

**Projet de thèse Chimie – Physique : Méthodes photoniques avancées pour l'étude *operando* de la catalyse électro-enzymatique aux électrodes des biopiles H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>**

**Laboratoire de Bioénergétique et Ingénierie des Protéines – Institut Fresnel (Marseille, France)**

Les possibilités exceptionnelles des enzymes rédox en font des catalyseurs de choix en remplacement du platine dans les piles à combustible basse température, et la recherche des 15 dernières années a vu les performances des dispositifs bio-électrochimiques augmenter considérablement. Ainsi, les densités de puissance délivrées par les piles enzymatiques H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> ont été multipliées de trois ordres de grandeur en une dizaine d'années, et l'efficacité massique des catalyseurs a été évaluée à 1 A/mg d'enzyme, une valeur très compétitive. Malheureusement, les performances actuelles en termes de stabilité demeurent bien inférieures à celles attendues, et la crédibilité de l'utilisation des enzymes rédox comme biocatalyseurs efficaces à des échelles industrielles en est largement affectée. Ce problème peut s'expliquer par une modification probable, et prédite par la modélisation, de l'environnement local des enzymes immobilisées à l'interface électrochimique lors de la catalyse. **Il apparait donc essentiel d'obtenir une information à haute résolution spatio-temporelle sur les processus électrochimiques mis en jeux dans les électrodes enzymatiques. Ce projet de thèse, à l'interface entre la chimie et la physique, a pour objectif d'établir un système expérimental associant mesures électrochimiques et microscopie optique avancée.** Il se déroulera entre deux laboratoires marseillais : le laboratoire de Bioénergétique et Ingénierie des Protéines (BIP) et l'institut Fresnel. Le BIP est internationalement reconnu pour son expertise dans l'électrochimie des enzymes rédox. Par ailleurs, il développe des méthodes de caractérisation de surface permettant des mesures *operando* pendant les expériences d'électrochimie : résonance plasmonique de surface, microbalance à quartz, microscopie de fluorescence conventionnelle... L'Institut Fresnel met au point des techniques de microscopie adaptative et super-résolue. En microscopie adaptative, il a proposé le concept de scan intelligent de l'échantillon pour accélérer le processus d'acquisition en microscopie par une optimisation algorithmique du chemin de balayage. En microscopie super-résolue, il utilise l'illumination structurée pour accéder à une information sur l'échantillon au-delà de la résolution optique, et s'intéresse au développement des stratégies d'imagerie 3D rapides. Le doctorant mettra en place le couplage *operando* entre l'électrochimie et ces techniques optiques de pointe. Les réactions enzymatiques étudiées seront la réduction de O<sub>2</sub> et l'oxydation de H<sub>2</sub>, catalysées respectivement par des oxydases multi-cuivres et des hydrogénases, qui sont les réactions d'intérêt pour les biopiles enzymatiques à combustible. Le projet vise une amélioration considérable de la résolution spatio-temporelle de l'imagerie électrochimique. L'augmentation de la résolution temporelle permettra l'étude des régimes transitoires jusqu'ici inaccessibles ; et les détails sub-micrométriques comme les pores individuels des électrodes poreuses, et les enzymes individuelles, pourront être observés.

**Le candidat ou la candidate sera titulaire d'un diplôme d'ingénieur ou de Master en chimie, en génie chimique ou en physique.** Il/elle témoignera un intérêt majeur pour la chimie physique, et/ou l'optique et/ou l'imagerie. Il/elle aura obtenu d'excellentes notes à ses diplômes de licence et de Master (ou équivalent). Il/elle sera motivé, travailleur, volontaire et capable de travailler en équipe. Une formation/expérience en électrochimie ou en microscopie serait un plus. Le projet a été sélectionné par le Collège Doctoral d'Aix-Marseille Université, et pour obtenir la bourse de thèse le candidat devra soutenir une évaluation compétitive devant un panel d'experts.

**Contacts :** Elisabeth Lojou ([lojou@imm.cnrs.fr](mailto:lojou@imm.cnrs.fr)) et Anne de Poulpiquet ([adepoulpiquet@imm.cnrs.fr](mailto:adepoulpiquet@imm.cnrs.fr)) au BIP ; Loïc Le Goff ([loic.le-goff@univ-amu.fr](mailto:loic.le-goff@univ-amu.fr)) à l'Institut Fresnel

**PhD proposal Chemistry - Physics: Advanced photonic methods for the *operando* studies of electro-enzymatic catalysis at the electrodes of H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> bio-fuel cells**

**Laboratory of Bioenergetics and Protein Engineering – Fresnel Institute (Marseille, France)**

Due to their amazing properties, redox enzymes are catalysts of choice to replace platinum in low-temperature fuel cells, and performances of bio-electrochemical devices have increased considerably in the last 15 years. For example, the power densities delivered by H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> enzymatic bio-fuel cells have been multiplied by three orders of magnitude in about ten years, and the mass efficiency of the catalysts has been evaluated at 1 A/mg of enzyme, a very competitive value. Unfortunately, current performances in terms of stability remain much lower than expected, and the credibility of the use of redox enzymes as effective biocatalysts on industrial scales is largely affected. This problem can be explained by a probable modification of the local environment of the enzymes immobilized at the electrochemical interface during catalysis, which is predicted by modeling. **Therefore, it appears essential to obtain information with high spatio-temporal resolution on the electrochemical processes involved in the enzymatic electrodes. This thesis project, at the interface between chemistry and physics, aims to establish an experimental system combining electrochemical measurements and advanced optical microscopy.** It will take place between two Marseille laboratories: the Bioenergetics and Protein Engineering laboratory (BIP) and the Fresnel Institute. The BIP is internationally recognized for its expertise in the electrochemistry of redox enzymes. Furthermore, researchers at BIP develop surface characterization methods allowing *operando* measurements during electrochemistry experiments: surface plasmon resonance, quartz microbalance, conventional fluorescence microscopy, etc... The Fresnel Institute develops adaptative microscopy techniques and super-resolution microscopy. In adaptative microscopy, researchers at Fresnel Institute proposed the concept of smart scanning of the sample to accelerate the microscopy acquisition process through algorithmic optimization of the scanning path. In super-resolution microscopy, they use structured illumination to access information on the sample beyond optical resolution, and they are interested in the development of rapid 3D imaging strategies. The PhD student will set up the *operando* coupling between electrochemistry and these cutting-edge optical techniques. The studied enzymatic reactions will be the reduction of O<sub>2</sub> and the oxidation of H<sub>2</sub>, catalyzed respectively by multi-copper oxidases and hydrogenases, which are the reactions of interest for enzymatic biofuel cells. The project aims to significantly improve the spatio-temporal resolution of electrochemical imaging. The increase in temporal resolution will allow the study of hitherto inaccessible transient regimes; and sub-micrometric details such as individual pores of porous electrodes, and individual enzymes, will be observed.

**The candidate will hold an engineering degree or a Master's degree in chemistry, chemical engineering or physics.** He/she will show a major interest in physical chemistry, and/or optics and/or imaging. He/she will have obtained excellent grades in his/her bachelor's and master's degrees (or equivalent). He/she will be motivated, hardworking, voluntary, and able to work in a team. Training/experience in electrochemistry or microscopy would be a plus. The project was selected by the Doctoral College of Aix-Marseille University, and to obtain the thesis grant the candidate will have to undergo a competitive evaluation in front of a panel of experts.

**Contacts :** Elisabeth Lojou ([lojou@imm.cnrs.fr](mailto:lojou@imm.cnrs.fr)) et Anne de Poulpiquet ([adepoulpiquet@imm.cnrs.fr](mailto:adepoulpiquet@imm.cnrs.fr)) at the BIP ; Loïc Le Goff ([loic.le-goff@univ-amu.fr](mailto:loic.le-goff@univ-amu.fr)) at the Fresnel Institute