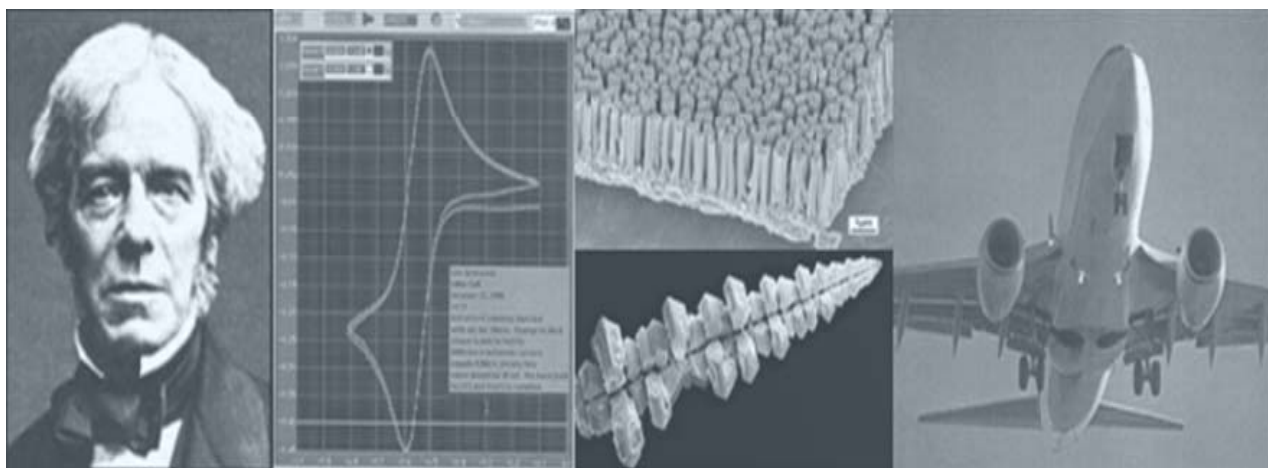


Journée Toulousaine d'Électrochimie



«*Electrochimie et applications*»
17 juillet 2008

<http://jte.name>



Thèmes

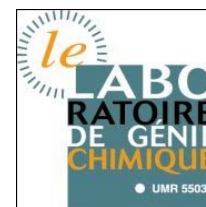
Analyse, énergie, environnement, matériaux, corrosion, traitement de surface, électrosynthèse, bio-électrochimie, électrochimie des milieux extrêmes, mécanismes réactionnels, applications dans les micro/nano sciences et dans le spatial...

**LIEU : Amphithéâtre CONCORDE, Bâtiment U4, Université Paul Sabatier,
118, route de Narbonne, 31 062 TOULOUSE CEDEX**

Manifestation soutenue par :



Université
de Toulouse



**Lieu du déroulement de la manifestation :
Amphithéâtre CONCORDE, Bâtiment U4,
Université Paul Sabatier.**

Membres du comité d'organisation

Théodore TZEDAKIS (Coordinateur)

Laurent ARURAUULT, Bénédicte de BONNEVAL, Pierre CHAMELOT,
Paul-Louis FABRE, Pierre GROS, David GUILLOUSSET, Laurent
MASSOT, Alix SAQUET, André SAVALL, Karine GRÖENEN-
SERRANO, Patrice SIMON, Pierre SUTRA, Marc VERELST.

Mots des organisateurs

Cette manifestation, dédiée à l'électrochimie et ses applications, est organisée bi-annuellement en hommage à Dominique De Montauzon (1942-2001), Ingénieur de Recherche CNRS, fondateur et animateur du Club des Electrochimistes Toulousains.

Son objectif principal consiste à rassembler les chercheurs dont l'outil de travail quotidien ou quasi-quotidien est le potentiostat, et à faire une photographie de la majorité des recherches et activités conduites dans le tissu universitaire régional Toulousain, en relation avec l'électrochimie.

Une conférence académique, centrée sur les piles à combustible, et une conférence industrielle faisant le panorama des traitements de surface, apportent un éclairage sur des problèmes sociétaux importants et placent cette journée au cœur des thématiques d'actualité.

Diverses présentations orales et par posters, concernant plusieurs secteurs dans lesquels l'électrochimie joue un rôle déterminant, sont prévues au cours de cette journée ; il s'agit en particulier des études:

- analytiques, énergétiques et environnementales,
- sur les matériaux, la corrosion et le traitement de surface,
- de mécanismes réactionnels et de l'électrosynthèse,

Une intervention exceptionnelle intitulée 'Art et électrochimie' met en exergue le rôle majeur de l'électrochimie dans ce domaine en croissante évolution.

Le point sur la technologie (traitement des signaux et analyse des résultats), fera l'objet d'une conférence 'instrumentale' présentée par un spécialiste de la profession.

Cette journée devrait par ailleurs, favoriser les rencontres entre scientifiques de disciplines et origines diverses, mais aussi de catalyser des échanges et de favoriser les coopérations entre le monde académique et ses partenaires du secteur industriel

Le comité d'organisation

Laurent ARURAUULT, Bénédicte de BONNEVAL, Pierre CHAMELOT, Paul-Louis FABRE, Pierre GROS, David GUILLOUSSET, Laurent MASSOT, Alix SAQUET, André SAVALL, Karine GRÖENEN-SERRANO, Patrice SIMON, Pierre SUTRA, Marc VERELST.

Pour le comité d'organisation

Théo Tzedakis

Laboratoire de Génie Chimique

Programme

8h00-8h30 *Accueil des participants, café*

8h30-8h40 *Introduction*

8h40-9h25 *Conférence académique*

«**LES PILES À COMBUSTIBLE – ÉTAT DE L'ART, ATTENTES ET POSSIBILITÉS**».

M. CHATENET, Laboratoire d'Électrochimie et de Physico-chimie des Matériaux UMR 5631 CNRS/INPG/UJF

Communications Orales

Section 1 : ÉNERGIE ; 3 Communications orales

9h25-9h45 1-1 : **CARACTERISATION ELECTROCHIMIQUE DES NANO-COMPOSITES CNT-SnO₂ UTILISES COMME ELECTRODES NEGATIVES POUR BATTERIES Li-ION.** CHAKIR M., SIMON P., PLEE D..

9h45-10h05 1-2 : **EVALUATION DE DECHETS AGRO-INDUSTRIELS COMME COMBUSTIBLES EN PILE MICROBIENNE.** CERCADO B., DELIA ML., BERGEL A..

10h05-10h25 1-3 : **CAPACITÉS DE CARBONES NANOPOREUX : LIMITES DE LA THÉORIE DE LA DOUBLE COUCHE ÉLECTROCHIMIQUE.** LARGEOT C., LIN R., CHMIOLA J., TABERNA P.L., GOGOTSI Y., SIMON P..

10h25-10h45 *Pause café et posters*

Section 2 : BIO-ELECTROCHIMIE POUR LA DÉTECTION, LA CARACTÉRISATION ET LA SYNTHÈSE ;

4 Communications orales

10h45-11h05 2-1 : **ETUDE POTENTIOMETRIQUE DES INTERACTIONS DU CUIVRE(II) AVEC DES DERIVES D'ANTI-INFLAMMATOIRES NON STEROIDIENS (AINS) DANS LES CONDITIONS PHYSIOLOGIQUES. COMPARAISON DE LEUR ACTIVITE POTENTIELLE EN TANT QUE LIGANDS INACTIVATEURS DE RADICAUX LIBRES (LIO).** BRUMAS V., FIALLO M..

11h05-11h25 2-2 : **ETUDE DE LA RÉDUCTION DE LA FLAVINE ADÉNINE DINUCLÉOTIDE SUR UNE ÉLECTRODE D'OR : APPLICATION À LA RÉGÉNÉRATION DU COFACTEUR NADH.** ROCHE J., SERRANO K., REYNES O., TZÉDAKIS T..

11h25-11h45 2-3 : **ELABORATION D'UN BIOCAPTEUR CELLULAIRE IMPÉDANCEMÉTRIQUE POUR L'ÉTUDE DE CHANGEMENTS PHYSIOLOGIQUES AFFECTANT LA CELLULE PARASITÉE.** RIBAUT C., REYBIER K., LAUNAY J., VALENTIN A., REYNES O., FABRE P.-L., NEPVEU F..

11h45-12h05 2-4 : **DETECTION ELECTROCHIMIQUE DE L'INTERACTION ENTRE MOLECULES HYDROSOLUBLES ET MONOCOUCHE CONDENSEES DE LIPIDES : ADSORPTION ou INSERTION.** LECOMPTE M.F..

12h05 – 13h30 *Buffet et Posters*

13h30- 14h15 *Conférence Industrielle*

«**PANORAMA DES TRAITEMENTS DE SURFACE POUR LE SECTEUR AÉRONAUTIQUE**».

P. BARES, Mecaprotec

Section 3 : Corrosion - Traitement des surfaces ; 4 Communications orales

14h15- 14h35 3-1 : **INFLUENCES DE L'ETAPE D'ANODISATION SUR LES PROPRIETES THERMO-MECANIQUES DE REVETEMENTS ANODIQUES NOIRS POUR APPLICATIONS SPATIALES.** GOUEFFON Y., MABRU C., ARURAUULT L..

14h35- 14h55 3-2 : **EFFET DE GEOBACTER SULFURREDUCENS SUR LA CORROSION ANAÉROBIE DE L'ACIER.** MEHANNA M., BASSEGUY R., DELIA ML., BERGEL A..

14h55- 15h15 3-3 : **CARACTÉRISATION PAR MEB FEG ET SIE DES ANODISATIONS SULFURIQUE DILUÉ ET SULFO TARTRIQUE DÉVELOPPÉES SUR L'ALLIAGE D'ALUMINIUM 2024.** BOISIER G., PEBERE N., DRUEZ C., VILLATTE M., SUEL S..

15h15- 15h35 3-4 : **VISUALISATION DE LA CORROSION AU NIVEAU DES SOUDURES PAR ANALYSE ÉLECTROCHIMIQUE LOCALE (SVET).** IKEN H., GUENBOUR A., BASSEGUY R..

15h35 – 16h00 *Pause Jus de fruits et posters*

16h00-16h15 *Conférence Artistique*

«**ART ET ELECTROCHIMIE**». ARURAUULT L. Cirimat

16h15-16h35 *Conférence Instrumentale*

«**MESURES ÉLECTROCHIMIQUES – TECHNOLOGIES ET APPAREILLAGES ASSOCIÉS**».

BONIN H., Bio-Logic SAS

16h35 **Conclusions**

Section : Posters ; 6 Communications (CP-..)

CP 1 : STUDY OF THE MICRO-ARC OXIDATION (MAO) PROCESS FOR THE ELABORATION OF LOW ABSORBANCE CERAMIC COATINGS.

KIGHELMAN J., ARURAUULT L., TEYSSÉDRE G., BOUDOU L., COMBES P., TSCHIEMBER J..

CP 2 : NANOSTRUCTURATION DE FILMS ANODIQUES POREUX SUR SUBSTRAT D'ALUMINIUM

FONTORBES S., LE COZ F., PEIGNEY A., ARURAUULT L.

CP 3 : SYNTHÈSE ÉLECTROCHIMIQUE DE L'ACÉTATE DE Co^{III}

*ROCHE J., LAFAGE B., LOZAR J.**

CP 4 : FABRICATION D'ÉLECTRODES TOURNANTES EN NANOTUBES DE CARBONE CONSOLIDÉS PAR FRITTAGE FLASH- APPLICATION À L' OXYDATION ÉLECTROCHIMIQUE DU Co^{II} ET DU p-MÉTHOXYTOLUÈNE EN MILIEU ORGANIQUE

LAFAGE B., PEIGNEY A., PUIG J., LOZAR J., FLAHAUT E..

CP 5 : SULFONATED POLY(ETHER ETHER KETONE) AS A PROMISING MATERIAL FOR ELECTROCHEMICAL SENSORS DEVELOPMENT

ALONSO A., RUIZ P., GÓNZALEZ-BELLAVISTA A., FÁBREGAS E., MURAVIEV D.N., MUÑOZ M., MACANÁS J.

CP 6 : DÉTERMINATION DU GAP ÉLECTROCHIMIQUE DE COMPLEXES NEUTRES DU NICKEL À L'ÉTAT SOLIDE : APPLICATION PHOTOVOLTAÏQUE

SOURNIA-SAQUET A., THAN BUI T., GARREAU – DE BONNEVAL B., CHANE-CHING K. ET MOREAU A..

Conférence *Académique*

Les piles à combustible – état de l’art, attentes et possibilités
Marian CHATENET,
Laboratoire d’Électrochimie et de Physico-chimie des Matériaux
UMR 5631 CNRS/INPG/UJF – BP 75, 38402 St Martin d’Hères Cedex :
Marian.Chatenet@lepmi.inpg.fr

Résumé

La pile à combustible (PAC) est une technologie très ancienne (environ 200 ans). Générateur électrochimique ouvert, la PAC conduit théoriquement à (i) de grandes densités énergétiques et (ii) de faibles émissions polluantes, ce qui dans le contexte actuel est évidemment un atout indéniable. La PAC peut se décliner en divers type de systèmes, qui se différencient par la nature de leurs matériaux d’électrode et d’électrolyte, ainsi que par leur température de fonctionnement. Les différents systèmes seront présentés, ainsi que leurs potentialités.

Le cas particulier des dispositifs nomades sera abordé plus dans le détail, avec notamment les PAC basses températures. Les PAC à membrane échangeuse de proton, les plus étudiées à l’heure actuelle sont cependant limitées par leur coût rédhibitoire, leur durabilité insuffisante¹⁻⁴ et le fait que leurs performances sont conditionnées à une alimentation par un combustible très pur (H₂ de qualité électrolytique) dont la production et le stockage sont difficiles. Dans ce contexte, les PAC alcalines, moins onéreuses par les matériaux utilisés⁵⁻⁷ et compatibles avec l’utilisation de combustibles différents du dihydrogène gazeux^{8,9} sont une solution à ne pas écarter.

Références

- [1] M. Chatenet, E. Guilminot, C. Iojoiu, J.-Y. Sanchez, E. Rossinot, F. Maillard, ECS Trans., 11 (2007) 1203.
- [2] E. Guilminot, A. Corcella, F. Charlot, F. Maillard, M. Chatenet, J. Electrochem. Soc., 154 (2007) B96.
- [3] E. Guilminot, A. Corcella, M. Chatenet, F. Maillard, F. Charlot, G. Berthome, C. Iojoiu, J. Y. Sanchez, E. Rossinot, E. Claude, J. Electrochem. Soc., 154 (2007) B1106.
- [4] C. Iojoiu, E. Guilminot, F. Maillard, M. Chatenet, J. Y. Sanchez, E. Claude, E. Rossinot, J. Electrochem. Soc., 154 (2007) B1115.
- [5] M. Chatenet, L. Genies-Bultel, M. Aurousseau, R. Durand, F. Andolfatto, J. Appl. Electrochem., 32 (2002) 1131.
- [6] I. Roche, E. Chainet, M. Chatenet, J. Vondrák, J. Phys. Chem. C, 111 (2007) 1434.
- [7] I. Roche, E. Chainet, M. Chatenet, J. Vondrák, J. Appl. Electrochem., under press (2008)
<http://dx.doi.org/10.1007/s10800>.
- [8] M. Chatenet, F. Micoud, I. Roche, E. Chainet, Electrochim. Acta, 51 (2006) 5459.
- [9] M. Chatenet, F. Micoud, I. Roche, E. Chainet, J. Vondrak, Electrochim. Acta, 51 (2006) 5452.

Communications Orales

Section 1 : ÉNERGIE

CARACTERISATION ELECTROCHIMIQUE DES NANO-COMPOSITES CNT-SnO₂ UTILISES COMME ELECTRODES NEGATIVES POUR BATTERIES Li-ION

CHAKIR M.^{1*}, SIMON. P.¹, PLEE D.²

¹Université Paul Sabatier, CIRIMAT-LCMIE, UMR CNRS 5085, 118 Route de Narbonne, 31062
Toulouse Cedex, France

²ARKEMA, GRL, RN 117, 64170 Lacq, France

*E-mail: chakir@chimie.ups-tlse.fr

Résumé

L'accroissement des produits électroniques portables a participé à l'expansion croissante du marché des batteries lithium-ion. Les recherches sont menées sur tous les composants de la batterie que ce soit l'électrode positive, négative ou l'électrolyte. En ce qui concerne les matériaux d'électrodes, les travaux ont longtemps été concentrés sur l'électrode positive, mais les recherches actuelles montrent une certaine stagnation et une proximité au niveau des performances des matériaux étudiés. Cela explique l'intérêt croissant pour l'étude des matériaux d'électrode négative, qui peuvent être à l'origine d'une amélioration notable des performances des batteries lithium-ion.

En effet, dans les batteries commerciales, le matériau le plus utilisé comme électrode négative (anode) est le carbone graphite. La capacité réversible d'une telle anode est de 372 mAh/g. Pour tenter d'améliorer cette valeur, différentes recherches sont menées actuellement sur divers matériaux tels que le carbone non graphitique (ex. nanotubes de carbone (CNT)) et des métaux pouvant former des alliages avec le lithium (Silicium, Antimoine, Etain, ...). Quelques oxydes métalliques peuvent également être utilisés comme électrode négative pour batteries Li-ion (SiO₂, SnO, SnO₂,...). Ces matériaux présentent une capacité largement supérieure à celle du carbone graphite, mais leur durée de vie est très limitée à cause du changement de volume au cours du cyclage. Pour pallier ce problème, plusieurs propositions ont été faites - notamment l'utilisation de particules de taille nanométriques ou de matériaux composites. Dans ce contexte, on s'intéresse à la préparation et à l'étude électrochimique des nanocomposites CNT-SnO₂. Ces matériaux, synthétisés à basses températures, ont fait l'objet d'études électrochimiques en tant qu'électrode négative pour batteries Li-ion. Les résultats obtenus sont encourageants. La capacité réversible des cellules SnO₂-CNT//Li (~ 700 mAh/g) est largement supérieure à celle du carbone graphite, et elle demeure constante sur plus de 60 cycles.

EVALUATION DE DECHETS AGRO-INDUSTRIELS COMME COMBUSTIBLES EN PILE MICROBIENNE

CERCADO B., DELIA ML., BERGEL A.*

Laboratoire de Génie Chimique UMR 5503 CNRS, 5, Rue Paulin Talabot, 31106 Toulouse

*E-mail: Alain.Bergel@ensiacet.fr

Resumé

Les piles à combustible microbiennes permettent de produire de l'électricité par oxydation de composés organiques par les micro-organismes adhérents à l'anode ou par le transfert d'électrons via des médiateurs [1].

Le concept était connu depuis plusieurs décades, mais en utilisant comme combustible des molécules définies de bas poids moléculaire, tel que des sucres et des acides organiques [2]. Plus tard ont été utilisés des déchets plus complexes tels que des eaux résiduelles urbaines et industrielles, et des déchets agricoles solides [3], cela donne un double intérêt à la pile à combustible microbienne: génération d'énergie et diminution simultanée de la pollution organique.

L'étude comporte l'évaluation de trois déchets liquides, lixiviats de pommes, lies de vin et des déchets d'une chaîne de transformation d'une industrie laitière comme combustible pour la pile microbienne.

Deux dispositifs expérimentaux ont été utilisés: une cellule électrochimique à trois électrodes et une pile à deux chambres séparées par une membrane d'échange des protons. L'électrode de travail ou anode était en feutre de graphite et la contre-électrode ou cathode en maille de Pt. Les performances ont été évaluées par chronoampérométrie et voltammétrie cyclique pour les essais réalisés en cellule, et par la mesure du potentiel pour la pile.

Les tests en cellule électrochimique ont permis de tester les différents substrats et ont prouvé la présence des micro-organismes électroactifs dans ces milieux. La Figure 1 représente les densités de courant obtenues. Toutefois, les courants enregistrés étaient peu élevés. Aussi lors des essais en pile, un inoculum constitué de boues de station d'épuration a été ajouté au milieu afin d'améliorer les performances de la pile.

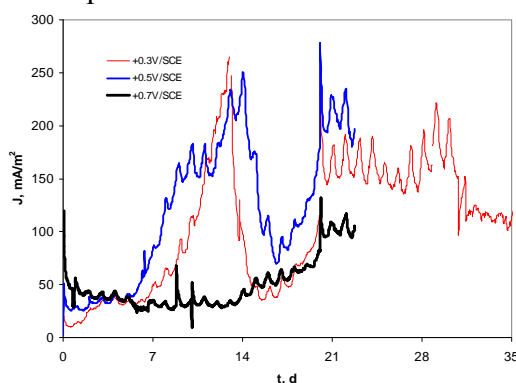


Figure 1: Chronoampérométrie obtenue à partir de résidus de laiterie sous différentes polarisations.

- [1] K. Rabaey, J. Rodriguez, L. Blackall, J. Keller, P. Gross, D. Batstone, W. Verstraete, KH. Neelson. The ISME Journal, 1(2007)9.
- [2] B. Min and B. Logan, Environ. Sci. Technol., 38(2004)5809.
- [3] Y. Zuo, P. Maness and B. Logan, Energy & Fuels, 20(2006)1716.

CAPACITÉS DE CARBONES NANOPOREUX : LIMITES DE LA THÉORIE DE LA DOUBLE COUCHE ÉLECTROCHIMIQUE.

LARGEOT C.¹, LIN R.¹, CHMIOLA J.², TABERNA P.L.¹, GOGOTSI Y.², SIMON P.^{1*}

¹Institut Carnot CIRIMAT, Bat 2R1, 116 route de Narbonne, 31062 Toulouse Cedex 9

²Department of Materials Science and Engineering and A. J. Drexel Nanotechnology Institute, Drexel University, Philadelphia, Pennsylvania 19104

*E-mail: simon@chimie.ups-tlse.fr

Les supercondensateurs sont des systèmes de stockage de l'énergie qui se situent en termes d'énergie et de puissance entre les condensateurs diélectriques et les batteries.[1] Les performances de ces supercondensateurs sont données par les équations suivantes :

$$E_{max} (Wh/kg) = C*V_0^2/(2m) \text{ et } P_{max} (W/kg) = V_0^2/(4*ESR*m)$$

avec C la capacité du supercondensateur (en F), V₀ la tension de cellule (en V), ESR la résistance série équivalente (Ω.cm²) et m la masse totale du supercondensateur (en kg).

Les supercondensateurs carbone/carbone sont des supercondensateurs capacitifs dont le principe de fonctionnement est l'adsorption réversible des ions à la surface des électrodes composées de matière active carbonée (charbons actifs, nanotubes de carbone, xérogel/aérogel de carbone...) [1,2].

L'objectif de ces travaux est d'étudier l'adéquation de la taille des pores à la taille des ions de l'électrolyte afin d'augmenter la capacité et donc l'énergie des supercondensateurs. Beaucoup d'auteurs ont étudié l'effet de la taille des pores sur la capacité [3]. En s'appuyant sur la théorie de la double couche développée par Helmholtz, Gouy, Chapman et Stern, il était généralement admis que les micropores étaient trop petits pour permettre l'adsorption des ions solvatés et que la taille optimale des pores était située dans le domaine mésoporeux [4]. Cependant, Chmiola et al ont récemment montré que des carbones dérivés de carbure de titane (TiC-CDC) possédaient des capacités environ 40% plus élevée en milieu acétonitrile que des charbons actifs classiques [5]. Or les TiC-CDC ont une taille de pore monodisperse et située dans le domaine microporeux : selon leur température de synthèse, la taille des pores est comprise entre 0,64 nm et 1,1 nm. Afin de comprendre pourquoi ces carbones, dont la taille de pore est située dans le domaine microporeux, possèdent une si grande capacité, nous avons effectué des mesures avec des montages à 3 électrodes afin de discriminer les contributions de chaque électrode. Nous avons montré en acétonitrile que la taille optimale des pores, pour obtenir une capacité maximale, était une taille plus petite que la taille des ions solvatés [6]. Afin de compléter ces observations et d'en comprendre les phénomènes, nous avons également étudié ces TiC-CDC dans l'EMI-TFSI qui est un liquide ionique, ne contenant donc aucun solvant. Cela a permis de mettre en évidence que la taille idéale des pores pour obtenir une capacité maximale est la taille des ions désolvatés [7].

Nous avons montré que, contrairement à ce qui était généralement admis, les micropores participent à la capacité de manière importante et que la taille des pores pour obtenir des capacités maximale devait être adaptée à la taille des ions de l'électrolyte utilisé.

1. A. G. Pandolfo, A. F. Hollenkamp, Journal of Power Sources 157, (2006), 11.
2. A. Burke, Electrochimica Acta 53, (2007), 1083.
3. H. Shi, Electrochimica Acta 41, (1996), 1633.
4. D. Qu, H. Shi, Journal of Power Sources 74, (1998), 99.
5. J. Chmiola et al, Science 313, (2006) 1760.
6. J. Chmiola, C. Largeot, P.-L. Taberna, P. Simon, Y. Gogotsi, Angew. Chem. Int. Ed. 47, (2008), 3392.
7. C. Largeot, et al., J. Am. Chem. Soc. 130, (2008) 2730.

→ Pause Café/Session-Posters .../...

ETUDE POTENTIOMETRIQUE DES INTERACTIONS DU CUIVRE(II) AVEC DES DERIVES D'ANTI-INFLAMMATOIRES NON STEROIDIENS (AINS) DANS LES CONDITIONS PHYSIOLOGIQUES. COMPARAISON DE LEUR ACTIVITE POTENTIELLE EN TANT QUE LIGANDS INACTIVATEURS DE RADICAUX LIBRES (LIO)

V. Brumas¹ et M. Fiallo².

¹Laboratoire d'Etudes et de Recherche en Imagerie Spatiale et Médicale (LERISM) , Université Toulouse III Paul Sabatier.

²avenue George Pompidou, 81104 Castres.

Adresse E-mail : brumas@cict.fr

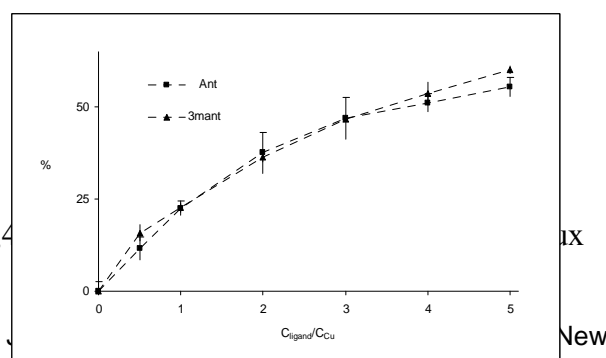
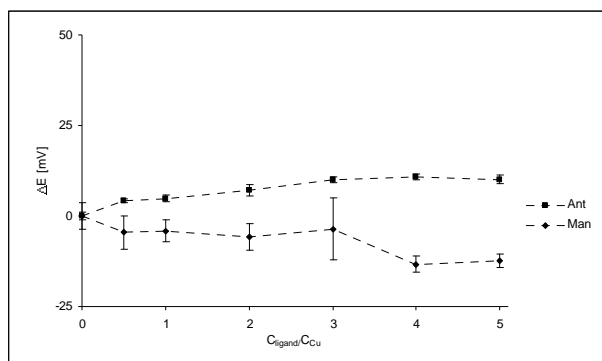
L'intérêt thérapeutique des complexes du cuivre(II) en tant qu'agents anti-inflammatoires a été largement documenté depuis de nombreuses années. Des expériences sur des modèles d'inflammation ont montré que les complexes du cuivre(II) de substances inactives seules deviennent efficaces et qu'en présence d'anti-inflammatoires non stéroïdiens (AINS), leur activité est supérieure à celle de leur « parent » seul [1].

L'action anti-inflammatoire possible de ces complexes de cuivre(II) est corrélable à la notion de ligands inactivateurs d'OH (LIO) développée par G. Berthon [2].

Cette étude compare les résultats sur les interactions du cuivre avec des dérivés de l'acide salicylique [3], anthranilique [4] et benzylaminométhylpyrrolidine dans les conditions physiologiques et inflammatoires.

Différentes techniques expérimentales, incluant la potentiométrie, l'UV-Vis ainsi que la spectroscopie de dichroïsme circulaire sont combinées pour identifier les complexes existant dans les conditions physiologiques. Leur spéciation est ainsi quantifiée en fonction du rapport metal-ligand et du pH du milieu. Leur comportement vis-à-vis de l'inflammation est présenté et discuté.

Etude de la réactivité des complexes de cuivre:



Jersey, 1987, p.243.

[2] G. Berthon, Agents Actions 39 (1993) 10

[3] V. Brumas, H. Miche and M. Fiallo, *J. Inorg. Biochem.*, 101, 567-577 (2007).

[4] B. Halova-Lajoie, V. Brumas, M. Fiallo, and G. Berthon, *J. Inorg. Biochem.* 100 (2006) 362.

**ETUDE DE LA RÉDUCTION DE LA FLAVINE ADÉNINE
DINUCLÉOTIDE SUR UNE ÉLECTRODE D'OR :
APPLICATION À LA RÉGÉNÉRATION DU COFACTEUR NADH**
*Laboratoire de Génie Chimique UMR 5503 CNRS, 118 Route de Narbonne, 31062 Toulouse
Cedex, France*

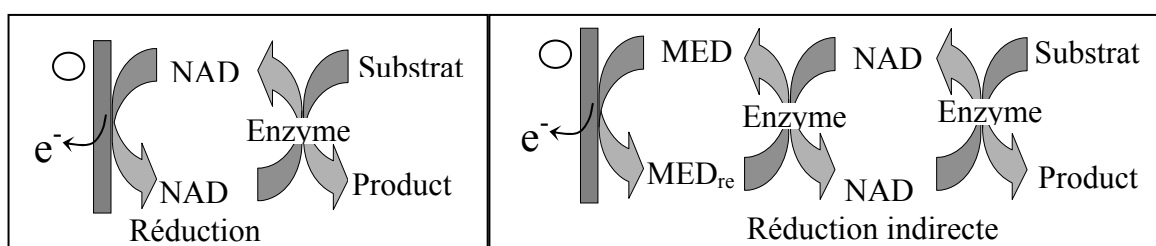
J.Roche, K.Serrano, O.Reynes, T.Tzédakis

*E-mail : roche@chimie.ups-tlse.fr

Laboratoire de Génie Chimique, UMR 5503, 118 route de Narbonne 31062 Toulouse cedex 02

Résumé

Un très grand nombre de médicaments lors de leur synthèse contiennent des molécules chirales. Or généralement seul un énantiomère est actif et l'autre peut-être à l'origine d'effets secondaires plus ou moins graves. L'utilisation de certaines enzymes permet de synthétiser des composés optiquement purs. Cela nécessite l'emploi de cofacteurs comme le nicotinamide adénine dinucléotide (NAD), pour réaliser un cycle catalytique. Le prix élevé de ces enzymes oblige de les utiliser en quantité catalytique et de les régénérer in situ. De nombreuses études ont été réalisées sur la régénération du coenzyme NAD⁺/NADH utilisant différentes techniques : chimiques, enzymatiques, biologiques et électrochimiques. A l'heure actuelle, aucune des techniques n'est utilisée à l'échelle industrielle. L'emploi de la flavine (FAD) dans des conditions expérimentales particulières (en termes de concentration) peut servir de médiateur et donc permettre la régénération électrochimique indirecte du cofacteur pyridinique NADH (cf figure). Ce type de régénération évite des réactions compétitives comme la dimérisation issue de la formation d'intermédiaires radicalaires NAD[•].



La présente étude a pour objet d'étudier le comportement électrochimique en réduction de la Flavine (FAD) dans une cellule traditionnelle utilisant un fil d'or comme électrode de travail. Des paramètres cinétiques, le coefficient de diffusion ainsi que le taux d'adsorption de FAD seront déterminés par voltampérométrie et chronopotentiométrie. Ensuite la réduction est étudiée dans un microréacteur électrochimique en présence de NAD⁺.

Elaboration d'un biocapteur cellulaire impédancemétrique pour l'étude de changements physiologiques affectant la cellule parasitée

RIBAUT C.^{1*}, REYBIER K.¹, LAUNAY J.², VALENTIN A.¹, REYNES O.³, FABRE P.-L.³,
NEPVEU F.¹

¹ Université de Toulouse, Pharmacochimie des substances naturelles et pharmacophores rédox, UMR 152, IRD-UPS, 118 route de Narbonne, Toulouse cedex 9, France.

² Laboratoire d'Analyse et d'Architecture des Systèmes (LAAS) du CNRS, 31077 Toulouse cedex 4, France.

³ Université de Toulouse, Laboratoire de Génie Chimique (LGC), UMR 5503 CNRS-UPS-IMPT, 118 route de Narbonne, 31062 Toulouse cedex, France.

*E-mail: ribaut@cict.fr

Resumé

La leishmaniose est une maladie parasitaire causée par des agents infectieux protozoaires *Leishmania* [1]. Cette maladie est contrôlée par le système immunitaire : lors de l'infection, le parasite réside dans les macrophages et les cellules dendritiques impliqués dans la défense immunitaire. Cette réponse immunitaire se traduit au niveau du macrophage par la production variée de médiateurs inflammatoires, incluant les cytokines, les espèces réactives de l'oxygène (ERO) et de l'azote (ERN) [2].

L'objectif de ce travail est d'élaborer un biocapteur cellulaire impédancemétrique pour la mesure des changements physiologiques et en particulier du stress oxydant affectant le macrophage après infection par *Leishmania Amazonensis*. La spectroscopie d'impédance électrochimique appliquée à des électrodes préalablement modifiées par des couches cellulaires permet en effet d'un point de vue électrique, d'obtenir des renseignements sur les changements morphologiques [3], l'adhésion [4] voire l'effet de molécules (principes actifs, espèces toxiques) sur la cellule [5].

Les mesures de spectroscopie d'impédance ont permis de mettre en évidence des différences significatives entre macrophages sains et infectés par le parasite *Leishmania Amazonensis*. Les modélisations en circuits électriques équivalents des diagrammes de Nyquist, réalisées à l'aide d'un circuit électrique tenant compte de la production d'espèces chimiques au sein de la couche cellulaire, ont révélé la production d'espèces électroactives associée à un important changement morphologique de la cellule hôte. Des analyses de microscopie confocale réalisées en parallèle ont permis de démontrer, *via* l'utilisation de sondes fluorescentes, la production importante d'espèces réactives de l'oxygène et de l'azote dans les macrophages parasités.

[1] T.M. Castilho, J.S. Shaw and L.M. Floeter-Winter, Journal of Clinical Microbiology., 41 (2003) 540.

[2] P.J. Ferret, E. Soum, O. Negre, D. Fradelizi, BMC Immunol., 3 (2002) 3.

[3] S. Arndt, J. Seebach. K. Psathaki, H.J. Galla, J. Wegener, Biosensors and Bioelectronics., 19 (2004) 583.

[4] A. Bouafsoun, S. Helali, A. Othmane, A. Kerkeni, A.F. Prigent, N. Jaffrézic-Renault, F. Bessueille, D. Léonard and L. Ponsonnet, Macromolecular Bioscience., 7 (2007) 599.*

[5] AM. Otto, M. Brischwein, E. Motrescu and B. Wolf, Archiv der Pharmazie., 337 (2004) 682.

DETECTION ELECTROCHIMIQUE DE L'INTERACTION ENTRE MOLECULES HYDROSOLUBLES ET MONOCOUCHE CONDENSEES DE LIPIDES: ADSORPTION ou INSERTION ?

LECOMPTE M.F.

Faculté de Médecine de Rangueil, 133 route de Narbonne, 31062 Toulouse

E-mail : lecompte@cict.fr

Résumé

L'interaction entre molécules de polarisabilités différentes, initialement dans des phases distinctes, est un processus interfacial d'intérêt général en biologie. C'est le cas de molécules hydrosolubles (protéines amphitropiques [1]...) qui se lient à des membranes lipidiques.

L'utilisation de membranes modèles permet d'atteindre des informations qui échappent aux études sur cellules entières et de suivre l'influence de chacun des composants du système multimoléculaire concerné, que l'on cherche à reconstituer. Encore faut-il que la validité des modèles ait été testée sur la fonctionnalité d'au moins un système biologique. A cet effet, des résultats cohérents [2] ont été obtenus pour le complexe membranaire « prothrombinase », dans la coagulation sanguine. Ils découlent d'un ensemble d'approches complémentaires de mesures directes à l'interface monocouche condensée/ solution (électrochimie interfaciale, radioactivité de surface (tritium)) et de mesures effectuées sur vésicules (photochimie suivie d'une analyse sur gel d'électrophorèse et autoradiographie). Ce système sert de référence dans toute application à de nouveaux systèmes.

Il a ainsi été possible de valider l'utilisation de la méthode électrochimique pour des applications à des systèmes membranaires impliqués dans l'athérosclérose ou le cancer. La méthode proposée est une approche dérivée de la polarographie, avec signal sinusoïdal surimposé, sur électrode de Hg à goutte pendante mise au contact d'une monocouche de lipides déposée à la surface de l'électrolyte. Le domaine électrochimique d'existence de la monocouche se situe au voisinage du potentiel de charge nulle.

Les mesures de capacité différentielle permettent :

- a) de servir de critère de qualité (pureté, nature) de la monocouche
- b) de caractériser l'état de la couche (condensée ou non, stabilité)
- c) de suivre les différentes étapes de liaison et de détecter le processus prédominant entre l'adsorption de molécules hydrosolubles à cette couche et leur insertion dans celle-ci.

Cette insertion se fait à un seuil de concentration qui dépend de la composition lipidique de la couche et de la molécule interagissante. Il a été montré qu'elle est affectée par un 3^e partenaire dans l'interaction, comme un dérivé d'oxydation lipidique (le 4-HNE). Nos résultats montrent que le 4-HNE et l'apoA-I, qui ont des rôles antagonistes sur l'athérosclérose, ont des effets opposés sur les propriétés des membranes modèles.

On a montré que l'on peut suivre le passage d'une couche non dense à une couche condensée. La concentration en phospholipides à laquelle cette dernière se forme est en accord avec les mesures de pression de surface, offrant des critères électrochimiques précis de caractérisation d'une telle couche. Les résultats révèlent que les couches denses sont les plus stables et que leur stabilité varie selon leur composition.

Ces mesures n'ont de sens que si le système obéit à des critères de pureté contrôlables tout au long de cette approche expérimentale.

- [1] J.E. Johnson and R.B. Cornell, Mol. Membr. Biol. 16 (1999) 217.
- [2] M.F. Lecompte, Biochim. Biophys. Acta 1724 (2005) 307.
- [3] M.F. Lecompte and coll., FEBS Letters 579 (2005) 5074.

Conférence *Industrielle*

Pierre BARES

et

Céline SALACRUCH



Panorama des traitements de surface pour le secteur aéronautique
Mecaprotec, Muret ; email : pierre.bares@mecaprotec.fr

<http://www.mecaprotec.fr/>

La société MECAPROTEC Industries est une PME spécialisée dans les traitements de surface pour le secteur aéronautique. Les procédés employés font intervenir des réactions électrochimiques, à tout niveau dans la gamme de traitement des pièces. On peut citer dans la première phase de préparation de surface, les bains de dégraissage électrolytique utilisés sur des substrats d'acier. La réduction ou l'oxydation de l'eau, suivant la phase appliquée (cathodique ou anodique), entraînent un dégagement gazeux (H_2 ou O_2) qui apporte une action mécanique en complément de l'action chimique du bain alcalin. On retrouve également les bains de décapage, qui sont des solutions acides pour des substrats d'acier ou alcalines pour les alliages d'aluminium. Par différence de potentiels entre le substrat oxydé et le couple H_2O/H_2 , ces bains permettent de dissoudre ces oxydes de surface par oxydation.

Dans la continuité de la gamme vient ensuite l'étape principale, le traitement anti-corrosion à proprement dit. On dénombre les traitements de cadmiage ou de zinc-nickel sur substrats d'acier, et tous les traitements d'oxydation anodique sur alliages d'aluminium. En surface de la pièce en acier, placée à la cathode, les cations métalliques sont réduits pour former un dépôt de cadmium ou un alliage de zinc-nickel, dont la teneur en nickel conditionne les propriétés anti-corrosion du revêtement. La protection des alliages d'aluminium est quand à elle assurée par la formation d'un mélange d'oxydes/hydroxydes d'aluminium, qui est formé en surface par oxydation du substrat. Dans tous les cas, les propriétés anti-corrosion des couches formées dépendent directement de la composition de l'électrolyte et des conditions opératoires.

En fin de gamme, des post-traitements peuvent être utilisés afin d'améliorer les propriétés anti-corrosion du revêtement précédent. On pense notamment aux traitements de conversion chimique, tels que la chromatisation, appliquée sur les dépôts de cadmium et de zinc-nickel. Après oxydation du dépôt précédent, la réduction de l'eau entraîne une augmentation du pH qui permet la précipitation d'oxydes et hydroxydes de chrome.

En conclusion, nous pouvons remarquer que les processus électrochimiques sont à l'origine de nombreux traitements pour la protection contre la corrosion.

INFLUENCES DE L'ETAPE D'ANODISATION SUR LES PROPRIETES THERMO-MECANQUES DE REVETEMENTS ANODIQUES NOIRS POUR APPLICATIONS SPATIALES

GOUEFFON Y.^{1}, MABRU C.², ARURAUULT L.³*

¹*CNES, 18 avenue Edouard Belin, 31401 Toulouse Cedex 9, France.*

²*ISAE, Département Mécanique des Structures et Matériaux, 1 place Emile Blouin, 31056
Toulouse Cedex 5, France.*

³*CIRIMAT- LCMIE, Institut CARNOT, Université Paul Sabatier, 118 route de Narbonne, 31062
Toulouse Cedex 9, France.*

**E-mail : goueffon@chimie.ups-tlse.fr ; arurault@chimie.ups-tlse.fr*

Resumé

En raison du vide spatial, la régulation thermique des véhicules spatiaux se fait de manière passive par échanges radiatifs entre ses surfaces externes et son environnement (Soleil, planètes, fond froid spatial...). C'est pourquoi les revêtements anodiques inorganiques noirs sur alliages d'aluminium sont couramment utilisés pour leur propriétés thermo-optiques ($\alpha_s > 0,93$; $\epsilon_n > 0,9$) ainsi que pour éviter les réflexions parasites dans les instruments optiques. Par rapport aux peintures, ils présentent en outre l'avantage de limiter les risques de contamination des équipements proches, notamment par dégazage.

Le procédé d'élaboration est composé de quatre étapes principales : des prétraitements (dégraissage, décapage alcalin, neutralisation acide) ; une anodisation sulfurique générant un film amorphe et poreux d'oxyde ; une coloration inorganique par immersion (précipitation de sulfures de cobalt dans la porosité de la couche) ; et un colmatage (hydratation pour fermer les pores et protéger les pigments).

Plusieurs cas d'écaillage de tels revêtements ont été observés après des cyclages thermiques, effectués pour simuler l'environnement spatial. En orbite, de telles particules pourraient contaminer un instrument du satellite. Le but de cette étude est de déterminer l'influence des paramètres d'élaboration sur les caractéristiques du film obtenu et sur ses propriétés thermo-mécaniques.

De ce point de vue, l'anodisation, l'étape électrochimique clef du procédé, a plus particulièrement été étudiée. Nous avons ainsi quantifié l'influence de différents paramètres (densité de courant, température et concentration de l'électrolyte, temps d'anodisation) sur l'épaisseur, la microstructure et l'adhérence du revêtement. Il a alors été montré que la température de l'électrolyte ainsi que l'épaisseur du film ont une influence majeure sur le comportement mécanique observé durant les essais d'adhérence.

Effet de *Geobacter sulfurreducens* sur la corrosion anaérobie de l'acier.

MEHANNA M.* , BASSEGUY R., DELIA ML., BERGEL A.

Laboratoire de Génie Chimique UMR 5503 CNRS, 31062 Toulouse Cedex 01

*E-mail: Maha.Mehanna@ensiacet.fr

Resumé

Les bactéries de type *Geobacter* sont prédominantes dans les sédiments et les sols où la réduction microbienne du Fe(III) est un processus prépondérant. Il a été montré récemment que ces bactéries sont capables de basculer d'un accepteur ou donneur d'électrons soluble à un accepteur ou donneur d'électrons insoluble. Ainsi, *Geobacter sulfurreducens* peut oxyder des donneurs d'électrons organiques (acétate) en dioxyde de carbone et transférer directement les électrons vers une électrode en graphite [1]. Par ailleurs, la capacité de *G. sulfurreducens* à réduire le nitrate en nitrite ou le fumarate en succinate sur une électrode de graphite (l'électrode sert de donneur d'électrons) a été démontrée dans le domaine des piles à combustibles [2]. Ce transfert direct d'électrons à des électrodes solides se fait par l'intermédiaire de cytochromes de type c. Des protéines membranaires externes ainsi que des pili conducteurs, appelés nanowires, sont également impliqués dans le transfert électronique essentiellement avec des oxydes de Fe(III) et de Mn(IV) [3]. L'aptitude de *G. Sulfurreducens* à utiliser l'électrode comme donneur d'électrons nous a conduits à envisager la possible intervention de *G. Sulfurreducens* dans le processus de corrosion induite par les microorganismes via une nouvelle réaction cathodique.

Le but de ce travail consiste à étudier l'influence de *G. sulfurreducens* sur la corrosion des aciers. Les expériences ont été réalisées en condition anaérobie avec des cultures pures de *G. sulfurreducens* sur de l'acier doux XC45 ainsi que sur de l'acier inoxydable 304L. Un anoblissement du potentiel de corrosion de 300 mV a été observé après injection des bactéries alors que dans les expériences témoins, les ajouts de milieu stérile ou de la suspension bactérienne après filtration n'ont induit aucune variation du potentiel. Il a été conclu que la présence de *G. sulfurreducens* était directement responsable de l'augmentation du potentiel et par suite du risque de corrosion. L'anoblissement du potentiel est également contrôlé par la quantité de bactéries injectées et la concentration initiale d'acétate. Les surfaces des échantillons d'acier ont été examinées au MEB, en AFM et en microscopie laser confocal. Les piqures observées en présence des bactéries sont plus larges et plus profondes avec une accumulation importante des bactéries en leur proche voisinage. *G. Sulfurreducens* aurait tendance à adhérer préférentiellement au niveau des défauts structuraux du matériau et à accentuer alors la corrosion.

[1] D. R. Bond et al., Applied and Environmental Microbiology 69 (2003), 1548.

[2] K. B. Gregory et al., Environmental Microbiology 6 (2004), 596.

[3] D. E. Holmes et al., Environmental Microbiology 8 (2006) 8, 1805.

CARACTERISATION PAR MEB-FEG ET SIE DES ANODISATIONS SULFURIQUE DILUE ET SULFO-TARTRIQUE DEVELOPPEES SUR L'ALLIAGE D'ALUMINIUM 2024

BOISIER G.^{1,*}, PEBERE N.^{1*}, DRUEZ C.², VILLATTE M.², SUEL S.²

¹Institut Carnot CIRIMAT / UMR CNRS 5085

ENSIACET, 118 route de Narbonne, 31077 Toulouse cedex 04, France

²EADS IW, 12 rue Pasteur, BP76, 92152 Suresnes cedex, France

*E-mail : Nadine.Pebere@ensiacet.fr

Résumé

Dans cette étude l'effet de l'acide tartrique sur la résistance à la corrosion de couches d'anodisation colmatées, développées sur l'alliage d'aluminium 2024 a été étudié. Le traitement d'anodisation a été réalisé dans une solution d'acide sulfurique dilué avec et sans addition d'acide tartrique. La morphologie des films anodisés et colmatés a été examinée grâce au MEB-FEG. La spectroscopie d'impédance électrochimique a été utilisée pour évaluer, d'une part la qualité du colmatage et, d'autre part la résistance à la corrosion des films anodiques. Il a été mis en évidence un colmatage plus efficace dans le cas des films anodiques formés dans l'électrolyte contenant l'acide tartrique principalement à cause de leur faible porosité (Fig. 1). Il a été montré que les propriétés de la couche barrière sont plus élevées quand le colmatage est réalisé sur des échantillons anodisés en présence d'acide tartrique. Ceci s'explique par le rôle spécifique de l'acide tartrique sur la couche barrière qui contribue à une augmentation des performances en termes de résistance à la corrosion des couches anodiques colmatées.

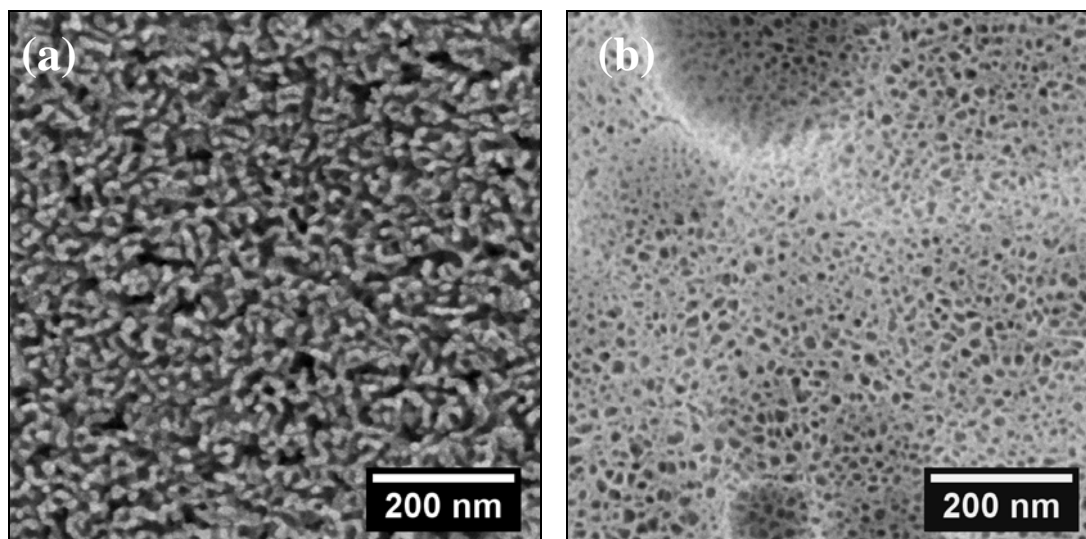


Fig. 1 : observations par MEB-FEG de la surface des films anodiques non colmatés formés (a) dans l'acide sulfurique dilué et (b) dans l'acide sulfurique + tartrique

Ces travaux valident le rôle bénéfique de l'acide tartrique dans les bains d'anodisation sur la protection contre la corrosion de l'alliage d'aluminium 2024.

VISUALISATION DE LA CORROSION AU NIVEAU DES SOUDURES PAR ANALYSE ELECTROCHIMIQUE LOCALE (SVET)

H. IKEN ^{1,2}, *A. GUENBOUR* ², *R. BASSEGUY* ¹

¹*Laboratoire de Génie Chimique CNRS, 5 rue Paulin Talabot BP 1301, 31062 Toulouse, France*

²*Laboratoire de Corrosion-Electrochimie, Faculté des sciences, Université Mohamed V, Rabat, Maroc*

*E-mail: hichamiken@yahoo.fr

Résumé

Les aciers inoxydables connus pour leur résistance remarquable à la corrosion sont largement utilisés comme matériaux de construction dans les installations industrielles. Cependant, les pièces métalliques assemblées par soudage manifestent des comportements différents comparés aux pièces non soudées. La corrosion des alliages soudés, soumis à des environnements de plus en plus corrosifs, suscite une grande attention et demande souvent l'implication de plusieurs techniques d'analyse pour étudier le phénomène vue la complexité des joints de soudures.

La corrosion au niveau des soudures étant un processus localisé, les techniques électrochimiques classiques n'offrent généralement qu'une information globale souvent insuffisante pour détecter les sites responsables du déclenchement du phénomène. Dans ce travail, une technique électrochimique locale nommée Scanning Vibrating Electrode Technique (SVET) a été mise en œuvre pour visualiser les différentes zones au niveau des soudures et apporter un nouvel éclairage sur la corrosion des matériaux soudés.

→ Pause Jus de fruits/Session-Posters .../...

Conférence *Artistique*

ART ET ELECTROCHIMIE

ARURAUULT L.

CIRIMAT- LCMIE, Institut CARNOT, Université Paul Sabatier, 118 route de Narbonne,
31062 Toulouse Cedex 9, France.

* E-mail : arurault@chimie.ups-tlse.fr

Résumé

Au cours de la création d'une œuvre artistique sur substrat métallique, l'électrochimie intervient essentiellement au niveau des traitements de surface. La surface métallique peut être par exemple modifiée par électropolissage ou brillantage électrolytique afin d'obtenir une grande brillance, puis par anodisation menant alors suivant les conditions opératoires à un film anodique soit compact soit poreux. Le premier cas est mis en œuvre avec succès sur plusieurs métaux (Al, Ti, Nb), tandis que le second cas concerne les films anodiques poreux, obtenus usuellement sur les substrats d'aluminium. L'existence de cette porosité permet d'intégrer des colorants ou des pigments organiques, minéraux ou métalliques. Depuis les années 1960, le procédé de coloration électrolytique permet ainsi de déposer du métal au fond des pores, et par là même de décorer des éléments métalliques en architecture. Pour sa part, le mouvement artistique des Aluchromistes a plutôt mis en œuvre la coloration chimique organique, qui permet une plus grande variété de coloris et de nuances, ainsi qu'une plus grande facilité d'élaboration de motifs et de formes.

Cette présentation sera focalisée sur la création des œuvres artistiques sur substrats métalliques, en développant en particulier l'historique des Aluchromistes. Seront également présentés des clichés de leurs œuvres, accompagnés d'un bref descriptif des techniques d'élaboration.

Conférence *Instrumentale*

Mesures électrochimiques –technologies et appareillages associés

Hervé BONIN

Bio-Logic SAS *European Sales Manager Electrochemistry*

1 Rue de l'Europe 38640 CLAIIX- France, Tel: 0476986831 ; Fax: 0476986909 ;

Mobile: 0688240865 ; email :Herve.Bonin@bio-logic.info

Résumé

" Depuis près de 25 ans l'avènement des potentiostat numériques, soutenu par les progrès constants de l'informatique ont modifiés le quotidien de deux générations d'électrochimistes. Pour autant, l'électronique analogique omniprésente, n'a pas dit son dernier mot, elle reste la base des fabricants de potentiostats.

Ceux ci, soucieux de répondre aux demandes des chercheurs allant vers l'étude de matériaux ou de capteurs explorant des courants toujours plus extrêmes, doivent fournir toutefois des appareils alliant une technologie électronique de pointe, liée à la gravure, à la sérigraphie multicouche, aux multifonctions, aux couplages en tout genre. La convergence de l'électronique et de l'informatique a désormais pour vitrine des logiciels pourvus de capacité d'acquisition et de traitement du signal très diverse, représentant souvent la première impression que l'on se fait d'un potentiostat ou de son étude expérimentale..."

H15-16H35

POSTERS

POSTER 1

STUDY OF THE MICRO-ARC OXIDATION (MAO) PROCESS FOR THE ELABORATION OF LOW ABSORBANCE CERAMIC COATINGS

KIGHELMAN J.^{1}, ARURAUULT L.¹, TEYSSÉDRE G.²,
BOUDOU L.², COMBES P.³, TSCHIEMBER J.⁴*

¹ CIRIMAT-LCMIE, Université Paul Sabatier, 118 route de Narbonne, 31062 Toulouse Cedex 9

² LAPLACE, Université Paul Sabatier, 118 route de Narbonne, 31062 Toulouse Cedex 9

³ GIT, 1 et 7, rue Joseph-Marie Jacquard, 31270 Cugnaux

⁴ Astrium, 31 r Cosmonautes 31400 Toulouse

Contacts : kighelman@chimie.ups-tlse.fr ; arurault@chimie.ups-tlse.fr

Resumé

The structure of spacecrafts intended for solar missions must offer an efficient thermal protection for the internal equipment. Classically, this protection is provided by coatings combining high absorptivity and emissivity. The challenges in this field are along lower optical absorptivity coatings stable to the space environment, allowing interesting mass and cost savings.

For this purpose, an innovating approach to elaborate low absorption layers on metallic substrates has been developed using the micro-arc oxidation (MAO) process. The process, also called “plasma electrolytic oxidation”, is an electrochemical surface treatment generating thick crystalline oxide coatings on some metallic substrates (Al, Ti or Mg). The advantages of this technique are the excellent adherence between the substrate and the coating, high hardness, low porosity along with the green operational conditions of elaboration. Usual applications of such properties are in the fields of wear and corrosion resistances as well as thermal and electrical insulation.

In this communication, we investigate the impact on MAO process parameters on the structural and optical properties of the coatings using Aluminum alloy 1050 as substrate. In particular, it is shown that the increase of the silicate content in the electrolyte improves the thermo-optical properties of the coatings up to the specification range (solar absorbance < 0.2, IR emissivity > 0.8). This appears correlated to an increase in the fraction of aluminosilicate phase as revealed by X-Ray Diffraction.

POSTER 2

NANOSTRUCTURATION DE FILMS ANODIQUES POREUX SUR SUBSTRAT D'ALUMINIUM

*FONTORBES S., LE COZ F., PEIGNEY A., ARURAUULT L.**
CIRIMAT - LCMIE UMR 5085 CNRS, Université Paul Sabatier, 118 route de
Narbonne, 31062 Toulouse Cedex 09

**E-mail: arurault@chimie.ups-tlse.fr*

Resumé

L'anodisation poreuse de l'aluminium et de ses alliages est un procédé ancien, découvert par H. Buff en 1855 et développé par De Saint Martin en 1911. Il a rapidement acquis industriellement une grande importance en raison de ses nombreuses applications dans des domaines aussi variés que la décoration ou la protection contre la corrosion. Depuis une vingtaine d'années, le développement de nouvelles techniques de microscopie (MEB-FEG, MET, AFM) a permis d'étudier la nanoporosité des couches anodiques, suscitant ainsi un regain d'intérêt pour l'anodisation par l'élargissement de ses champs d'étude et d'application au domaine des nanomatériaux. Les travaux pionniers de Masuda [1] et Gösele [2] ont ainsi montré qu'il est possible d'obtenir dans des conditions particulières d'élaboration des couches anodiques hautement structurées au niveau nanométrique (AAO template).

Toutefois, en dépit des travaux antérieurs, la croissance sur substrat d'aluminium d'une couche anodique à la porosité nano-ordonnée est encore aujourd'hui considérée comme un phénomène complexe. L'auto-organisation de la porosité dépend en effet de nombreux paramètres d'élaboration, tant au niveau de la préparation du substrat que de l'anodisation elle-même.

L'objectif du présent travail consiste donc en l'étude des différents paramètres d'élaboration en vue de la maîtrise et de la compréhension de la nanostructuration du film anodique sur substrat d'aluminium. Dans cette optique, l'influence des différentes étapes de préparation du substrat d'aluminium (polissage, traitement thermique...) sera particulièrement analysée au regard des propriétés de surface, ainsi que des caractéristiques, notamment géométriques, des couches anodiques obtenues au final.

[1] H. Masuda, K. Fukuda, *Science*, 268 (1995) 1466.

[2] O. Jessensky, F. Müller, U. Gösele, *Applied Physics Letters*, 72 10 (1998) 1173.

POSTER 3

SYNTHESE ELECTROCHIMIQUE DE L'ACETATE DE Co^{III}

ROCHE J., LAFAGE B., LOZAR J. *

Laboratoire de Génie Chimique UMR 5503 CNRS, 31062 Toulouse Cedex 9

*E-mail: lozar@chimie.ups-tlse.fr

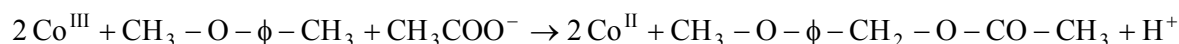
Résumé

L'oxydation de la fonction méthyle des alkylaromatiques (ArCH₃) par l'oxygène dans l'acide acétique, appelée autoxydation, est catalysée par l'acétate de Co^{III}. L'acétate de Co^{III} peut être fabriqué à partir de l'acétate de Co^{II} soit par oxydation chimique, soit par oxydation électrochimique. L'acétate de Co^{III} obtenu est un mélange de deux complexes que nous appelons Co^{III}_α et Co^{III}_β. Nous étudions la synthèse électrochimique de l'acétate de Co^{III} sous les deux aspects suivants : nature du matériau de l'anode et influence de divers paramètres expérimentaux de l'électrolyse.

L'efficacité de divers matériaux vis-à-vis de l'oxydation électrochimique a été mesurée en comparant l'intensité du courant limite obtenu avec une électrode à disque tournant: carbone vitreux, platine, graphite, or, diamant dopé au bore. Le graphite est finalement le meilleur matériau. L'oxydation de l'acétate de Co^{II} sur électrode tournante en graphite obéit à la loi de Koutecky-Levich (linéarité de 1/i_{lim} en fonction de 1/ω^{1/2}), caractéristique d'un régime mixte d'activation-diffusion.

L'électrolyse en mode galvanostatique d'une solution d'acétate de Co^{II} est réalisée sur une anode cylindrique de graphite. Le rendement de l'électrolyse est plus élevé sous atmosphère d'oxygène que sous atmosphère d'azote (gain d'environ 15%). La formation du Co^{III}_α est favorisée par les températures les plus basses. Les résultats suggèrent que les 2 complexes de Co^{III} formés sont issus de deux espèces différentes du Co^{II} coexistant en solution. L'existence de plusieurs complexes de Co^{II} est appuyée par des données bibliographiques [1].

La réactivité des deux complexes a été testée sur la réduction anaérobie du Co^{III} par le méthyl anisole selon l'équation-bilan suivante :



La réaction est réalisée dans une cuve en quartz placée dans un spectrophotomètre UV-Visible. Le spectre, enregistré en continu, permet de suivre simultanément la concentration des deux complexes. Les mesures montrent que la réactivité du Co^{III}_α est supérieure de 50% à celle du Co^{III}_β.

L'obtention par électrolyse des solutions d'acétate de Co^{III} les plus réactives doit donc être réalisée à la température la plus basse possible, qui est de l'ordre de 10°C dans l'acide acétique.

[1] W.Partenheimer, J. mol. Catal. 174 (2001) 29

POSTER 4

FABRICATION D'ÉLECTRODES TOURNANTES EN NANOTUBES DE CARBONE CONSOLIDÉS PAR FRITTAGE FLASH

APPLICATION A L' OXYDATION ELECTROCHIMIQUE DU Co^{II} ET DU p-METHOXYTOLUENE EN MILEU ORGANIQUE

LAFAGE B.^{2*}, PEIGNEY A.¹, PUIG J.¹, LOZAR J.², FLAHAUT E.¹.

¹Laboratoire Carnot-CIRIMAT - 31062 Toulouse Cedex 9

²Laboratoire de Génie Chimique UMR 5503 CNRS, 31062 Toulouse Cedex 9

*E-mail: lafage@chimie.ups-tlse.fr

Résumé

Les nanotubes de carbone sont des structures cylindriques fermées constituées d'une, deux ou un plus grand nombre de parois en graphène (respectivement simple-, bi- ou multiparois). Le diamètre des mono- et des biparois ne dépasse pas quelques nanomètres et leur longueur peut atteindre plusieurs centaines de micromètres (facteur de forme supérieur ou égal à 10 000). Leurs propriétés électroniques particulières en font des matériaux d'électrodes potentiellement remarquables. De nombreux travaux présentent des électrodes réalisées par dépôt de nanotubes de carbone sur des surfaces planes, notamment en carbone (graphite ou carbone vitreux) et principalement en milieux aqueux.

Pour la première fois, une électrode fabriquée à partir d'une pastille constituée de nanotubes de carbone a été obtenue et son comportement électrochimique a été testé. L'électrode présentée est constituée de nanotubes biparois synthétisés au CIRIMAT [1]. Ils sont consolidés sous forme d'une pastille par Frittage Flash (Figure 1) dans des conditions optimisées [2]. Cette pastille est ensuite enchâssée dans un embout en téflon adaptable sur électrode tournante (Figure 2).

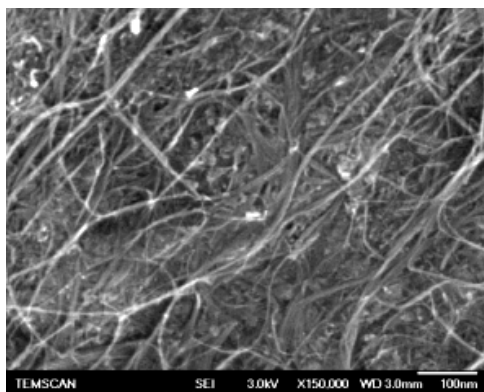


Figure 1: Image en MEB-FEG de la surface d'une pastille en nanotubes de carbone.

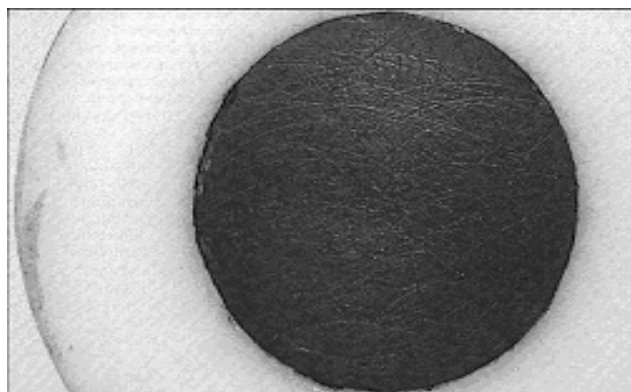


Figure 2: Embout d'électrode tournante montrant la surface active de la pastille en nanotubes de carbone (d = 8 mm).

Le comportement électrochimique de cette électrode en milieu organique a été testé par étude voltammétrique de l'oxydation du Co^{II} et du p-méthoxytoluène dans l'acide acétique en présence d'acétate de sodium 1 M comme sel de fond.

[1] E. Flahaut, R. Bacsa, A. Peigney; C. Laurent, *Gram-scale CCVD synthesis of double-walled carbon nanotubes*, Chem. Com., 12 (2003) 1442-1443.

[2] Ch. Laurent, G. Chevallier, A. Weibel, A. Peigney, C. Estournès, *Spark plasma sintering of double-walled carbon nanotubes*, soumis à Carbon (2008).

Ce travail est soutenu par un Bonus Qualité Recherche de l'Université Paul Sabatier (2008).

POSTER 5

SULFONATED POLY(ETHER ETHER KETONE) AS A PROMISING MATERIAL FOR ELECTROCHEMICAL SENSORS DEVELOPMENT

ALONSO A.¹, RUIZ P.¹, GÓNZALEZ-BELLAVISTA A.¹, FÁBREGAS E.¹, MURAVIEV D.N.¹, MUÑOZ M.¹, MACANÁS J.^{2*}

¹Unitat de Química Analítica, Departament de Química, Universitat Autònoma de Barcelona, 08193 Bellaterra, Barcelona, (ESPAÑA)

²Laboratoire de Génie Chimique UMR 5503 CNRS, 31062 Toulouse (FRANCE)

*E-mail: macanas@chimie.ups-tlse.fr

Abstract

Research and development of new materials are profitable for the conception and fabrication of new devices with enhanced properties compared to the established technology. A good example is the recently developed new electrochemical sensors based on the use of sulfonated poly(ether ether ketone) (SPEEK), a functionalised (sulfonated) polymer with ion-exchange properties, which can be used for in the design of both potentiometric^{1,2} and amperometric³⁻⁵ sensor constructions.

As the main feature, this polymer is soluble in some organic solvents (e.g. dimethylformamide, at sulfonation degrees from 30% to 70%) while it remains completely insoluble in water. This property allows for the preparation of polymer solutions (pure or with some additives) which can be cast on the top of an electrode to form a membrane after evaporation of the solvent.

On one hand, the use of such a membrane in combination with an ionophore and a plasticizer makes it possible to produce an Ion Selective Electrode (ISE) with enhanced properties provided by sulfonic groups. For instance, the “anion shield effect” generated by the negatively charged SPEEK matrix highly increases the selectivity of the nitrate ISE². Contrary, due to the same properties of SPEEK membrane far higher sensibilities are observed for an ammonium ISE due to the electrostatic attraction of the analyte cations¹.

On the other hand, the same SPEEK matrix can be used for preparation of catalytic metal nanoparticles by the loading of sulfonic groups with metal ion followed by their reduction (chemically or electrochemically) to the metallic state. By using this approach, highly stable nanoparticles of different compositions (e.g. Cu, Pt, Pd, Ni-Co...) can be obtained³⁻⁵. The catalytic effect of these nanoparticles when measuring hydrogen peroxide reduction has been proven to be very high and best results have been obtained with amperometric sensors containing core-shell structure (e.g. Pt@Cu or Pd@Cu) which can be prepared by successive loading/reduction cycles.

[1] A. González-Bellavista, J. Macanás, M. Muñoz and E. Fabregas, *Analytica Chimica Acta*, 277(2006) 85-90.

[2] A. González-Bellavista, J. Macanás, M. Muñoz and E. Fabregas, *Sensor Actuat B-Chem*, 125(2007) 100-105.

[3] D.N. Muraviev, J. Macanás, M. Farre, M. Muñoz and S. Alegret, *Sensor Actuat B-Chem*, 118(2006) 408-417.

[4] D.N. Muraviev, J. Macanás, J. Parrondo, M. Muñoz, A. Alonso, S. Alegret, M. Ortueta and F. Mijangos, *React Funct Polym*, 67(2007) 1612-1621.

[5] D.N. Muraviev, J. Macanás, P. Ruiz and M. Muñoz, *phys. stat. sol (a)* 6(2008), 1460–1464

POSTER 6

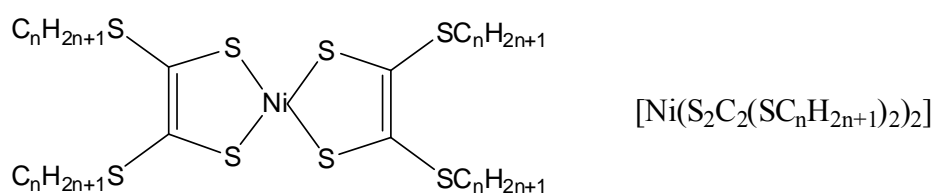
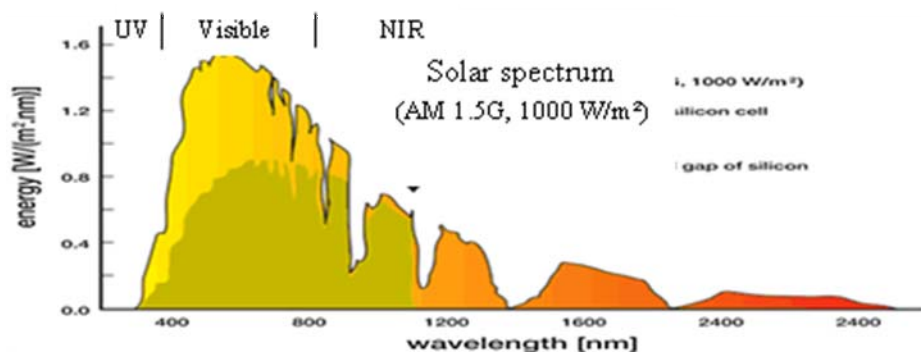
DÉTERMINATION DU GAP ÉLECTROCHIMIQUE DE COMPLEXES NEUTRES DU NICKEL À L'ÉTAT SOLIDE : APPLICATION PHOTOVOLTAÏQUE

Alix Sournia-Saquet¹*, Tuan Than Bui, Bénédicte Garreau – de Bonneval,
Kathleen Chane-Ching et Alain Moreau
Laboratoire de Chimie de Coordination, UPR 8241 CNRS, 31077 Toulouse Cedex 04

*E-mail : saquet@lcc-toulouse.fr

Résumé

Dans l'optique de fabriquer de nouvelles cellules photovoltaïques utilisant la gamme proche IR solaire, nous avons choisi un complexe de nickel (figure 1) qui répondait aux critères suivants : matériau moléculaire soluble présentant une bande dans le proche infrarouge [1].



tetrakis(n-alkylthio)nickel bis(ethylene-1,2-dithiolene)

Figure 1

Afin d'étudier leur comportement vis-à-vis d'une application photovoltaïque dans un solvant ou à l'état solide, il est nécessaire de connaître leurs caractéristiques électrochimiques. Celles-ci permettent de calculer des gaps électrochimiques, de connaître la réversibilité des systèmes étudiés et d'en déduire leur caractère donneur ou accepteur [2].

Les études de ces complexes en fonction de leur ligand, du solvant et de l'électrode montreront l'influence de ces différents paramètres sur le gap électrochimique.

[1] A. Charlton, C.A.S Hill, A.E. Underhill, K.M.A. Malik, M.B. Hursthouse, A.I. Karaulov and J. Moller, *J. Mater. Chem.*, 1994, 4(12), 1861-1866.

[2] A. Sournia-Saquet, B. Garreau-de Bonneval, K.I. Chane-Ching and L. Valade, *J. Electroanal. Chem.*, soumis.