comprise entre 500 et 600 m²/g, et de préférence entre 500 et 550 m²/g,
- 5 - les microfibrilles de cellulose représentent une proportion sensiblement comprise entre 5 % et 20 %, de préférence entre 10 % et 15 %, de la masse sèche totale de la composition,
- le chitosane représente une proportion sensiblement comprise entre 6 % et 10 % de la masse sèche totale de la composition,
- 10 - le composé électriquement conducteur à base de carbone représente une proportion sensiblement comprise entre 70 % et 85 %, de préférence entre 75 % et 83 %, de la masse sèche totale de la composition,
- l'au moins une espèce propre à former un catalyseur est choisie parmi un catalyseur enzymatique, des particules métalliques, un catalyseur moléculaire, une portion du composé électriquement conducteur dopé par un catalyseur, une portion du composé électriquement conducteur dopé par un précurseur de catalyseur, par exemple de l'oxyde de graphène réduit et dopé avec un précurseur de fer tel qu'un ion ferrique ou ferreux,
- 15 - le composé électriquement conducteur à base de carbone est choisi parmi des particules de graphite, du graphène ou des nanotubes de carbone, du noir de carbone, du carbone mésoporeux.
- le composé électriquement conducteur à base de carbone est du graphène, et par exemple de l'oxyde de graphène réduit,
- au moins une espèce propre à former un catalyseur est un précurseur de fer, par exemple un précurseur de fer tel qu'un ion ferrique ou ferreux, dopant une portion du composé électriquement conducteur.
- 20
- 25

Des caractéristiques optionnelles de l'électrode pouvant être utilisées en association ou alternativement sont énoncées ci-après :

- le corps présente un volume total dont le taux de remplissage par le matériau est inférieur à 100 %, 30
- le corps présente un volume total dont le taux de remplissage par le matériau est sensiblement compris entre 25 % et 50 %, de préférence sensiblement compris entre 30 % et 40 %, et plus préférentiellement encore le taux de remplissage est sensiblement égal à 40 %, 35
- le matériau est disposé de façon homogène dans le volume total du corps,

- l'électrode présente une surface spécifique sensiblement comprise entre 500 et 600 m²/g, et de préférence entre 550 et 600 m²/g,
- le corps comprenant des résidus pyrolysés de microfibrilles de cellulose et de chitosane, le composé électriquement conducteur à base de carbone est du graphène, au moins une portion du composé électriquement conducteur étant dopée par des atomes de fer et d'azote pour former le catalyseur.

Selon un exemple, l'électrode peut être entourée, de préférence entièrement, par une membrane configurée pour limiter le bio-encrassement, de préférence à base ou faite de PVA. Selon un exemple, le dispositif comprenant l'électrode peut être entouré, de préférence entièrement, par une membrane configurée pour limiter le bio-encrassement, de préférence à base ou faite de PVA. Ainsi, la membrane de PVA permet d'améliorer la biocompatibilité de l'électrode et/ou du dispositif et d'en limiter le bioencrassement, notamment après implantation dans un corps humain ou animal. Le dispositif est isolé du milieu biologique une fois implanté dans un corps humain ou animal, car l'utilisation de la membrane limite le phénomène de bio-encrassement.

De préférence, le dispositif comprenant deux électrodes (et plus particulièrement une anode et une cathode), les électrodes sont séparées l'une de l'autre par une membrane, de préférence à base ou faite de PVA. Cette membrane joue le rôle de séparateur afin d'éviter les courts circuits entre les électrodes.

Selon un exemple, le PVA présente une masse molaire en masse comprise entre 80 000 et 125 000 g/mol.

Des caractéristiques optionnelles du procédé pouvant être utilisées en association ou alternativement sont énoncées ci-après :

- le procédé peut comprendre :
 - une fourniture d'une composition selon le premier aspect,
 - une mise en forme de la composition par impression 3D pour former un corps de l'électrode,
- après la mise en forme de la composition, le procédé comprend une pyrolyse du corps de l'électrode.

On entend par un élément « à base » d'un matériau A, un élément comprenant ce matériau A uniquement ou ce matériau A et éventuellement d'autres matériaux.

On entend par un paramètre « sensiblement égal/supérieur/inférieur à » une valeur donnée, que ce paramètre est égal/supérieur/inférieur à la valeur donnée, à plus ou moins 10 % près, voire à plus ou moins 5 % près, de cette valeur.

Dans la suite, l'épaisseur d'un élément ainsi que les profondeurs sont

généralement mesurées selon une direction perpendiculaire au plan d'extension principale de l'élément, par exemple de façon perpendiculaire à sa surface.

Il est connu de former des microfibrilles de cellulose, aussi appelées microfibres de cellulose, à partir de fibres de cellulose. Les microfibrilles de cellulose forment un nanomatériau hétérogène composé d'éléments de taille micrométrique, des fragments
5 de fibres de cellulose, et d'au moins 50 % en nombre de nano-objets (c'est-à-dire des objets dont au moins une des dimensions se situe entre 1 et 100 nanomètres -nm). Ces nano-objets cellulotiques sont appelés cellulose nanofibrillée, nanofibres ou nanofibrilles de cellulose, NFC, ou CNF (abrégé de l'anglais *cellulose nanofibrils*), ou
10 encore cellulose microfibrillée, microfibres ou microfibrilles, MFC ou CMF (abrégé de l'anglais *cellulose microfibrils*). Les micro- ou nanofibrilles de cellulose présentent typiquement un diamètre compris entre 5 et 100 nm et une longueur comprise entre 0,2 et 5 μm . On note que, dans le cadre de la présente invention, les termes « microfibrilles de cellulose » ou « microfibres de cellulose » sont utilisés
15 indifféremment pour désigner ces nano-objets cellulotiques.

Par porosité d'un élément ou d'un matériau, on entend le volume non occupé par la matière le composant, relativement au volume apparent de l'élément ou du matériau. Cette proportion volumique peut être occupée par le milieu environnant de l'élément ou du matériau, du vide, du gaz ou un liquide, par exemple de l'eau. Cette proportion est
20 délimitée par une pluralité de cavités. Par « cavité », on entend un volume non occupé par la matière et formé dans l'élément ou le matériau. La porosité du matériau peut être multi-échelle, c'est à dire qu'elle peut comprendre à la fois une microporosité, et une macroporosité. Par « microporosité », on désigne plus particulièrement les cavités dont une dimension, par exemple le diamètre, est sensiblement inférieure à 2 nm. Par
25 « macroporosité », on désigne plus particulièrement les cavités présentant une dimension, par exemple le diamètre, sensiblement supérieure à 50 nm.

Lorsqu'un élément est dit « homogène » dans un autre élément ou un volume, la quantité de l'élément par unité de volume est sensiblement identique en toute portion d'une même taille déterminée de l'autre élément ou du volume.

Un ion métallique désigne de façon générale un ion d'un élément métallique du tableau périodique des éléments chimiques.

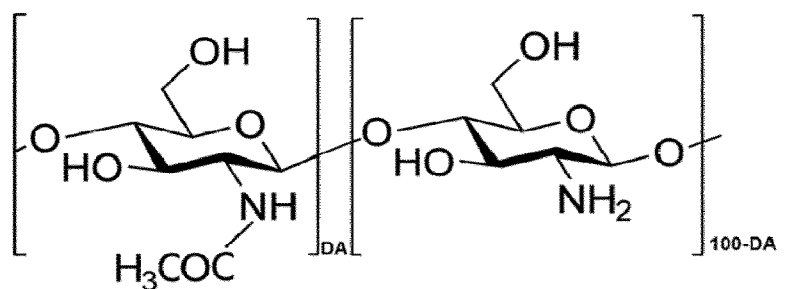
Dans la présente invention, le terme « dopage » se réfère à l'ajout d'un composé ou élément chimique en petites quantités à un composé, une substance ou un matériau, afin de modifier ses propriétés de conductivité électrique. Au niveau
35 électronique, le dopage peut consister en l'ajout de trous, il s'agit alors du dopage de

type « P », ou l'ajout d'électrons, il s'agit alors du dopage de type « N ».

Les propriétés des semi-conducteurs sont en grande partie régies par la quantité de porteurs de charge qu'ils contiennent. Ces porteurs sont les électrons ou les trous. Le dopage d'un matériau consiste à introduire, dans sa matrice, des atomes d'un autre
5 matériau. Ces atomes vont se substituer à certains atomes initiaux et ainsi introduire davantage d'électrons ou de trous.

De façon générale dans le domaine de la chimie, on entend par catalyseur un composé augmentant la vitesse d'une réaction chimique en participant à la réaction sans faire partie des réactifs et des produits. Un catalyseur permet notamment
10 d'introduire de nouveaux chemins réactionnels, par exemple il ne participe pas directement à la réaction mais sa présence facilite la rupture des liaisons, ou par exemple il y participe et est régénéré lors de la réaction.

Il est précisé que dans le cadre de la présente invention, le terme chitosane, se réfère à un polymère présentant une formule chimique correspondant à celle du polymère produit par désacétylation de la chitine. La chitine est un polysaccharide de 2
15 motifs constitutifs : la N-acétylglucosamine et la N-glucosamine liés entre eux par une liaison glycosidique du type β -1,4. Une formule chimique (I) simplifiée de la chitine et du chitosane est par exemple donnée ci-dessous.



(I)

Le degré de désacétylation désigne le pourcentage d'unités monomères du polymère présentant un groupement amine, de formule chimique -NH_2 , au lieu d'un groupement N-acétyle, de formule chimique -NH-CO-CH_3 . Le degré d'acétylation
25 désigne le pourcentage d'unités monomères du polymère présentant un groupement N-acétyle, de formule chimique -NH-CO-CH_3 , au lieu d'un groupement amine, de formule chimique -NH_2 . La somme du degré d'acétylation et du degré de désacétylation est égale à 100 %. Par exemple, un chitosane ayant un degré de désacétylation de 85 %, possède 15 % d'unités monomère présentant un groupement

N-acétyle et 85 % d'unités monomères présentant un groupement amine. On peut désigner par « chitosane » les polymères correspondant à la formule (I) ci-dessous présentant un bas degré d'acétylation, typiquement inférieur à 60 %.

La composition 1 est destinée à la fabrication d'électrode 2. L'électrode 2 peut être
 5 une électrode 2 comprenant un corps 20 relié électriquement au circuit électrique 30 d'un dispositif, par exemple illustré par la figure 5 et pouvant comprendre une résistance 31. Selon un exemple, le dispositif 3 comprend un condensateur. Le dispositif 3 peut plus particulièrement être une biopile, par exemple :

- une biopile à éthanol, configurée pour oxyder l'éthanol et réduire le dioxygène,
- 10 - une biopile à méthanol, configurée pour oxyder le méthanol et réduire le dioxygène,
- de préférence une biopile à glucose/O₂, configurée pour oxyder le glucose et réduire le dioxygène.

Notons que l'électrode 2 peut être une anode et/ou une cathode du dispositif 3.
 15 Selon l'exemple illustré, le dispositif 3 peut comprendre une électrode 2 selon l'invention et une contre-électrode 32. Selon un autre exemple, le dispositif 3 peut comprendre deux électrodes 2 selon l'invention. De préférence, le dispositif 3 étant une biopile, l'électrode 2 est une cathode, et donc l'électrode est configurée pour permettre la réduction d'espèces chimiques, de préférence du dioxygène.

20 La composition 1, à partir de laquelle le matériau 1' de l'électrode 2 peut être formé, est maintenant décrite en référence aux figures 2 et 3. La composition 1 comprend :

- un composé électriquement conducteur 10 à base de carbone,
- au moins un élément de catalyse qui est une espèce 11 propre à former un catalyseur 11'. L'élément de catalyse peut être soit un catalyseur 11' ou un
 25 précurseur de catalyseur, c'est-à-dire une espèce chimique configurée pour être convertie en catalyseur lors de la fabrication de l'électrode, tel que décrit plus en détails ci-après, et
- des microfibrilles de cellulose 13 encapsulant du chitosane 12.

Les microfibrilles de cellulose 13, désignées microfibrilles dans la suite, crée un
 30 maillage sous forme de gel, configuré pour lier les composants de la composition 1, et plus particulièrement l'espèce 11 propre à former un catalyseur 11', comme l'illustre les figures 2 et 3. Par rapport aux solutions existantes, les microfibrilles permettent donc de lier la composition 1 en limitant, et de préférence en évitant, l'enrobage au moins de l'espèce 11 propre à former un catalyseur 11'. Dès lors, dans l'électrode formée, le contact
 35 entre les sites catalytiques du catalyseur 11' et l'électrolyte est facilité. Une réaction entre le catalyseur 11' et le réactif est par conséquent favorisée, ce qui permet d'augmenter les performances électrochimiques de l'électrode 2.

Ce maillage peut notamment induire une microporosité de la composition 1, se retrouvant dans le matériau 1' de l'électrode 2. La microporosité permet à l'électrolyte de s'infiltrer dans l'électrode 2 et d'augmenter la surface d'échange entre le catalyseur 11' dans le matériau 1' et les réactifs. Selon un exemple, la composition 1 et l'électrode formée présentent une surface spécifique sensiblement comprise entre 500 et 600 m²/g, et de préférence entre 500 et 550 m²/g.

Dans la composition 1, les microfibrilles de cellulose 13 sont à une proportion sensiblement supérieure à 5%, et de préférence sensiblement supérieure à 10 %, de la masse sèche totale de la composition 1, afin d'assurer un maillage efficace. Cette proportion peut être sensiblement inférieure à 20%, de préférence inférieure à 15 % de la masse sèche totale de la composition 1, pour contrôler la viscosité de la composition 1. Ces proportions en microfibrilles de cellulose assurent un maillage efficace du composé électriquement conducteur et du catalyseur, tout en limitant la quantité de microfibrilles de cellulose utilisée. Cette proportion permet en outre de limiter le coût de la composition 1.

Selon un exemple, les microfibrilles de cellulose sont oxydées. Par exemple, les groupes hydroxyles présents en C-6 des unités de glucopyranose de la cellulose sont oxydés en carboxyles. Ainsi, les microfibrilles de cellulose 13 présentent en surface, à un pH sensiblement neutre, des charges négatives favorisant leur dispersion dans la composition 1. Par exemple, cette oxydation peut être effectuée en utilisant le radical (2,2,6,6-tétraméthylpipéridin-1-yl)oxy, aussi désigné TEMPO, selon des procédés connus de l'homme du métier. On peut prévoir que cette oxydation soit effectuée par des enzymes, et notamment des enzymes de la famille des cellulases. Selon un exemple préférentiel, les microfibrilles sont oxydées à 2 % par TEMPO, c'est-à-dire que sensiblement 2 % des groupes hydroxyles présents en C-6 des unités de glucopyranose de la cellulose sont oxydés en carboxyles.

Les microfibrilles 13 et le chitosane 12 sont configurés de sorte que les microfibrilles 13 encapsulent le chitosane 12 pour limiter encore l'enrobage de l'espèce 11. Pour cela, le chitosane 12 est sous forme de poudre dans la composition 1. Par « poudre », il est entendu que le chitosane se présente sous un état fractionné en particules dont au moins 50 % sont de taille sensiblement inférieure à 100 µm, de préférence sensiblement inférieure à 10 µm, et plus préférentiellement encore sensiblement comprise entre 1 et 2 µm. La taille des particules peut être mesurée par microscopie électronique, et par exemple par microscopie électronique à balayage. La surface spécifique de la poudre peut être comprise en 0,5 et 1 m²/g, et de préférence

sensiblement égale à $0,64 \text{ m}^2/\text{g}$. La poudre peut présenter un volume de pore total sensiblement égal à $0,005 \text{ cm}^3/\text{g}$. Le chitosane 12 est donc non soluble dans la composition 1. Les microfibrilles de cellulose encapsulent ainsi la poudre de chitosane, la poudre de chitosane étant adsorbée sur les microfibrilles de cellulose. De façon équivalente, les microfibrilles de cellulose enveloppent au moins partiellement les particules de poudre de chitosane. De façon synergique avec le maillage formé par les microfibrilles de cellulose, l'utilisation du chitosane sous forme de poudre permet de minimiser encore l'enrobage de l'espèce propre à former le catalyseur, et d'améliorer la rhéologie de la composition pour son impression.

Selon un exemple, le chitosane 12 est à une proportion au moins sensiblement supérieure à 6 %, dans la composition 1. De préférence, cette proportion sensiblement comprise entre 6 % et 10 % de la masse sèche totale de la composition 1. Lors du développement de l'invention, il a été mis en évidence que ces proportions améliorent l'imprimabilité 3D de la composition. En outre, suite à la pyrolyse (décrite ultérieurement) la carbonisation du chitosane dans ces proportions permet un compromis optimal entre la microporosité obtenue et la tenue mécanique.

Notons que dès lors que le chitosane étant sous forme de poudre, sa masse molaire et son degré de désacétylation n'affecteront pas l'activité catalytique de la composition. Selon un exemple, le chitosane présente une masse molaire moyenne en masse sensiblement inférieure à $300\,000 \text{ g/mol}$, et de préférence comprise entre $50\,000 \text{ g/mol}$ et $200\,000 \text{ g/mol}$. Le chitosane peut présenter un degré de désacétylation sensiblement supérieur à 70 %, et de préférence compris entre 75 et 85 %.

Le composé électriquement conducteur 10 est à base de carbone. Le composé électriquement conducteur 10 permet d'assurer la conductivité électrique dans la composition 1 et surtout dans le matériau 1' de l'électrode. Pour cela, la proportion en composé électriquement conducteur 10 peut au moins être sensiblement supérieure à 70 %, et de préférence sensiblement comprise entre 70 % et 85 %, et plus préférentiellement encore entre 75 % et 83 %, de la masse sèche totale de la composition 1.

Au moins 50 %, et de préférence au moins 80 %, du composé électriquement conducteur 10 est fait de particules à base de carbone présentant au moins une dimension nanométrique, c'est à dire inférieure à 200 nm, et de préférence inférieure à 100 nm. Une dimension nanométrique du composé électriquement conducteur favorise sa répartition homogène dans la composition 1. Le composé électriquement

conducteur 10 peut être : des particules de graphite, du graphène ou des nanotubes de carbone ou de leurs dérivés.

Le graphène présente une bonne biocompatibilité avec des cellules vivantes. Ainsi, l'électrode une fois implantée n'induit pas la mort de de l'organisme la portant, ni son rejet. Notamment, une réaction inflammatoire de l'organisme implanté est minimisée, et de préférence évitée. En outre, l'électrode induit ainsi une faible, et de préférence une absence, de cytotoxicité, notamment par rapport à une électrode comprenant des nanotubes de carbone. Le graphène peut être sous forme d'oxyde de graphène réduit. Le graphène peut être sous forme de nano-feuillets de graphène, aussi désignés en anglais par le terme « graphene nanoribbons ». Les nano-feuillets de graphène peuvent présenter une largeur inférieure à 100 nm.

Dans la composition 1, l'espèce 11 propre à former un catalyseur 11' peut être un catalyseur 11'. Le catalyseur 11' dans le matériau 1' d'électrode 2 est conducteur, afin de permettre un transfert d'électron au composé électriquement conducteur 10. La composition 1 peut comprendre une pluralité d'espèces 11 propres à former un catalyseur 11.

Le catalyseur 11' peut être un catalyseur enzymatique. L'enzyme peut être couplée à un médiateur pour faciliter le transfert d'électron entre l'enzyme et le composé électriquement conducteur 10, selon des techniques connues de l'homme du métier, et ainsi permettre la connexion électrique l'enzyme dans l'électrode. Selon un exemple alternatif, le transfert d'électron peut se faire directement entre l'enzyme et le composé électriquement conducteur. Par exemple, l'enzyme peut être choisie parmi l'enzyme glucose oxydase (Gox) pour l'oxydation du glucose, et la laccase. La proportion massique en enzyme dans la composition 1 peut être sensiblement comprise entre 20 et 30 %, par exemple sensiblement égale à 22%, par rapport à la masse totale sèche de la composition 1.

Le catalyseur 11' peut être un catalyseur abiotique, par opposition aux catalyseurs enzymatiques. Selon un exemple, le catalyseur 11' peut être des particules métalliques, et notamment de métaux nobles, ou d'un alliage de métaux nobles. Les métaux nobles comprennent les métaux suivants : l'or (Au), l'argent (Ag), le rhodium (Rh), l'osmium (Os), le palladium (Pd), le ruthénium (Ru), l'iridium (Ir) et le platine (Pt). De préférence, le catalyseur 11' peut être des particules métalliques d'or, de platine, de palladium ou d'osmium, ou d'un alliage de ces derniers. Les catalyseurs à base de métaux nobles sont coûteux et assez sensibles dans les milieux physiologiques, notamment par empoisonnement par les ions chlorures. Les catalyseurs à base

uniquement de carbone avec des hétéroatomes présentent généralement de faibles performances en milieu physiologique. Les catalyseurs à base de métaux de transition sont donc plus adaptés pour la fabrication d'électrode, notamment pour une application dans un dispositif implanté. Selon un autre exemple, le catalyseur 11' peut être un catalyseur moléculaire, c'est à dire des catalyseurs organiques ou organométalliques non enzymatique, tels que les porphyrines.

L'espèce 11 propre à former un catalyseur 11' peut être un précurseur d'un catalyseur 11', c'est-à-dire une espèce chimique configurée pour être convertie en catalyseur 11' lors de la fabrication de l'électrode 2, par exemple par réduction du précurseur. L'utilisation d'un précurseur de catalyseur 11' présente plusieurs avantages. D'une part, cela peut constituer une alternative aux catalyseurs enzymatique et aux métaux nobles. Les catalyseurs enzymatiques sont sélectifs mais souffrent d'une faible stabilité au cours du temps due à la dénaturalisation progressive de l'enzyme. Les catalyseurs à base de métaux nobles sont onéreux. Un précurseur de catalyseur 11' présente généralement un coût inférieur par rapport à un catalyseur, ce qui permet de limiter le coût de la composition 1 et donc de l'électrode 2 formée. En outre, une quantité plus importante de précurseur peut être utilisée dans la composition 1, ce qui permet d'augmenter à moindre coût la quantité de catalyseur 11' dans le matériau 1', et donc d'augmenter les performances électrochimiques de l'électrode 2. En outre, une répartition homogène du catalyseur 11' dans le matériau 1' est alors facilitée.

Le précurseur peut être couplé chimiquement au composé électriquement conducteur 10, par exemple par liaison covalente, par des interactions faibles, par empilement π - π et/ou des interactions hydrogènes, de façon à doper le composé électriquement conducteur 10 et former des sites catalytiques. Selon un exemple, le précurseur de catalyseur 11' comprend un ion métallique apte à intervenir dans la réduction de l'oxygène une fois réduit. Selon un exemple, l'ion est un ion fer, notamment un ion ferrique ou ferreux. Selon un autre exemple, le précurseur de catalyseur 11' comprend un ion cobalt. Le précurseur de catalyseur 11' peut notamment être un sel ou un complexe de l'ion métallique, par exemple le chlorure de fer (III) de formule FeCl_3 . Ainsi, la conversion du précurseur en catalyseur 11' permet de doper, par réduction des ions fer, le composé électriquement conducteur 10, et de former des sites catalytique fer. Selon un exemple, décrit plus en détail ultérieurement, la conversion du précurseur en catalyseur 11' permet de doper par des ions métalliques et de l'azote le composé électriquement conducteur 10. Le composé

électriquement conducteur 10 dopé est alors désigné catalyseur à base de carbides et des nitrures métalliques, dans lequel le composé supporte des ions ou atomes métalliques lié à des atomes d'azote formant des sites catalytiques. Les sites catalytiques, par exemple à base de fer et azote, vont intervenir dans la réduction de l'oxygène.

Selon un exemple préférentiel, dans le matériau 1', au moins une portion 100 du composé électriquement conducteur 10 est dopée pour former le catalyseur 11. De préférence, cette proportion est inférieure à 5 %, et de préférence sensiblement égale à 2 % en masse, pour maximiser les performances électrochimiques de l'électrode 2.

Par exemple, le matériau 1' comprend du graphène dopé fer et azote. Notons qu'on peut prévoir que la composition 1 comprenne le composé électriquement conducteur 10, au moins en partie dopé pour former le catalyseur 11', sans nécessiter de conversion lors de la fabrication de l'électrode.

La nature du catalyseur 11' ou de l'espèce 11' peut être adaptée selon l'application de l'électrode 2, et notamment en fonction de la (des) réaction(s) d'oxydoréductions envisagée(s). Le choix du type de composé électriquement conducteur 10 peut être fait en fonction du catalyseur 11' présent dans le matériau 1' de l'électrode formée. De préférence, le composé électriquement conducteur 10 est du graphène. Il peut être préférable d'utiliser les nanotubes de carbone lorsque le catalyseur 11' est une enzyme, et notamment pour l'enzyme glucose oxydase (Gox).

Lors du développement de l'invention, les proportions des composants de la composition 1 ont notamment été identifiées pour obtenir à la fois une bonne imprimabilité 3D et des performances électrochimiques adéquate. En outre, ces proportions peuvent permettre d'atteindre une viscosité particulièrement adaptée à l'impression 3D du corps 20 de l'électrode 2. Selon un exemple, la composition présente une viscosité comprise entre 250 Pa.s et 700 Pa.s, de préférence entre 290 Pa.s et 670 Pa.s. Cette gamme de viscosité, et plus particulièrement la gamme restreinte, sont particulièrement adaptées à la mise en forme de la composition par impression 3D, décrite plus en détail ultérieurement. Pour atteindre ces gammes de viscosité, la teneur en eau de la composition 1 peut plus particulièrement être comprise entre 83 % et 90 % en masse.

Le procédé 4 de fabrication de l'électrode 2 est maintenant décrit en référence aux figures 4 et 6 à 9. Le procédé 4 utilise la composition 1 pour fabriquer l'électrode 2. Notons que le procédé 4 peut comprendre toute étape configurée pour obtenir une caractéristique de l'électrode 2. Le procédé 4 comprend la fourniture d'une composition

1. Préalablement à cette fourniture, le procédé 4 peut comprendre l'élaboration de la composition 1. Pour cela, les composants de la composition 1 peuvent être mélangés ensemble. Le mélange peut ensuite être homogénéisé pour favoriser une dispersion homogène des composants dans la composition 1. Par exemple, l'homogénéisation est
5 faite par un homogénéisateur à tri-cylindres.

Suite à la fourniture de la composition 1, le procédé 4 comprend une mise en forme 40 de la composition 1, pour former le corps 20 de l'électrode. La composition 1 peut être mise en forme par moulage, par extrusion, par sérigraphie, ou toute autre méthode connue de l'homme du métier. Selon un exemple de réalisation préférentiel,
10 la composition 1 est imprimée en 3D, par un moyen d'impression 400 comme illustré en figure 6. L'impression 3D permet de contrôler la forme du corps 20 de l'électrode 2 et notamment de contrôler le taux de remplissage du corps 20 de l'électrode 2, décrit plus en détail ultérieurement. Lors du développement de l'invention, il a en outre été constaté que l'impression 3D induit une augmentation de la microporosité de la
15 composition 1 lors de la mise en forme 40, et du matériau 1' de l'électrode. Pour l'impression 3D, il est préférable de travailler à température ambiante, une augmentation de la température pouvant induire un séchage de la composition 1 à l'intérieur du moyen d'impression 400 et un bouchage de ce moyen.

Comme illustré en figure 6, la composition 1 peut être imprimée en couches
20 successives 210, 211 pour former le volume occupé 21 par le matériau 1' du corps 20 de l'électrode 2. Une couche 210 peut être formée par une pluralité de portions extrudées de composition 1, par exemple des cylindres s'étendant d'un bord à l'autre du corps 20. L'espacement entre les portions extrudées d'une couche 210 peut être varié pour ajuster le taux de remplissage théorique, décrit ultérieurement. Entre deux
25 couches successives 210, 211, les portions extrudées peuvent être orientées différemment, notamment en étant décalée d'un angle non nul, et par exemple de 90° comme illustré en figure 6 et en figure 7.

Les paramètres d'impression peuvent être optimisés pour éviter une sous-extrusion et d'éviter une sur-extrusion pouvant déformer le corps 20 de l'électrode.
30 Selon un exemple, le diamètre d'extrusion D peut être sensiblement compris entre 0,9 et 1,1 mm, et de préférence sensiblement égal à 0,96 mm. En outre, ces diamètres permettent d'obtenir des portions extrudées de diamètre adapté pour une surface d'échange satisfaisante du corps 20 de l'électrode 2.

Les figures 7 à 9 représentent des vues en coupe transversale du corps 20 après
35 la mise en forme 40. Suite à la mise en forme 40, le procédé 4 peut comprendre un

séchage 41, comme illustré en figure 8. Le séchage 41 peut être configuré de sorte que la proportion en eau du matériau soit inférieure à 10 %. Le séchage 41 permet d'obtenir un matériau solide plus adapté à la fabrication d'électrode. Le séchage peut par exemple être fait par lyophilisation, afin d'améliorer encore la porosité de l'électrode. Le séchage peut selon un autre exemple être fait à l'air libre, et par exemple sur 72h.

Suite à la mise en forme 40, voire suite au séchage 41, le procédé 4 peut comprendre un recuit thermique, et plus particulièrement une pyrolyse 42 de la composition 1, comme illustré en figure 9. Pour cela, le corps 20 de l'électrode 2 mis en forme peut être chauffé à une température sensiblement supérieure à 500 °C, et de préférence sensiblement supérieure à 650 °C, et plus préférentiellement à une température sensiblement égale à 700 °C. De préférence, lorsque le composé électriquement conducteur 10 comprend du graphène, la température de pyrolyse est sensiblement inférieure ou égale à 700 °C.

La pyrolyse induit plusieurs effets sur la composition 1. Tout d'abord, les microfibrilles 13 et le chitosane 12 sont pyrolysés, et donc sont décomposés thermiquement. La pyrolyse permet de créer une porosité à la place des microfibrilles 13 et du chitosane 12, comme illustré dans la figure 4. La pyrolyse permet ainsi d'augmenter encore la microporosité du matériau 1' du corps 20 de l'électrode 2, ainsi que sa conductivité, et donc les performances électrochimiques de l'électrode 2. Il a notamment été montré que les courants limites augmentent d'un facteur de 1,5 suite à la pyrolyse, notamment pour un taux de remplissage de 40 %.

En outre, lorsque la composition 1 comprend un précurseur de catalyseur 11, la pyrolyse permet de convertir *in situ* le précurseur en catalyseur, par exemple en réduisant les ions métalliques. Comme énoncé auparavant, l'utilisation d'un précurseur permet notamment d'augmenter, à moindre coût, la quantité de catalyseur 11' dans le matériau 1' et de s'affranchir de l'incorporation dans la composition d'un catalyseur 11'. Les pertes de catalyseur 11' liées à d'éventuels défauts de fabrication pendant l'élaboration de la composition 1 et/ou lors de la mise en forme 40 sont ainsi limitées. Selon un exemple, lorsque le catalyseur 11' dans le matériau 1' est du graphène dopé, il est possible de s'affranchir de l'utilisation en masse de particules de graphène supportant le catalyseur 11' préalablement synthétisé, dans la formulation de la composition 1.

De préférence, lorsque l'espèce 11 propre à former le catalyseur est une enzyme ou un métal noble, le procédé 4 ne met pas en œuvre cette étape de pyrolyse, afin

d'éviter une dégradation du catalyseur 11'.

La pyrolyse peut être réalisée en atmosphère réactive, pour doper au moins une portion 100 du composé électriquement conducteur 10, par exemple illustrée en figure 4, et ainsi augmenter l'activité du catalyseur 11'. Un dopage N peut être obtenu par différentes méthodes. Selon un exemple, la pyrolyse 42 est effectuée dans une atmosphère comprenant de l'ammoniac de façon à effectuer un dopage à l'azote. Cependant, la réduction thermique à haute température de graphène en présence d'ammoniac peut présenter des risques. En alternative, la pyrolyse peut être effectuée en présence d'un précurseur d'azote solide incorporé à la composition 1, tel que de la poudre de mélamine. La pyrolyse peut alors être effectuée à une température sensiblement égale à 800 °C.

Une fois le corps de l'électrode mis en forme, séché et/ou pyrolysé, des contacts électriques peuvent être raccordés au corps 20 pour former l'électrode 2.

L'électrode 2 est maintenant décrite en référence aux figures 10 à 14. L'électrode 2 peut présenter toute caractéristique résultant du procédé de fabrication décrit, et de la transformation de la composition 1 par le procédé 4. Le matériau de l'électrode peut présenter les mêmes proportions en matière sèche que la composition 1 sauf lorsque l'électrode 2 a subi une pyrolyse suite à laquelle le chitosane 12 et les microfibrilles de cellulose 13 ont été carbonisées.

Le corps 20 de l'électrode 2 peut présenter un volume apparent ou total, délimité par son pourtour 200 extérieur. Selon l'exemple illustré en figure 10, Le matériau 1', en incluant sa microporosité, remplit le volume apparent du corps 20. Le taux de remplissage du corps 20 de l'électrode 2 est alors considéré être sensiblement égal à 100 %.

Le taux de remplissage du corps 20 par le matériau 1', en incluant sa microporosité, peut être inférieur à 100 %. Le matériau 1' remplit alors un volume occupé 21. Le volume apparent du corps 20 comprend alors un volume libre 22 et un volume occupé 21. Le taux de remplissage peut être défini comme le rapport du volume occupé 21 sur le volume libre 22. Le matériau n'occupant qu'une portion du volume apparent du corps, la surface accessible de l'électrode 2 est modulable, et peut être augmentée. Les performances électrochimiques de l'électrode 2 peuvent ainsi encore être améliorées. Le taux de remplissage peut être déterminé par mesure sur le matériau 1', et/ou peut être déduit d'un taux de remplissage théorique défini à partir du modèle sur la base duquel le matériau 1' est imprimé.

Selon un exemple, le taux de remplissage étant inférieur à 100 %, le matériau 1'

est disposé de façon à maximiser la surface accessible du corps 20 de l'électrode 2. Pour cela, le matériau 1' peut être disposé de façon homogène dans le volume total du corps 20. De façon équivalente, le volume occupé 21 et le volume 22 peuvent être répartis de façon homogène dans le volume apparent, comme l'illustre par exemple la figure 11. Ainsi, le corps 20 de l'électrode comprend une macroporosité améliorant encore l'accès au catalyseur 11' et donc les performances électrochimiques de l'électrode 2.

Le taux de remplissage peut être sensiblement compris entre 25 % et 50 %, de préférence sensiblement compris entre 30 % et 40 %, et plus préférentiellement encore le taux de remplissage est sensiblement égal à 40 %. Dans ces gammes et plus encore pour les gammes et valeurs préférentielles, la surface accessible de l'électrode 2 est augmentée, tout en assurant de bonnes propriétés mécaniques du corps 20 de l'électrode 2. Un taux de remplissage de l'ordre de 40 % permet d'obtenir les performances électrochimiques les plus élevées. Au-delà de ces taux, un colmatage des filaments extrudés peut survenir, engendrant la diminution de la macroporosité ainsi que des performances électrochimiques. De plus, un taux de remplissage en dessous de 30 % fragilise le corps 20.

Comme l'illustre vues en coupe transversales des figures 10 et 11, la forme globale du corps 20, et notamment sa section transversale, peut être polygonale, et par exemple rectangulaire ou carrée. De préférence, comme l'illustre la vue de côté d'une électrode en figure 12, et une vue en coupe transversale en figure 13, la forme globale du corps 20 peut être un cylindre. Un pourtour 200 circulaire permet d'éviter une éventuelle blessure causée par des angles aigus de l'électrode, notamment lorsque l'électrode 2 est implantée. Comme illustré par les figures 10 à 13, le corps peut de préférence présenter un pourtour 200 continu, et minimiser ainsi encore le risque d'éventuelle blessure. En alternative, comme illustré par la figure 14, le corps peut présenter un pourtour apparent 200' discontinu, c'est-à-dire que le pourtour extérieur n'est pas formé par une bande continue de matériau. Selon un exemple, les portions imprimées de l'électrode 2 présentent un diamètre inférieur à 1 mm.

Exemples de réalisation

Un exemple de composition 1 est maintenant décrit, ainsi que plusieurs exemples de fabrication d'électrodes. Une étude détaillée a été effectuée pour la fabrication d'une cathode imprimée en 3D à base de graphène dopé fer et azote destinée à la réduction du dioxygène. Une composition 1 optimisée a été déterminée, notamment en termes de performances électrochimiques. La composition 1 présente

un taux de matière sèche de 17 %, et 83 % d'eau. La matière sèche comprend 6,6 % de chitosane 12, 83,3 % de graphène 10, dont 25 % de graphène dopé et 10 % de microfibrilles de cellulose 13. Dans cet exemple, le graphène est dopé en fer à 2%, c'est à dire qu'une proportion de 2 % en masse du graphène est dopée. La surface spécifique de la composition est de l'ordre de $536 \pm 2 \text{ m}^2/\text{g}$.

Selon un premier exemple de fabrication, après une homogénéisation de la composition 1 à l'aide d'un homogénéisateur à trois cylindres, le corps 20 est imprimé en 3D et ensuite séchées à l'air libre pendant 72 h. Les contacts électriques sont ensuite ajoutés.

Les paramètres d'impression de la composition 1 sont donnés dans le tableau suivant.

Qualité de l'impression	Sous-extrusion	Extrusion correcte	Sur-extrusion
Diamètre du moyen d'impression 400 (en mm)	< 0,96	0,96	> 0,96
Vitesse d'impression	< 5 mm/s	Entre 5 et 9 mm/s	> 9 mm/s

Le diamètre des portions imprimées de l'électrode, après séchage, est sensiblement compris entre 684 μm et 666 μm pour un diamètre d'extrusion de 0,96 mm.

La densité du corps 20 en fonction du taux de remplissage est donnée dans le tableau suivant.

Taux de remplissage (%)	25	30	40	50
Densité du corps de l'électrode	0,28	0,314	> 0,234	0,348

La figure 15 illustre la macroporosité créée par un taux de remplissage égal à

40 %. La figure 16, qui est un agrandissement de la figure 15, illustre la microporosité obtenue après impression 3D. Pour cette composition 1, la surface spécifique des corps 20 imprimés en 3D varie entre 552 et 582 m²/g. Le courant mesuré en fonctionnement d'une électrode non pyrolysée, selon cet exemple, est mesurée à environ 400 µA/cm² et 8 µA/mg.

La figure 17 illustre la surface 5 des pores (en mm²) en fonction du nombre de pores 6, pour différents taux de remplissage théorique 7, déduit du modèle à partir duquel l'électrode est imprimée. Comme l'illustre la figure 17, le taux de remplissage de 40 % permet d'obtenir le nombre de pores le plus élevé et une distribution poreuse homogène, ce qui améliore les performances électrochimiques. En effet, comme l'illustre la figure 18, les plus hauts courants mesurés 8 (en µA/mg), et donc les plus hautes performances électrochimiques, sont mesurés sous air 9a et sous oxygène 9B sont obtenus pour un taux de remplissage théorique 7 de 40 %.

Selon un deuxième exemple de fabrication, le corps de l'électrode 20 est soumis, après sa mise en forme 40 à une pyrolyse à 700 °C en atmosphère réactive d'ammoniac.

Taux de remplissage (%)	Pourcentage de perte de masse suite à la pyrolyse	Courant mesuré en fonctionnement
50	40	372 µA/cm ² 12,31 µA/mg
40	46	612 µA/cm ² 20 µA/mg
40 (électrode non pyrolysée)	--	400 µA/cm ² 8 µA/mg

Le taux de remplissage ainsi que la pyrolyse permettent ainsi bien une augmentation des performances électrochimiques de l'électrode.

L'électrode 2 et/ou le dispositif 3 comprenant l'électrode 2 peut être encapsulé(e) par une membrane 33, par exemple de PVA, afin de l'isoler du milieu biologique ce qui permet d'améliorer la biocompatibilité et de limiter le bioencrassement de l'électrode 2 et/ou du dispositif 33. D'autres matériaux choisis pour limiter le bioencrassement peuvent être envisagés. Ceci peut être illustré par exemple par les figures 19A et 19B. La membrane de PVA peut par exemple être fabriquée de la façon décrite ci-après. Notons que l'homme peut envisager d'autres méthodes de fabrication de la membrane

de PVA. On fait chauffer 16 mL de DMSO et 4 mL d'eau distillée (à une température $T^{\circ}=55^{\circ}\text{C}$). On pèse 1 g de PVA (masse molaire en masse M_w comprise entre 85000 et 124000 g/mol) que l'on ajoute au mélange chaud. Après 4h d'homogénéisation, on augmente la température (65°C) pendant une heure pour dissoudre le PVA. Une fois le PVA dissout, on place le bécher sous vide afin d'éliminer l'oxygène dissout en solution, puis on replace le bécher sur la plaque chauffante pendant une durée de 15 à 30 minutes.

La solution de PVA est ensuite coulée dans un moule circulaire de 1 mm d'épaisseur placé entre deux plaques de verre permettant d'éliminer l'excès en PVA et les bulles d'air. Ces plaques sont placées à -20°C pendant 12h afin d'effectuer une réticulation physique du PVA. Après décongélation, on obtient une membrane en PVA.

Une ou plusieurs membrane(s) 33 peut/peuvent être mise(s) en forme en « sandwich », c'est à dire de façon à séparer par la membrane 33 les électrodes 2, 32 du dispositif 3, et de façon à isoler le dispositif du milieu environnant, comme par exemple illustré en figure 19B. Pour cela, on peut réaliser avec une ou plusieurs membrane(s) 33 au moins deux compartiments 34 distincts destinés chacun à accueillir une électrode 2, 32. La résistance 31 peut être placée dans l'un ou l'autre des compartiments 34. Par exemple, on commence à sceller la bordure de trois membranes 33. Ensuite, on positionne les électrodes 2, 32 une de chaque côté de la membrane 33 centrale, et puis on scelle les bordures restantes, comme l'illustre par exemple le passage de la figure 19A à la figure 19B. De préférence, on maintient la pression sur les bords avec des pinces pendant toute une nuit afin d'avoir un scellage complet.

En outre, la cytocompatibilité de la cathode a été validée. Un test d'implantation de la cathode *in vivo* pendant un mois dans un rat a été effectué, ainsi qu'un test d'implantation *in vivo* pendant trois mois, démontrant la faisabilité de l'utilisation d'une biopile comprenant une électrode selon l'invention.

Une biocathode 2 cylindrique ayant un diamètre d'environ 1,3 cm et une hauteur d'environ 0,25 cm avec un taux de remplissage théorique de l'ordre de 40 % a été fabriquée selon le procédé de fabrication décrit. La biocathode 2 a été reliée à une bioanode 32 enzymatique à base de ~~Glucose-Déshydrogénase-Flavine-Adénine-Dinucléotide~~ par le biais d'une résistance 31 de 80 kOhms pour former une biopile 3. L'ensemble a été encapsulé dans une membrane 33 en PVA en forme de sandwich de façon à éviter le contact entre les deux électrodes 2, 32. La distance entre les deux électrodes 2, 32 est d'environ 0,5 mm.

Ensuite, la biopile 3 a été stérilisée par exposition à des rayonnements ionisants (source de ^{60}Co), afin de ne pas modifier la structure de la membrane 33 de PVA ni dénaturer les enzymes, par rapport à des méthodes de stérilisation comme un lavage à l'alcool.

5 Deux piles 3 ont été implantées dans le milieu intraabdominal de deux rats pour deux périodes différentes (un mois et trois mois). Pour chaque période d'implantation, les organes des rats (foie, reins, cœur et poumons) étaient intacts, aucune anomalie n'a été révélée. Le suivi du poids des rats implantés n'a révélé aucune différence significative comparée à un rat témoin non-implanté.

10 Pour la biopile 3 explantée après 1 mois, aucun tissu biologique enrobant la biopile n'est observé. Un tissu adipeux de 1 millimètre d'épaisseur est formé à l'intérieur de la membrane de PVA. Ceci est probablement dû à une microperforation de cette dernière qui a enduit une formation de ce tissu plutôt à l'intérieur de la pochette en PVA au vu de la différence de comportement d'anti-bioencrassement entre
15 la membrane de PVA et les matériaux de la biopile.

Pour une période d'implantation de 3 mois, la croissance d'un tissu adipeux, richement vascularisée est observée. Une adhérence de ce dernier au niveau de la graisse mésentérique et de l'estomac est notée. Ce tissu peut être facilement détaché de la membrane 33 de PVA grâce à ses propriétés d'anti-bioencrassement. Une non-
20 biodégradabilité de la membrane 33 de PVA est aussi remarquée après 3 mois d'implantation. Ce tissu cellulaire a fait l'objet d'une étude histologique. Il a été observé une quasi-absence de réactions inflammatoires au bout de 3 mois. Ces résultats mettent ainsi en évidence la biocompatibilité de la biopile 3 implantée. La composition selon l'invention ne présente pas de cytotoxicité une fois implantée dans l'organisme.

25 Au vu de la description qui précède, il apparaît clairement que l'invention permet d'améliorer les performances électrochimiques d'une électrode.

L'invention n'est pas limitée aux modes de réalisations précédemment décrits et s'étend à tous les modes de réalisation couverts par l'invention.

LISTE DES REFERENCES NUMERIQUES

	1	Composition, Matériau d'électrode
	1'	Matériau d'électrode
5	10	Composé électriquement conducteur à base de carbone
	100	Portion dopée
	11	Espèce propre à former un catalyseur
	11'	Catalyseur
	12	Chitosane
10	13	Microfibrilles de cellulose
	12', 13'	Résidus pyrolysés
	2	Électrode
	20	corps
	200	Pourtour
15	200'	Pourtour apparent
	21	Portion occupée par le volume apparent du matériau
	210	Première couche
	211	Deuxième couche
	22	Portion non-occupée par le volume apparent du matériau
20	3	Dispositif
	30	Circuit
	31	Résistance
	32	Contre-électrode
	4	Procédé
25	40	Mise en forme
	400	Moyen d'impression
	41	Séchage
	42	Pyrolyse
	5	Surface des pores
30	6	Nombres de pores
	7	Taux de remplissage
	8	Courant électrique
	9a	Courant électrique mesurée sous air
	9b	Courant électrique mesurée sous oxygène
35		

REVENDICATIONS

1. Composition (1) pour la fabrication d'électrode (2), la composition comprenant :

- 5 • un composé électriquement conducteur (10) à base de carbone,
 • au moins un élément de catalyse, et
 • du chitosane (12) sous forme de poudre,

caractérisée en ce que la composition (1) comprend en outre des microfibrilles de cellulose (13), le chitosane (12) étant encapsulé dans les microfibrilles de cellulose (13).

10 2. Composition (1) selon la revendication 1, présentant une viscosité comprise entre 250 Pa.s et 700 Pa.s.

3. Composition (1) selon l'une quelconque des revendications 1 et 2, présentant une surface spécifique sensiblement comprise entre 500 et 600 m²/g.

15 4. Composition (1) selon l'une quelconque des revendications 2 et 3, dans laquelle les microfibrilles de cellulose (13) représentent une proportion sensiblement comprise entre 5 % et 20 % de la masse sèche totale de la composition (1).

5. Composition (1) selon l'une quelconque des revendications 2 à 4, dans laquelle le chitosane (12) représente une proportion sensiblement comprise entre 6 % et 10 % de la masse sèche totale de la composition (1).

20 6. Composition (1) selon l'une quelconque des revendications 2 à 5, dans laquelle le composé électriquement conducteur (10) à base de carbone représente une proportion sensiblement comprise entre 70 % et 85 % de la masse sèche totale de la composition (1).

25 7. Composition (1) selon l'une quelconque des revendications 2 à 6, dans laquelle ledit élément de catalyse (11) est choisi parmi un catalyseur enzymatique, des particules métalliques, un catalyseur moléculaire, une portion du composé électriquement conducteur dopé par un catalyseur, et une portion du composé électriquement conducteur dopé par un précurseur de catalyseur.

30 8. Composition (1) selon l'une quelconque des revendications 2 à 7, dans laquelle le composé électriquement conducteur (10) à base de carbone est choisi parmi des particules de graphite, du graphène ou des nanotubes de carbone, du noir de carbone, et du carbone mésoporeux.

9. Composition (1) selon l'une quelconque des revendications 2 à 8, dans laquelle :

- le composé électriquement conducteur (10) à base de carbone est du graphène, et
- ledit élément de catalyse (11) est un précurseur de fer dopant une portion (100) du composé électriquement conducteur (10).

5 10. Électrode (2) destinée à être raccordée électriquement au circuit électrique (30) d'un dispositif (3), l'électrode (2) comprenant un corps (20) à base d'un matériau (1, 1') comprenant :

- un composé électriquement conducteur (10) à base de carbone, et
- un catalyseur (11'),
- 10 • et caractérisée en ce que le corps (20) comprend en outre :
- des microfibrilles de cellulose (13) encapsulant du chitosane (12) sous forme de poudre, ou
- des résidus pyrolysés (12', 13') de microfibrilles de cellulose (13) et de chitosane (12).

15 11. Électrode (2) selon la revendication 10, dans laquelle le corps (20) présente un volume total dont le taux de remplissage par le matériau (1, 1') est sensiblement compris entre 25 % et 50 %.

 12. Électrode (2) selon l'une quelconque des revendications 10 et 11, présentant une surface spécifique sensiblement comprise entre 500 et 600 m²/g.

20 13. Électrode (2) selon l'une quelconque des revendications 10 à 12, dans laquelle, le corps (20) comprenant des résidus pyrolysés (12', 13') de microfibrilles de cellulose (13) et de chitosane (12) :

- le composé électriquement conducteur (10) à base de carbone est du graphène, au moins une portion (100) du composé électriquement
- 25 conducteur (10) étant dopée par des atomes de fer et d'azote pour former le catalyseur (11').

 14. Procédé (4) de fabrication d'une électrode (2) comprenant l'utilisation de la composition (1) selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, ledit procédé comprenant :

- 30 • une fourniture de la composition (1); et
- une mise en forme (40) de la composition (1) pour former un corps (20) de l'électrode (2)..

 15. Procédé (4) selon la revendication 14 dans lequel la mise en forme de la composition (1) est faite par impression 3D.:

- 35 •

16. Procédé (4) selon la revendication 15, comprenant, après la mise en forme (30) de la composition, une pyrolyse (42) du corps (20) de l'électrode (2).

17. Dispositif (3) comprenant un circuit électrique (30) relié à une électrode (2) selon l'une quelconque des revendications 10 à 13.

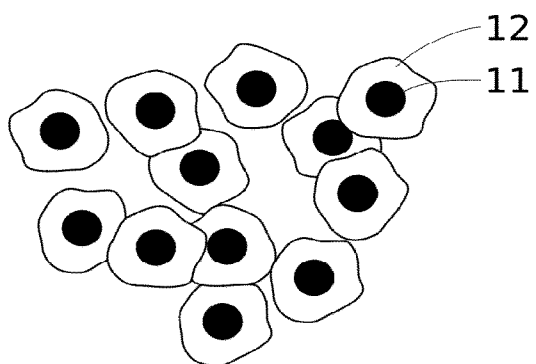


FIG. 1

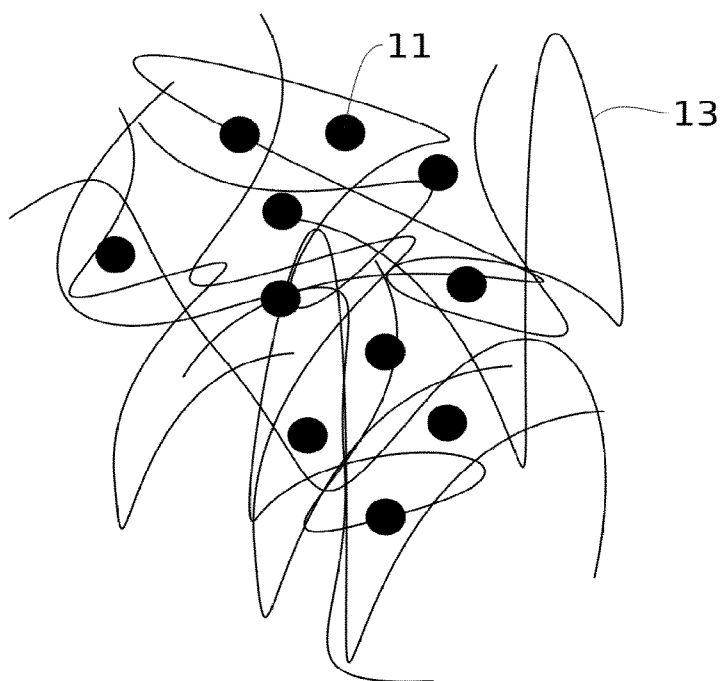


FIG. 2

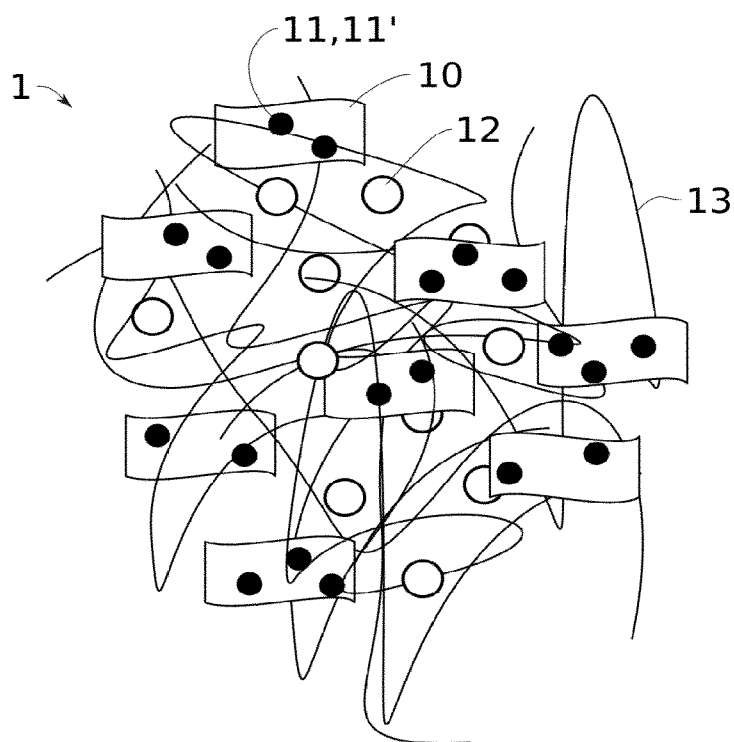


FIG. 3

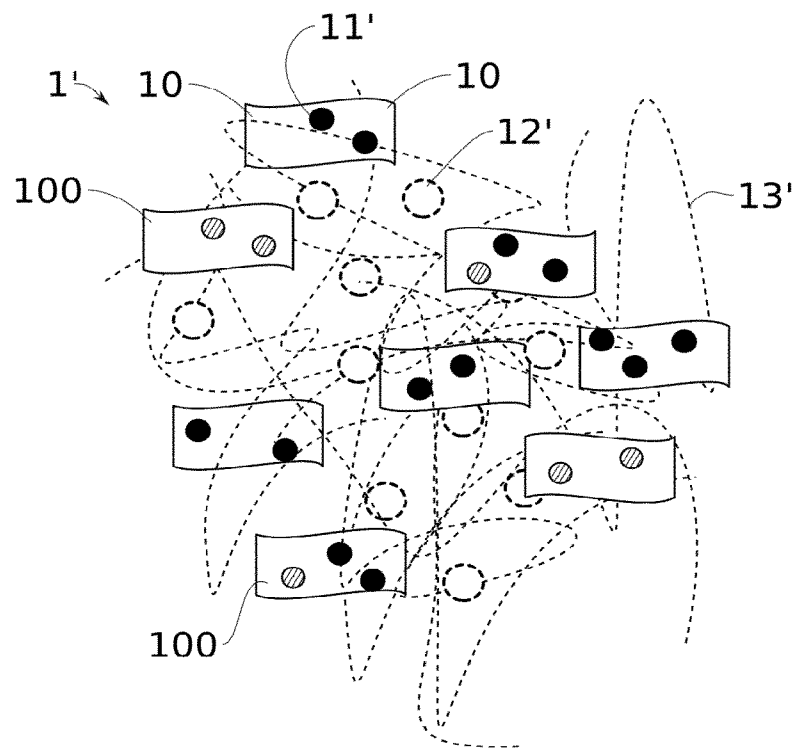


FIG. 4

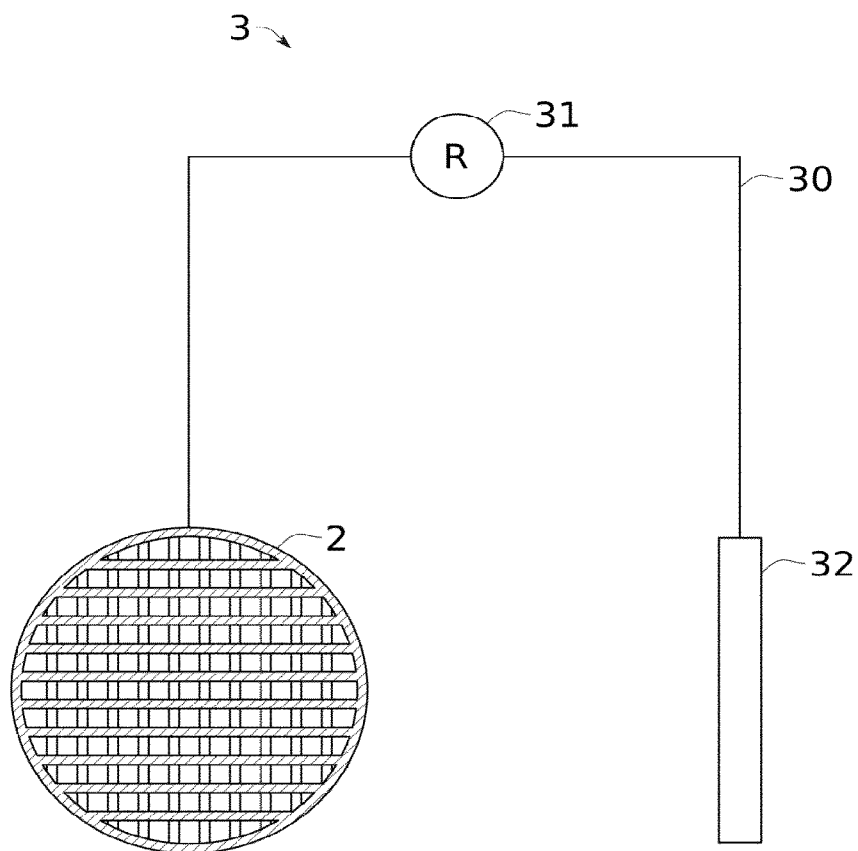


FIG. 5

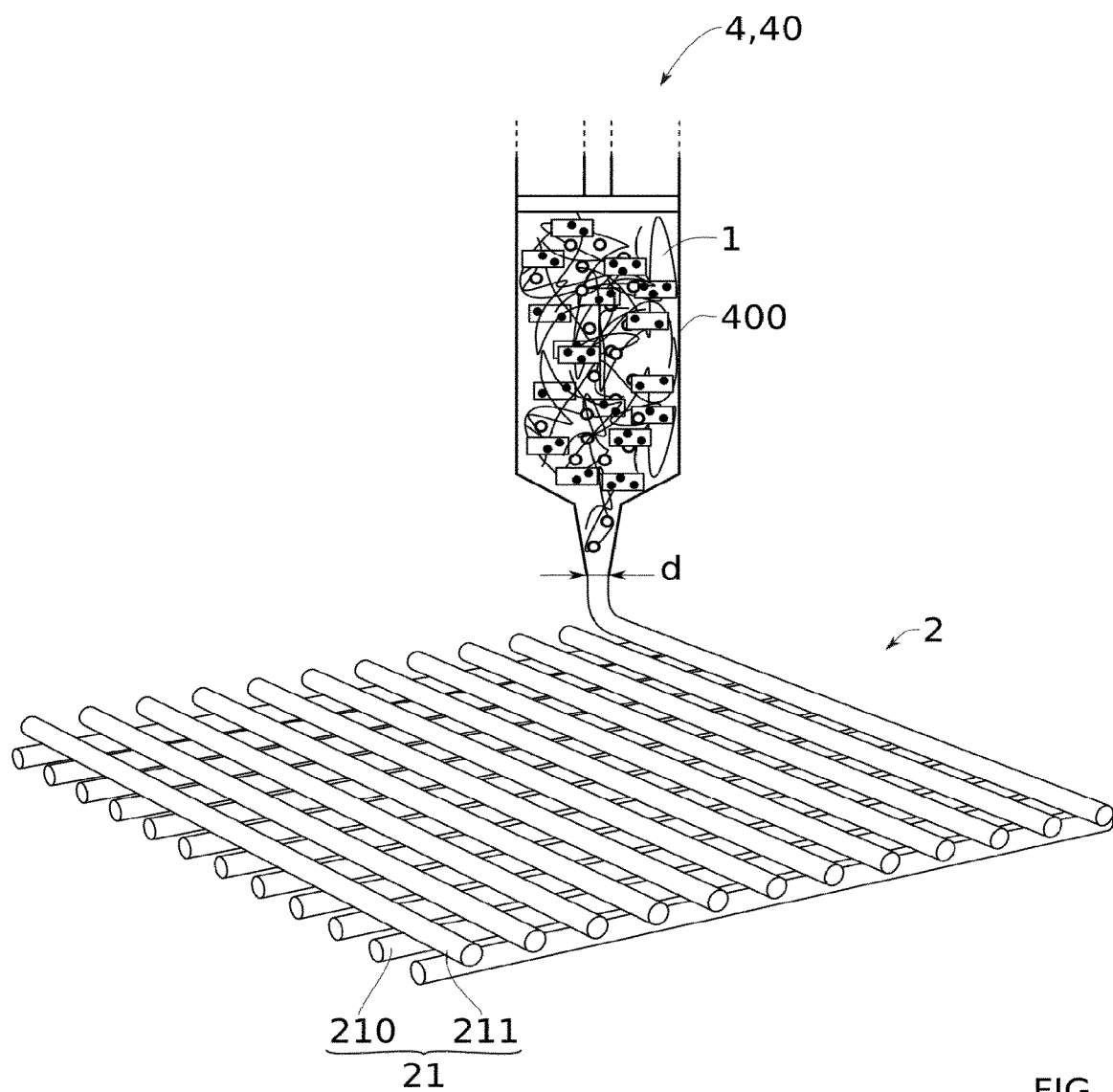


FIG. 6

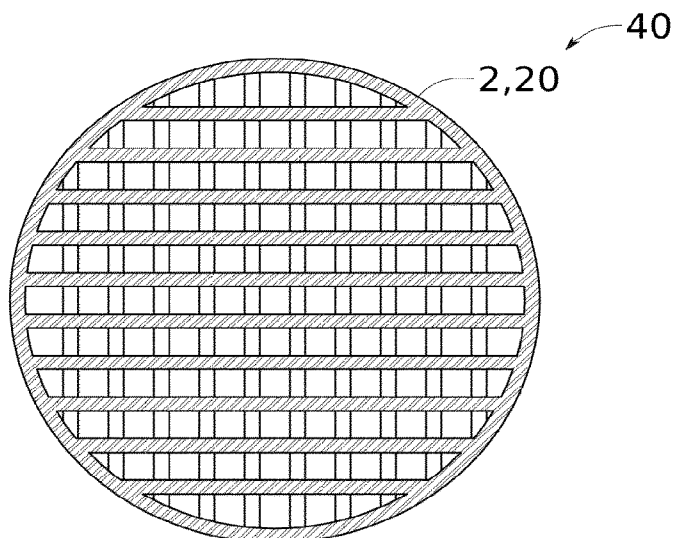


FIG. 7

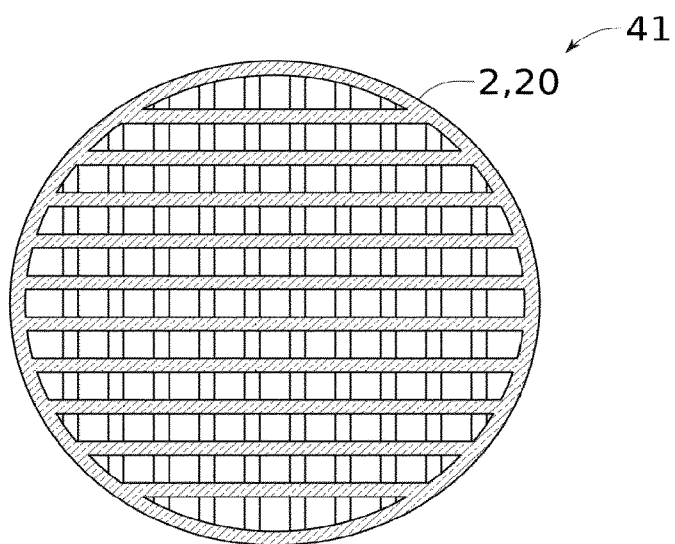


FIG. 8

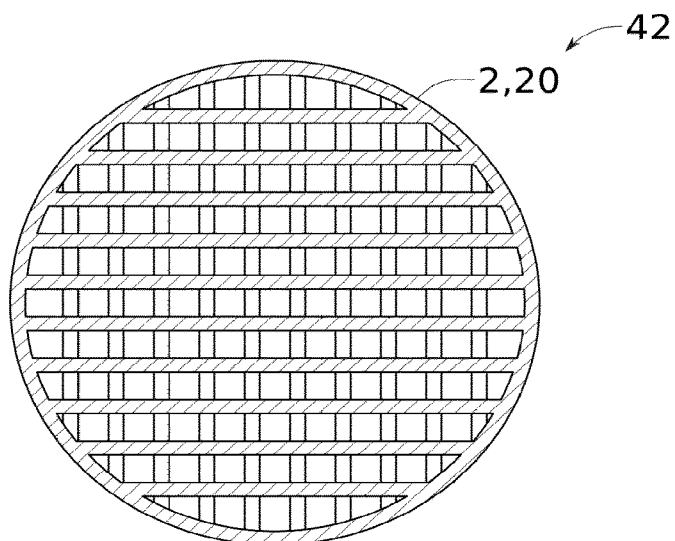


FIG. 9

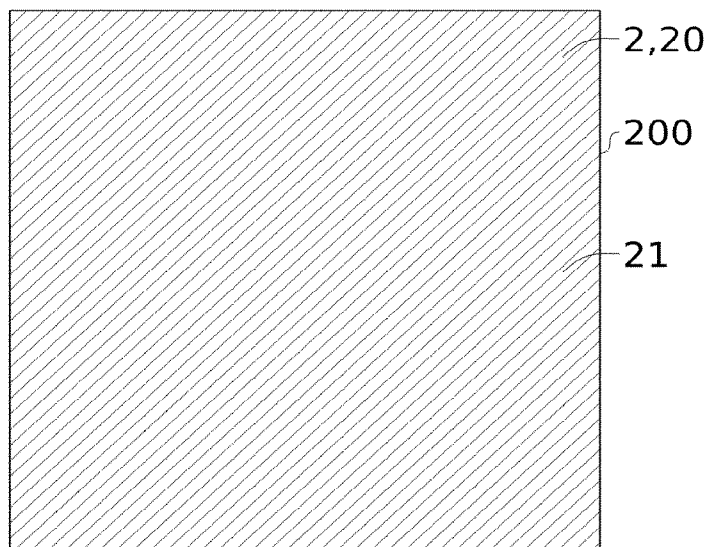


FIG. 10

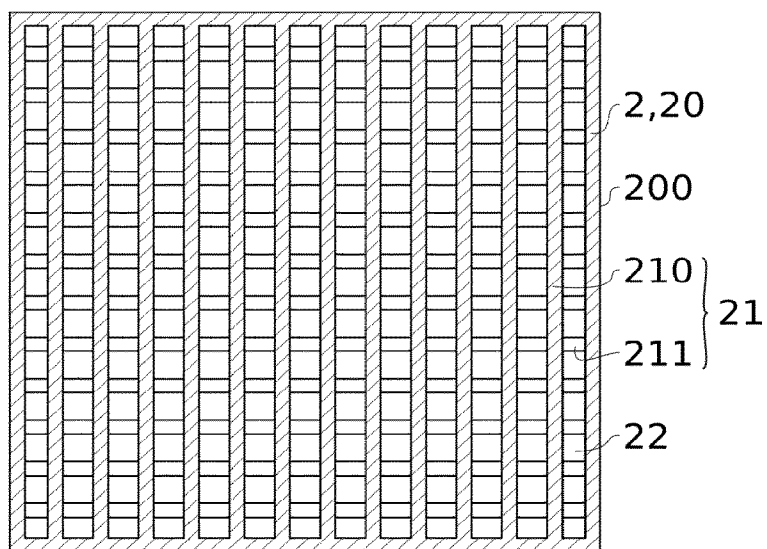


FIG. 11

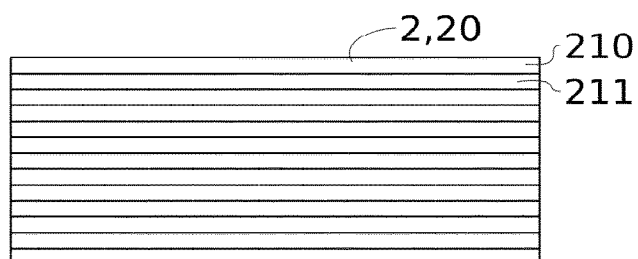


FIG. 12

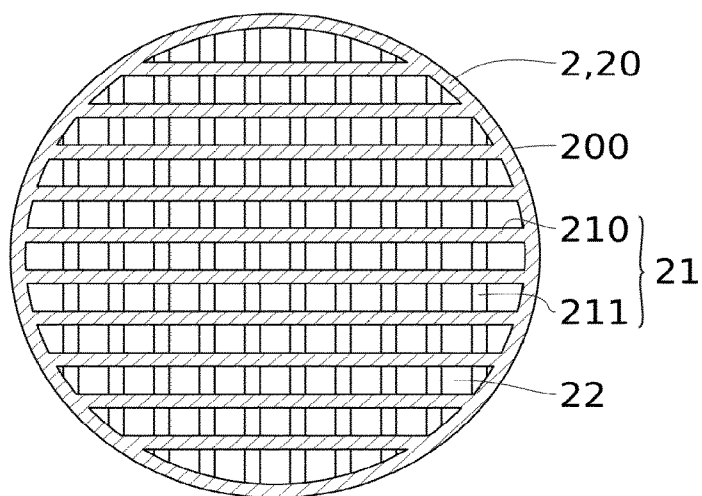


FIG. 13

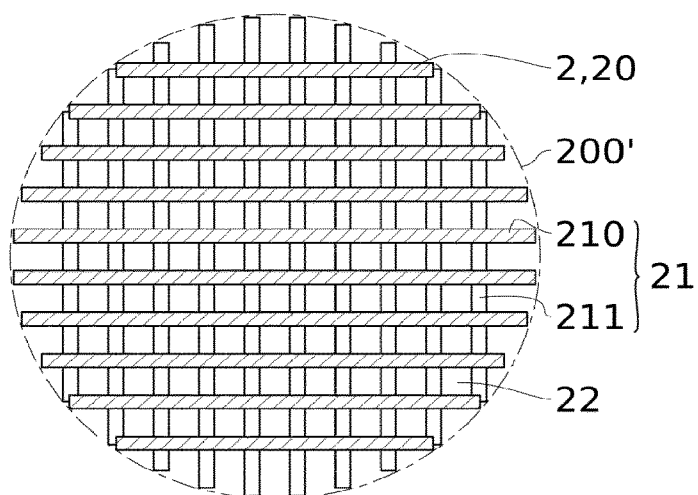


FIG. 14

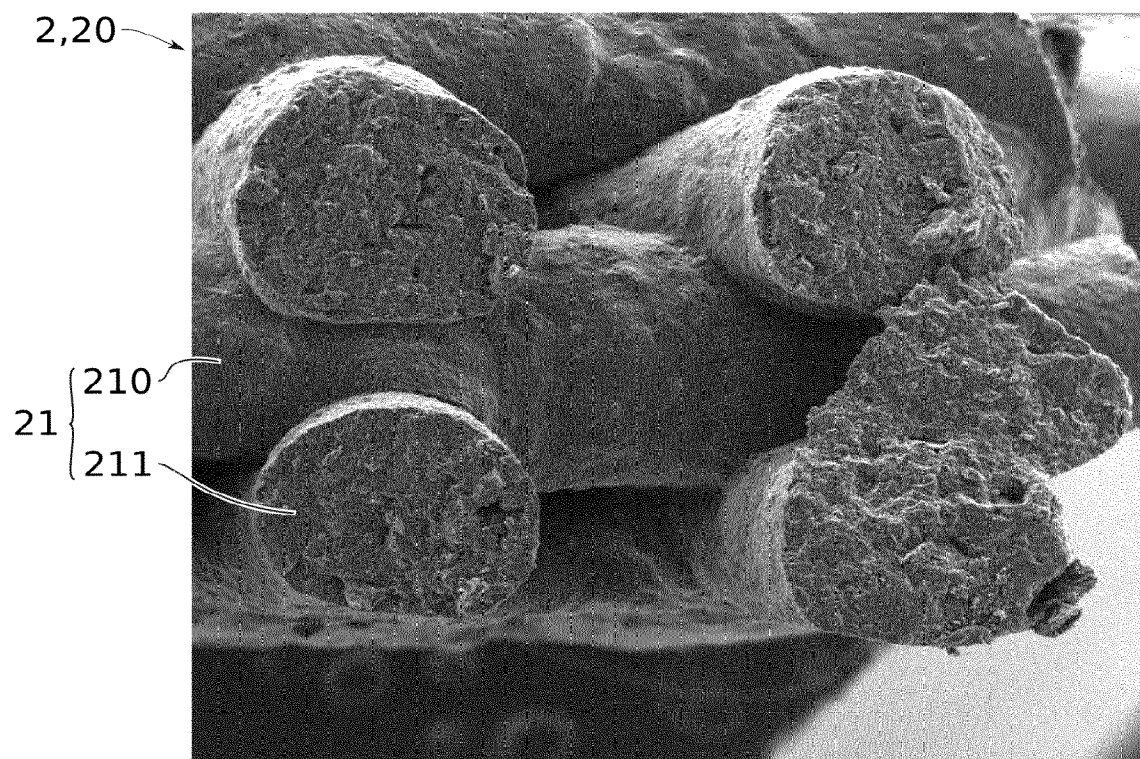


FIG. 15

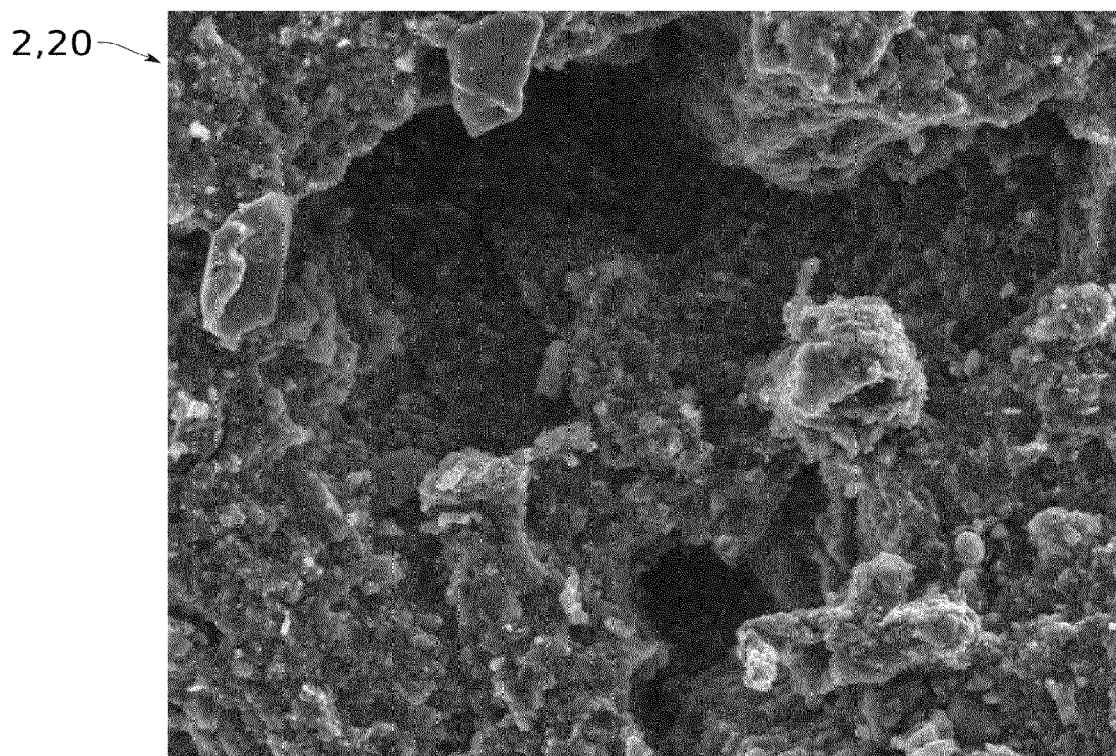
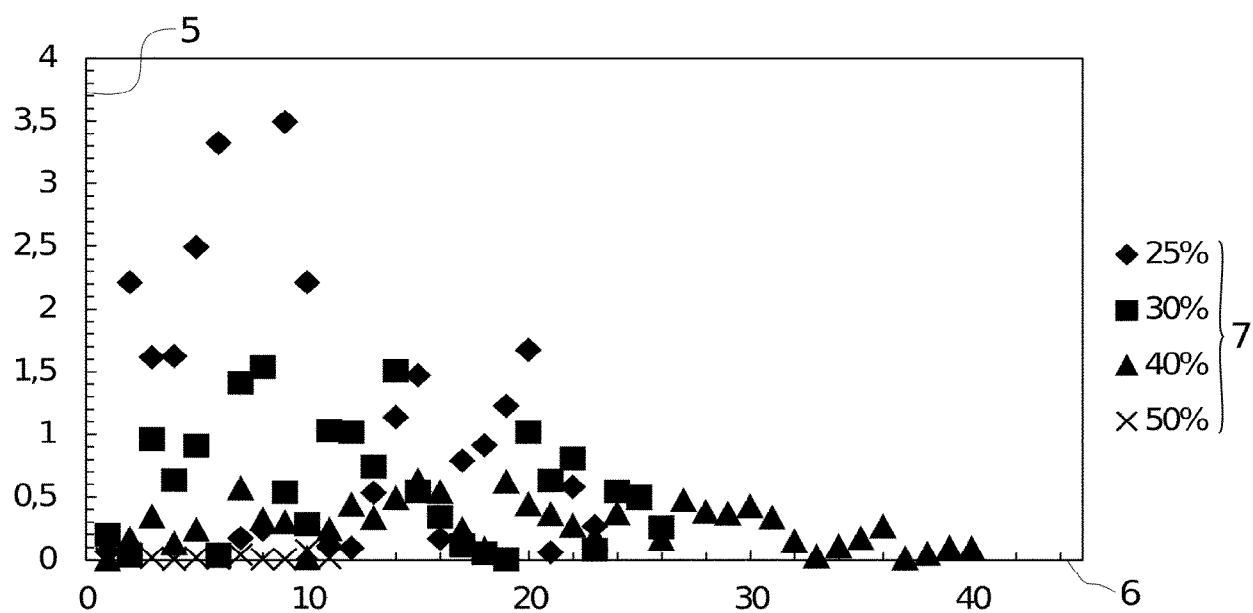


FIG. 16



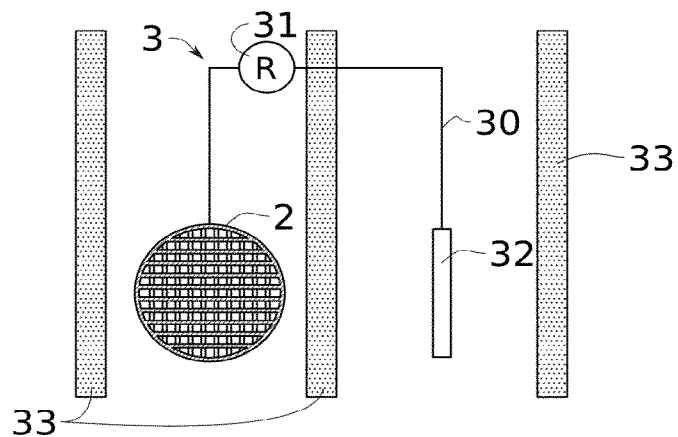


FIG. 19A

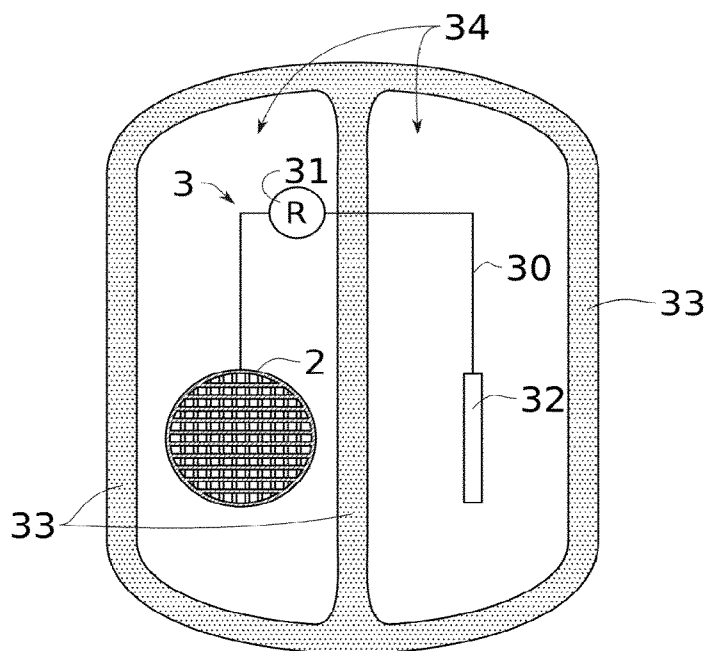


FIG. 19B

