

Communications orales

Electrodépôt de nanoparticules d'or sur des couches multiples de sels de diazonium. Application à la détection des traces de mercure

Salma Zahouani, Thomas Rieu, Emelyne Gervais, Pierre Gros, David Evrard

Laboratoire de Génie Chimique, Université de Toulouse, CNRS, INPT, UPS, Toulouse, France

De nos jours, la détection du mercure à l'état de traces dans les eaux de surface est d'un intérêt crucial, du fait de son extrême toxicité due à sa volatilité et à sa relative solubilité dans l'eau. Une fois inhalé ou ingéré, le mercure peut se lier aux molécules constituant les cellules vivantes de l'organisme, en modifiant leurs structures ou en inhibant leurs activités biologiques. L'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) préconise une teneur maximale de 30 nM (soit 6 $\mu\text{g.L}^{-1}$) dans les eaux [1], ce qui implique le développement de techniques d'analyse de traces.

Dans ce contexte, notre groupe développe depuis plusieurs années un capteur électrochimique dédié au dosage des faibles concentrations de Hg(II) dans les eaux, basé sur des nanoparticules d'or (AuNPs) déposées sur des électrodes de carbone vitreux (CV). Ces AuNPs sont déposées soit directement par voie électrochimique sur le CV [2-4], soit préparées par voie colloïdale puis déposées sur le CV non fonctionnalisé [5] ou fonctionnalisé par des sels de diazonium, ces derniers devant conférer à l'interface mixte une meilleure stabilité. Cependant, l'électrodépôt des AuNPs sur des couches de diazonium n'a été rapporté dans la bibliographie que dans le cas de monocouches organiques [6].

Ici nous présenterons nos premiers résultats concernant l'électrodépôt des AuNPs sur une électrode en carbone vitreux préalablement fonctionnalisée par des couches épaisses de sels de diazonium. La cinétique de réduction de l'or sur ces électrodes fonctionnalisées sera tout d'abord examinée, puis l'influence des différents paramètres d'électrodépôt sur l'interface mixte obtenue sera discutée. Des études microscopiques compléteront la caractérisation des électrodes. Enfin, les résultats concernant la détection de traces de Hg(II) seront présentés.

- [1] WHO, Guidelines for Drinking-water Quality, 4th edn., Vol. 1: Recommendations. <http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/gdwq3rev/en/>, 2008 (accessed 16 June 2011.).
- [2] T. Hezard, K. Fajerweg, D. Evrard, V. Collière, P. Behra, P. Gros, *J. Electroanal. Chem.* **2012**, 664, 46.
- [3] T. Hezard, K. Fajerweg, D. Evrard, V. Collière, P. Behra, P. Gros, *Electrochim. Acta* **2012**, 73, 15.
- [4] L. Laffont, T. Hezard, P. Gros, L.-E. Heimbürger, J. E. Sonke, P. Behra, D. Evrard, *Talanta* **2015**, 141, 26.
- [5] E. Granado, E. Gervais, G. Gotti, S. Desclaux, M. Meireles, P. Gros, D. Evrard, *soumis*.
- [6] M.C.R. Gonzalez, A.G. Orive, R.C. Salvarezza, A.H. Creus, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, 18, 1953.

Les dépôts électrolytiques appliqués aux microdispositifs au LAAS

David Bourrier, Monique Dilhan, Hugues Granier, Anrnaud Durlach

LAAS CNRS UPR8001, Université de Toulouse, CNRS

Toulouse, France - France

L'électrochimie existe depuis plusieurs centaines d'années pour de nombreuses applications, mais son utilisation dans le domaine des microtechnologies augmente exponentiellement depuis quelques dizaines d'années. Les dépôts métalliques développés sont soumis à des exigences en épaisseur et en qualité de plus en plus importantes.

La salle blanche du LAAS comporte une zone dédiée à l'électrochimie appliquée aux microdispositifs depuis une vingtaine d'années. Les besoins croissants nous ont amené à évoluer de dépôts en bécher à l'utilisation de machines de type industriel, afin de déposer des épaisseurs homogènes allant de quelques microns jusqu'à 500 μm avec des résolutions latérales variant dans les mêmes ordres de grandeur

Pour garantir la compatibilité de la chimie des bains avec les contraintes des procédés de microfabrication, nous avons formulé des bains ou adapté des bains existants pour d'autres applications en modifiant leur composition de base.

Pour répondre en terme de qualité, reproductibilité et répétabilité, nous devons maîtriser les conditions de dépôt : pour cela, nous réalisons le suivi chimique des bains avec des équipements d'analyses de type CVS, AAS, Polarographie ...

Initialement, les dépôts étaient uniquement utilisés pour réaliser des lignes de contacts. Depuis les champs applicatifs sont devenus très vastes, réalisation de micro systèmes électromécaniques (MEMS), de capteurs, de composants passifs ou de puissance... Aujourd'hui par les résolutions obtenues grâce aux microtechnologies et les épaisseurs de dépôts atteintes l'électrochimie n'est plus uniquement en 2D. Les dépôts 3D permettent d'interconnecter des composants et d'obtenir une intégration très dense de composants actifs grâce au remplissage de vias d'interconnexions ou encore la réalisation d'interconnexions 3D et d'autres applications sont développées comme la fabrication de micro-objets à très haut rapport de forme pour réaliser des micros engrenages, de micros filtres, ou des moules pour fabriquer en masse par thermoformage des canaux micro fluidiques.

Le but de cette première présentation à la journée toulousaine d'électrochimie est d'exposer l'électrochimie appliquée aux microdispositifs à travers les activités du LAAS, les différents projets sur lesquels nous travaillons. C'est également l'occasion de proposer les dépôts disponibles aux demandeurs extérieurs car la salle blanche est ouverte à tous et pourquoi pas d'initier des collaborations avec la communauté locale de l'électrochimie sur tous les aspects des procédés (chimie des bains, application aux microdispositifs,...)

Mécanismes de dégradation d'une anode de type CerMet pour la production de l'aluminium

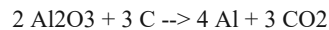
Pauline Meyer, Mathieu Gibilaro, Laurent Massot, Pierre Chamelot

Laboratoire de Génie Chimique UMR 5503

Université Paul Sabatier-Toulouse III

TOULOUSE - France

La production d'aluminium consiste en l'électrolyse de l'alumine Al_2O_3 dans un mélange cryolithique fondu ($\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-AlF}_3\text{-CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$) porté à haute température (1000°C), entre une cathode constituée d'aluminium liquide et une anode en carbone selon la réaction suivante :



Pour produire une tonne d'aluminium, 1,3 tonnes de CO_2 sont émis [1]. L'élaboration d'une anode permettant de dégager de l'oxygène est recherchée, et dont l'utilisation supprimerait les émissions de CO_2 .

Le type d'anode envisagé est un composite dénommé CERMET (CERamique METal), constitué d'une phase métallique à base de nickel, cuivre et fer, et d'une phase oxyde conductrice de type $\text{Ni}_x\text{Fe}_3\text{-xO}_4$.

Cependant, les conditions particulières d'électrolyse (densité de courant de $0,8 \text{ A/cm}^2$, haute température, fluorures fondus, dégagement d'oxygène) entraînent une succession de phénomènes de dégradation, conduisant ainsi à une perte totale de la conductivité de l'anode.

Des analyses micrographiques des anodes après électrolyses ont mis en évidence des phénomènes de dégradation à la fois chimique (dissolution de la phase oxyde) et électrochimique (oxydations de la phase métallique). Egalement, des analyses effectuées par Microsonde (EDX) ont permis de détecter les phases formées. Des calculs thermodynamiques sont effectués pour aider à la compréhension des réactions de dégradations impliquées. La vitesse de dissolution de la phase oxyde est également déterminée, en mesurant la quantité de phase oxyde dissoute (Microscopie Optique) en fonction du temps d'immersion dans l'électrolyte (sans polarisation).

Enfin, afin de ralentir la dégradation de l'anode, une couche d'oxyde conductrice formée au préalable dans un four à air est envisagée. Cette couche permettrait de protéger l'anode des fluorures fondus ainsi que du phénomène d'érosion lié à la formation de bulles d'oxygène à sa surface lors de l'électrolyse.

[1] K.C. Grjotheim, C. Krohn, M. Malinovsky, K. Matiasovsky, J. Thonstad, « Aluminium electrolysis: the chemistry of the Hall-Heroult process », Aluminium Verlag, Düsseldorf, 1977.

Détection de traces de Hg(II) par un capteur électrochimique fonctionnalisé par des nanoparticules d'or préparées chimiquement : vers le picomolaire « en routine »

Emelyne Gervais, Eugénie Granado, Guillaume Gotti, Sandrine Desclaux, Martine Meireles, Pierre Gros, David Evrard

Laboratoire de Génie Chimique, Université de Toulouse, CNRS, INPT, UPS, Toulouse, France

Le mercure (Hg) est l'une des cibles prioritaires de la Directive Cadre de l'Eau [1], en raison de sa large dispersion dans l'environnement (eau, air, sols...) et des phénomènes de bioaccumulation auxquels il donne lieu tout au long de la chaîne alimentaire. L'électrochimie offre l'opportunité de proposer des capteurs transportables sur site, peu onéreux, et qui montrent une bonne sensibilité et une bonne sélectivité vis-à-vis du Hg, autorisant ainsi des mesures *in situ* et fiables.

Dans ce contexte, notre groupe développe depuis plusieurs années un capteur électrochimique dédié au dosage des faibles concentrations de Hg(II) dans les eaux, basé sur des nanoparticules d'or (AuNPs) électrodéposées sur des électrodes de carbone vitreux (CV) [2]. Après une optimisation des paramètres d'électrodépôt de l'or [3] et d'analyse de Hg(II) [4], l'électrode fonctionnalisée a permis de mesurer une teneur en Hg(II) de 19 pM dans une eau naturelle du sud de la France, moyennant un temps de préconcentration de 50 minutes [5].

Ici nous présentons les résultats obtenus dans le cadre d'une stratégie alternative dans laquelle les AuNPs sont préparées par voie chimique suivant la méthode classique de Turkevich [6] puis déposées par drop-casting sur les électrodes de CV. Les caractérisations des AuNPs et des dépôts correspondants sur CV par diverses méthodes physicochimiques (MET, MEB-FEG, voltammétrie cyclique, ...) seront tout d'abord discutées. Puis les performances analytiques en termes de sensibilité et limite de détection seront abordées et comparées à celles obtenues précédemment avec les AuNPs électrodéposées. En particulier, on insistera sur la capacité du système présenté à mesurer des concentrations dans la gamme du picomolaire en 5 minutes de préconcentration.

- [1] Directive Cadre Européenne de l'Eau 2000/60/CE.
- [2] T. Hezard, K. Fajerweg, D. Evrard, V. Collière, P. Behra, P. Gros, *J. Electroanal. Chem.* **2012**, 664, 46.
- [3] T. Hezard, K. Fajerweg, D. Evrard, V. Collière, P. Behra, P. Gros, *Electrochim. Acta* **2012**, 73, 15.
- [4] T. Hezard, L. Laffont, P. Gros, P. Behra, D. Evrard, *J. Electroanal. Chem.* **2013**, 697, 28.
- [5] L. Laffont, T. Hezard, P. Gros, L.-E. Heimbürger, J. E. Sonke, P. Behra, D. Evrard, *Talanta* **2015**, 141, 26.
- [6] Turkevich, J.; Cooper Stevenson, P.; Hillier, J. *Discuss. Faraday Soc.* **1951**, 11, 55.

Réactivité d'une amine filmante pour la protection des aciers au carbone : Application à l'industrie nucléaire

J. Baux^{a,b}, N. Pébère^a, S. Delaunay^b, J. Tireau^b, M. Roy^c, D. You^c

^b*EDF Lab Les Renardières, Avenue des Renardières, 77250 Ecuelles, France.*

^c*CEA Saclay, 91400 Gif-sur-Yvette, France*

^a*CIRIMAT, Institut National Polytechnique de Toulouse, ENSIACET, 4 allée Emile Monso, 31030 Toulouse, France.*

L'industrie nucléaire est en constante recherche de voies d'optimisation afin d'améliorer la disponibilité des centrales. Concernant le circuit secondaire des réacteurs à eau sous pression (REP), les exploitants cherchent à limiter voire stopper les phénomènes de corrosion pouvant affecter les matériaux en acier au carbone, composant en grande majorité ce circuit. En effet, lors des phases d'arrêt, la corrosion généralisée de l'acier au carbone peut conduire à la dégradation de certains composants. En fonctionnement, les tuyauteries en acier au carbone subissent un phénomène de corrosion-érosion conduisant à diminuer leur épaisseur et engendrer la présence de produits de corrosion dans l'écoulement [1].

L'optimisation du conditionnement chimique du circuit secondaire en fonctionnement et des conditions de conservation lors des arrêts fait l'objet de recherches continues au sein d'EDF. L'utilisation d'inhibiteurs de corrosion, respectueux de l'environnement, de type amines filmantes (AF) constitue une voie d'étude intéressante afin de protéger les composants en acier au carbone en particulier lors des phases d'arrêt [2].

Le but de ce travail de thèse est d'étudier le comportement et l'efficacité d'une amine filmante pour la protection des aciers au carbone dans les conditions représentatives des centrales REP. Pour ce travail, les outils électrochimiques sont tout à fait adaptés pour identifier et caractériser l'adsorption d'un inhibiteur sur des surfaces métalliques en fonction des conditions de dépôt, choisies de manière à se rapprocher des conditions réelles.

Ainsi, il est par exemple possible de suivre par spectroscopie d'impédance électrochimique l'influence de paramètres physico-chimiques (pH, concentration en AF, température (cf. figure 1), vitesse d'écoulement) sur l'efficacité de l'inhibiteur vis-à-vis de la corrosion. En outre, les courbes de polarisation renseignent sur le caractère anodique, cathodique ou mixte de l'amine filmante déposée (cf. figure 2). Ces résultats seront complétés par des observations au microscope optique et des mesures d'angles de gouttes afin de faire le lien entre morphologie, caractère hydrophobe et efficacité inhibitrice des films formés.

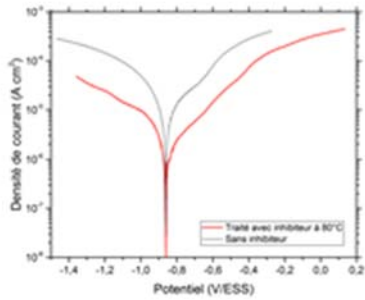


Figure 2 : Diagramme d'impédance obtenu pour des échantillons d'acier au carbone traités 30 min avec une amine filmante ($\text{pH} = 10$, $\Omega = 500 \text{ tr. min}^{-1}$, $[\text{AF}] = 100 \text{ mg.l}^{-1}$).

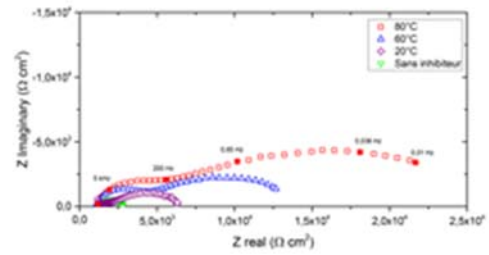


Figure 1 : Courbes de polarisation d'un échantillon traité 30 min à 80°C ($\text{pH} = 10$, $\Omega = 500 \text{ tr. min}^{-1}$, $[\text{AF}] = 100 \text{ mg.l}^{-1}$) et d'un échantillon non traité.

[1] C. W. Turner. *Fouling of nuclear steam generators: fundamental studies, operating experience and removal measures using chemical additives*. AECL Nuclear Review (2013); pp. 61-88.

[2] I. Betova, M. Bojinov, T. Saario. *Film-forming amines in steam/water cycles – structure, properties, and influence on corrosion and deposition process*. VTT; rapport de recherché VTT-R-03234-14 (2014); pp. 1-41.

L'électrochimie: un outil précieux pour une formulation rapide et efficace

Thomas Stimpfling, Florent Delian

RESCOLL (FRANCE)

8 Allée Geoffroy Saint-Hilaire 33615 PESSAC - France

Le chrome hexavalent a largement été utilisé dans le domaine des traitements de surface et des revêtements afin de protéger les pièces métalliques, notamment pour des applications aéronautiques. Cependant, en raison de sa forte toxicité, celui-ci est inscrit sur l'annexe XIV de la législation REACH interdisant ainsi son utilisation à partir de 2019. De fait, de nombreuses études ont été menées afin de trouver des alternatives sans pour autant aboutir à des résultats concrets. Il devient donc urgent de trouver des solutions de remplacements viables.

Dans cette optique, Rescoll s'investit depuis de nombreuses années sur le développement de revêtements anticorrosion à hautes valeurs ajoutées et sans chrome VI. Qu'elle se fasse via l'exposition au brouillard salin ou par impédance électrochimique, l'évaluation des propriétés anticorrosion d'un revêtement est extrêmement chronophage. De plus, ces techniques ne permettent d'avoir accès qu'à une partie de l'information. Pour répondre à cela, Rescoll a mis en place une technique de vieillissement accéléré électrochimiquement. Une comparaison des résultats obtenus par cette technique avec les méthodes usuelles (brouillard salin et impédance électrochimique) a permis de mettre en avant que les résultats obtenus après 24 h d'essais accélérés étaient comparables à ceux obtenus après 1 000 h d'exposition au brouillard salin ou après immersion dans une solution corrosive (0,5 M NaCl). Cette technique présente donc l'avantage indéniable de pouvoir réduire significativement le temps de caractérisation d'un revêtement tout en apportant de précieuses informations et constitue ainsi un excellent outil pour la discrimination des formulations.. Cette puissante technique de caractérisation, a notamment été utilisée dans le cadre du développement d'un revêtement et permis de converger très rapidement, grâce au délai réduit entres itérations, vers d'excellentes propriétés anticorrosion à savoir : aucune piqûration après 3 000 h d'exposition au brouillard salin (ISO 9227) et des longueurs de filaments inférieures à 2 mm après 1 000 h d'essais de corrosion filiforme (EN 3665).

Recyclage des batteries Ni-MH :

Etude préliminaire de La(III) et Pr(III) dans les fluorures fondus

J.Nicaise*, L.Massot, M.Gibilaro, P.Chamelot

Laboratoire de Génie Chimique, CNRS, INP, UPS, Université de Toulouse, France

**Auteur correspondant : j.nicaise@hotmail.fr*

Devant la hausse de la demande en lanthanides, des procédés de recyclage d'aimants permanents (NdFeB) et de batteries Ni-MH sont en voie de développement. Un de ces procédés propose de produire des lanthanides sous forme métallique ou de mischmétal (alliage de lanthanides) par voie électrochimique à partir d'oxydes de lanthanides dans les fluorures fondus. La première étape consiste donc à déterminer le comportement électrochimique dans ce milieu des différents constituants du mischmétal. Le cérium et le néodyme ayant déjà été étudié au LGC, le comportement électrochimique du lanthane et du praséodyme a été étudié dans LiF-CaF₂ entre 840 °C et 930 °C par voltamétries cyclique et à vague carrée et par chronopotentiométrie.

Il a été montré que La(III) et Pr(III) se réduisent sur électrode inerte en une étape quasi-réversible échangeant 3 électrons, respectivement vers 0.09 V/Li et 0.15 V/Li. Les coefficients de diffusion et les potentiels standards de La(III) et Pr(III) ont été déterminés à différentes températures.

La formation d'alliages avec le fer, le cuivre et le nickel a également été étudiée par voltamétrie cyclique et par chronopotentiométrie à relaxation de potentiel. Sur électrode de cuivre et de nickel, le potentiel de réduction des deux lanthanides a été observé à des potentiels plus élevés que sur électrode de molybdène. Alors que sur électrode de fer, le praséodyme forme des alliages tandis que le fer agit comme une électrode inerte vis-à-vis du lanthane. L'enthalpie libre de formation des différents intermétalliques formés a été déterminée par chronopotentiométrie à relaxation de potentiel et les produits de réduction ont été observés et caractérisés par microscopie électronique à balayage.

Hydrogénase comme catalyseur du processus de corrosion anaérobie de l'acier doux

Ingrid Rouvre ¹, Charles Gauquelin ², Isabelle Meynial-Salles ², Régine Basseguy ¹,

¹ : Laboratoire de génie chimique (LGC)

Institut National Polytechnique de Toulouse - INPT

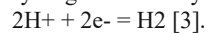
Site de labège 4 allée Emile Monso 31432 Toulouse - France

² : Laboratoire d'Ingénierie des Systèmes Biologiques et des Procédés (LISBP)

Institut National des Sciences Appliquées (INSA), Institut National des Sciences Appliquées [INSA]

135 Avenue de rangueil 31077 Toulouse cedex 04 - France

En biocorrosion, il est maintenant admis que les bactéries sulfato-réductrices (BSR) et thiosulfato-réductrices (BTR) sont les principales causes de l'accélération de la dégradation des aciers en milieu anaérobie [1]. Les hydrogénases, enzymes présentes chez des bactéries anaérobies (telles que les BSR) ou encore libres en solution ont été identifiées comme des protéines clé de cette biocorrosion [2]. En conditions anaérobies, les hydrogénases catalysent la réaction réversible



L'influence de la [Fe-Fe]-hydrogénase de *Clostridium acetobutylicum* sur la corrosion anaérobie d'un acier doux (S235JR) est étudiée selon le nombre et/ou la position des centres Fe-S contenus dans l'enzyme. Les méthodes électrochimiques (suivi de potentiel de corrosion, polarisation linéaire, électrolyse, impédance) couplées à des analyses de surface (MEB, EDX) et du milieu (ICP) ont montré que l'hydrogénase a un effet significatif sur le processus de corrosion de l'acier doux (S235JR) [4]. Après 24 heures d'immersion, en présence d'hydrogénase les rayures de polissage ne sont plus visibles (Figure 1) au MEB alors que sans hydrogénase et dans les mêmes conditions, elles restent visibles (Figure 2). Ainsi, la présence d'hydrogénase dans le milieu dévoile la structure cristallographique du matériau de la même façon qu'une attaque classique au Nital 3%. Les électrolyses réalisées à potentiel cathodique ont confirmé la catalyse de la réaction cathodique par l'hydrogénase, par transfert électronique direct, ce qui expliquerait l'augmentation de la corrosion du matériau. Le centre catalytique a été identifié comme étant le moteur de l'extraction des électrons, les centres Fe-S de l'enzyme n'ayant un rôle que de transfert des électrons entre l'acier doux et le centre catalytique de l'hydrogénase.

Références

[1] R. Avci, B. H. Davis, M. L. Wolfenden, I. B. Beech, K. Lucas, and D. Paul, "Mechanism of MnS-mediated pit initiation and propagation in carbon steel in an anaerobic sulfidogenic media," *Corros. Sci.*, vol. 76, pp. 267–274, Nov. 2013.

[2] M. Mehanna, R. Basseguy, M.-L. Delia, L. Girbal, M. Demuez, and A. Bergel, "New hypotheses for hydrogenase implication in the corrosion of mild steel," *Electrochim. Acta*, vol. 54, no. 1, pp. 140–147, Dec. 2008.

[3] A. Volbeda and J. C. Fontecilla-Camps, "Structure–function relationships of nickel–iron sites in hydrogenase and a comparison with the active sites of other nickel–iron enzymes," *Coord. Chem. Rev.*, vol. 249, no. 15–16, pp. 1609–1619, Aug. 2005.

[4] I. Rouvre and R. Basseguy, "Enhancement of the mild steel corrosion process by direct electron transfer between [Fe-Fe]-hydrogenase and material surface", *Corrosion Science*, article in press.

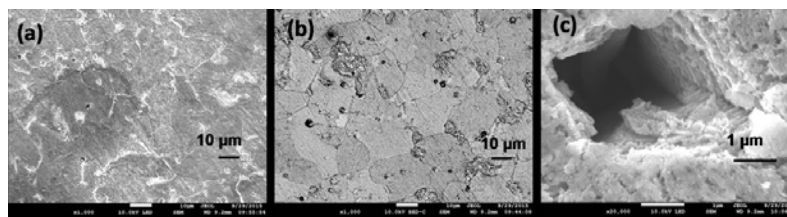


Figure 1 : Images MEB de la surface de l'acier S235JR après 24 heures d'immersion en milieu Tris-HCl en présence d'hydrogénase (160 µL) dans le sac de dialyse. (a) image classique, (b) image en rétrodiffusé, (c) piqûre

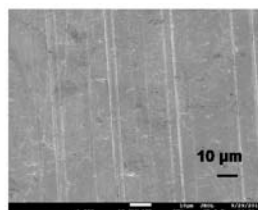


Figure 2 : Image MEB de la surface de l'acier S235JR après 24 heures d'immersion en milieu Tris-HCl sans hydrogénase (160 µL de solution contrôle) dans le sac de dialyse.

Influence de micro-structurations à la surface de l'électrode sur les performances électrochimiques d'un biofilm électroactif

Pierre Champigneux ¹, Cyril Renault-Sentenac ², David Bourrier ², Carole Rossi ², Alain Bergel ¹, Marie-Line Délia ¹

1 : Laboratoire de génie chimique (LGC) - [Site web](#)

CNRS : UMR5503, Université Paul Sabatier (UPS) - Toulouse III, Institut National Polytechnique de Toulouse - INPT

4 allée Emile Monso 31400 Toulouse - France

2 : Laboratoire d'analyse et d'architecture des systèmes [Toulouse] (LAAS) - [Site web](#)

Institut National Polytechnique de Toulouse - INPT, Université Paul Sabatier (UPS) - Toulouse III, CNRS :

UPR8001, Institut National des Sciences Appliquées [INSA] - Toulouse

7 Av du colonel Roche 31077 TOULOUSE CEDEX 4 - France

* : Auteur correspondant

Grâce à des micro-organismes adhérents sous forme de biofilm à la surface de l'anode, les piles à combustible microbiennes sont capables de transformer en énergie électrique l'énergie chimique contenue dans toute sorte de composés organiques. Au-delà des piles à combustible, la découverte de ce concept en 2002 a ouvert la voie au développement d'une large gamme de technologies dites électro-microbiennes. Les voies d'optimisation de ces systèmes électrochimiques microbiens sont multiples mais la compréhension des mécanismes mis en jeu à l'interface biofilms/électrodes lors des phases d'adhésion, de croissance et de production électrique du biofilm est primordiale pour l'évolution du domaine.

Notre travail a pour objectif de fournir les bases d'une micro-ingénierie des interfaces biofilms/électrodes. La nature de cette interface et, entre autres la topographie de l'électrode, influe sur l'adhésion bactérienne durant la phase de démarrage d'une pile à combustible microbienne, mais aussi sur la croissance du biofilm, sa structuration ou encore sur l'accessibilité des substrats et les mécanismes de transferts électroniques bactérie-électrode. Dans ce cadre, nous avons travaillé sur la formation de biofilms électroactifs de *Geobacter sulfurreducens* sur des anodes en or dont la rugosité est contrôlée à l'échelle nanométrique. Les biofilms sont formés en chronoampérométrie avec un potentiel imposé de 0.1 V/ECS en utilisant de l'acétate 10 mM comme substrat à oxyder. L'intensité du courant est d'abord nulle puis, après quelques jours, elle augmente au fur et à mesure que se forme le biofilm électro-catalytique à la surface de l'anode. Le courant se stabilise puis décroît lorsque le substrat s'épuise. Des densités de courant de 2.8 A/m² sont ainsi obtenues sur des électrodes lisses. En structurant la surface de l'électrode avec des piliers d'une centaine de micromètres de hauteur et des écartements variables, l'intensité du courant obtenu est beaucoup plus élevée que sur la même surface lisse. Il a été démontré que l'augmentation de l'intensité du courant est proportionnelle à la surface spécifique disponible pour le développement du biofilm. En outre les microstructures permettent une meilleure adhésion et la formation d'un biofilm plus robuste.

Ce travail a été mené au sein du projet Koropokkuru (ANR-14-CE05-0004).

COMPORTEMENT EN CORROSION DE L'ALLIAGE D'ALUMINIUM 2024 REVÊTU D'UNE COUCHE DE CONVERSION A BASE DE CHROME TRIVALENT

Romain Saillard ¹, Bernard Viguière ¹, Gregory Odemer ¹, Benoît Fori ², Christine Blanc ¹

¹ : Centre interuniversitaire de recherche et d'ingénierie des matériaux (CIRIMAT)

Université Paul Sabatier (UPS) - Toulouse III, CNRS : UMR5085, Institut National Polytechnique de Toulouse - INPT

4 allée Emile Monso 31030 Toulouse Cedex 4 - France

² : Mecaprotec Industries

31605 Muret Cedex, France - France

Depuis plus de 50 ans, les traitements de chromatisation sont largement utilisés pour améliorer la résistance à la corrosion des alliages d'aluminium. Cependant, les traitements actuels contiennent du chrome hexavalent ; ce composé, dangereux pour l'environnement et la santé, est destiné à être supprimé progressivement, et cela dès 2017, en réponse à la réglementation européenne REACH. C'est pour cette raison que les industriels du domaine aéronautique ont développé de nouvelles formulations à base de chrome trivalent. Le projet NEPAL (NouvElles Protection des ALuminiums), qui regroupe différents acteurs de l'industrie aéronautique, s'inscrit dans cette dynamique : l'une des actions de ce projet a pour objectif une meilleure compréhension de la résistance à la corrosion d'alliages d'aluminium, revêtus d'une couche de conversion au chrome trivalent, en prenant en compte l'état métallurgique des matériaux.

L'étude est menée sur l'alliage d'aluminium 2024, traditionnellement utilisé dans le secteur aéronautique, pour lequel différentes microstructures sont considérées : la première caractéristique d'une tôle fine laminée à froid, la seconde d'une tôle épaisse laminée à chaud. Le travail réalisé a consisté dans un premier temps à caractériser la microstructure et le comportement en corrosion du matériau non revêtu, et dans un deuxième temps à étudier la résistance à la corrosion du matériau revêtu. Pour ces deux axes, l'influence de la microstructure ainsi que celle de l'état de surface ont été évaluées.

L'approche expérimentale combine donc des observations des différentes microstructures, en microscopie optique et microscopie électronique à balayage, à des essais électrochimiques stationnaires et non stationnaires visant à évaluer le comportement en corrosion des différents échantillons. Les premiers résultats montrent (i) des microstructures significativement différentes pour les deux épaisseurs de tôle de l'alliage d'aluminium 2024, (ii) une influence plus marquée de la microstructure par rapport à l'état de surface quant à la tenue en corrosion du matériau revêtu d'une couche de conversion au chrome trivalent.

Spectroscopie d'impédance électrochimique locale : un outil performant pour l'étude des mécanismes d'inhibition de la corrosion de l'alliage d'aluminium 2024

Emilie Lebon, Nadine Pébère

Centre interuniversitaire de recherche et d'ingénierie des matériaux (CIRIMAT)

Institut National Polytechnique de Toulouse - INPT

4 allée Emile Monso BP44362 31030 Toulouse cedex 4 - France - France

L'alliage d'aluminium 2024 possède une microstructure hétérogène avec la présence de particules intermétalliques grossières, composées notamment de cuivre. Ces particules jouent un rôle primordial dans les phénomènes de corrosion de l'alliage qui sont en grande partie liés au couplage galvanique entre les particules intermétalliques et la matrice environnante [1]. Dans le but de mieux comprendre ces mécanismes de corrosion localisée, des travaux antérieurs ont été réalisés en utilisant un système modèle simple, basé sur un couple cuivre pur/aluminium pur, qui permet de simuler le comportement du couplage galvanique particule/matrice. Il a été mis en évidence une forte augmentation du courant cathodique de réduction de l'oxygène à l'interface Al pur/Cu pur qui induit un phénomène d'alcalinisation locale responsable de la dégradation importante du système [2].

Afin de limiter les processus de corrosion, une étude systématique sur l'efficacité de différents inhibiteurs de corrosion organiques a été entreprise grâce à ce couple modèle. Il a été ainsi montré dans des travaux récents, qu'un mélange de 8-hydroxyquinoline (8-HQ) et de benzotriazole (BTA) conduisait à une protection plus efficace que celle apportée par les inhibiteurs utilisés séparément [3].

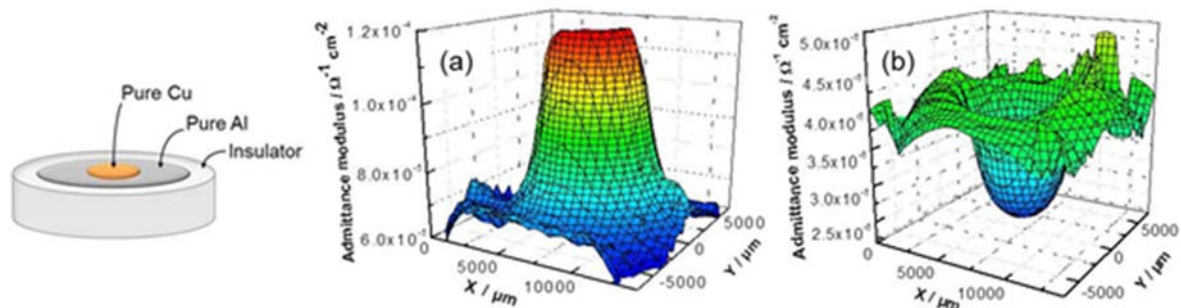
Suite à ces résultats encourageants, plusieurs autres composés ont été évalués afin de comparer leur efficacité en tant qu'inhibiteur potentiel pour l'alliage 2024. Les mesures électrochimiques ont été effectuées dans une solution aqueuse de NaCl en présence des inhibiteurs seuls ou en mélange. L'utilisation de la spectroscopie d'impédance électrochimique locale a permis de mieux comprendre l'action de chaque inhibiteur sur le couplage galvanique et les résultats seront présentés lors de l'exposé.

References

[1] N. Birbilis, R.G. Buchheit, *J. Electrochem. Soc.*, 152 (2005) B140.

[2] J.-B. Jorcin, C. Blanc, N. Pébère, B. Tribollet, V. Vivier, *J. Electrochem. Soc.*, 155 (2008) C46.

[3] S. Marcelin, N. Pébère, *Corros. Sci.*, 101 (2015) 66.



Conception d'un procédé d'électrosynthèse microbienne médié par la production d'hydrogène

Zoi Vahlas, Luc Etcheverry, Benjamin Erable, Alain Bergel

Laboratoire de génie chimique (LGC)

CNRS : UMR5503, Université Paul Sabatier [UPS] - Toulouse III, Institut National Polytechnique de Toulouse -

INPT, Université Paul Sabatier (UPS) - Toulouse III

Site de Basso-Cambo BP 1301 5 rue Paulin Talabot 31106 Toulouse cedex 1 - France

Le projet Biorare vise à proposer une alternative à la production de produits chimiques et de combustibles qui sont, pour l'instant, essentiellement produits à partir de matières premières non renouvelables. Il a aussi pour but de valoriser les déchets alimentaires, appelés biodéchets, qui représentent plus de 22 millions de tonnes par an en France.

Dans ce cadre, la présente étude a pour objectif de développer un procédé d'électrosynthèse microbienne en découplant l'électrolyse microbienne alimentée en biodéchets qui produit de l'hydrogène, en amont, et l'utilisation de l'hydrogène au sein d'un contacteur gaz-liquide (CGL) pour la production de molécules organiques en aval.

Dans la cellule d'électrolyse microbienne (CEM) des biodéchets sont utilisés à l'anode comme substrat à oxyder. L'électrolyte est composé d'eaux usées ou digestats qui sont également une source de vitamines et micro-nutriments inoculés par des boues activées de station d'épuration qui apportent les microorganismes qui forment le biofilm électro-catalytique à la surface de l'anode. Les électrons produits à l'anode par l'oxydation des biodéchets sont utilisés dans le compartiment cathodique pour réduire l'eau en dihydrogène. Le dihydrogène produit est ensuite dirigé dans les CGL et complété par du dioxyde de carbone. Les microorganismes contenus dans les CGL permettent de convertir ce mélange gazeux en molécules d'intérêts comme l'acétate, le butyrate ou l'éthanol.

Les travaux présentés ont deux objectifs : d'une part optimiser les performances de la bioanode alimentée en biodéchets en étudiant les effets de la nature du substrat, de la régulation du pH, de la température et de la conductivité de l'électrolyte, d'autre part d'évaluer la possibilité d'augmenter les vitesses de production des molécules d'intérêt dans un contacteur gaz-liquide isolé de la CEM par l'ajout de catalyseurs solides.

En l'état actuel, nous avons produit, avec les biodéchets, une densité maximale de courant de 0,4 A/m² qui reste très inférieure à la densité maximale de courant obtenue avec de l'acétate (11 A/m²). Les premiers résultats au sein des CGL donnent des productions d'acétate allant jusqu'à 6 g/L et de butyrate de 2,6 g/L.

Ce travail a bénéficié du support de l'Agence Nationale de la Recherche (ANR) dans le cadre du programme Investissement d'Avenir, projet BIORARE (ANR-10-BTBR-02).

Design and manufacturing of electrochemical microsensors for the real time monitoring of mitochondria's function in the framework of Acute Myeloid Leukemia (AML)

Lemercier Gabriel 1, @

Centre de Recherche en Cancérologie de Toulouse (CRCT et LAAS-CNRS)

Université Paul Sabatier (UPS) - Toulouse III, Hôpital Purpan, CHU Toulouse, Inserm : U1037

Place du Docteur Baylac - BP 3028 - 31024 Toulouse Cedex 3 - France

The common relapses observed in patients suffering of acute myeloid leukemia after regular treatment with cytarabine and daunorubicin are considered to be caused by the chemoresistance of some residual leukemic stem cells. Our hypothesis to explain this chemoresistance consist in a metabolic approach initiated by Otto Heinrich Warburg in 1923. Warburg was indeed the first to put forward a metabolic reprogramming of tumor cells which involves to favour aerobic glycolysis instead of oxidative phosphorylation to produce adenosine triphosphate (ATP).

In this context the aim of the MITAML project is to design and produce electrochemical microsensors permitting the in vitro analysis of the mitochondrial function in order to decipher the heterogeneity of cancer cells by identifying the specific metabolic and energetic status of resistant leukemic cells.

Those sensors are manufactured by successive depositions of insulator and conductive materials on a glass substrate using techniques derived from the microelectronics. This stack of layers is then drilled by reactive ion etching (RIE) to obtain microwells with integrated nanoring electrodes. This particular geometry will permit to confine the metabolic biomarkers (oxygen, hydrogen peroxide, protons...) in a volume of few picoliters and so maximize the sensor's sensitivity.

Multiphysics simulations have been performed to optimize the geometry of single microwells but also to determine the best configuration of microwells arrays to ensure to preserve all advantages of ultramicroelectrodes (UME). A first batch of sensors has been realized and characterized electrochemically in model solutions. Finally first tests with isolated mitochondria have been carried out highlighting the need to develop solutions allowing the normalization of the measurements.

Utilisation de cathodes liquides pour le retraitement du combustible du Réacteur à Sel Fondu

Christophe Remazeilles, Mathieu Gibilaro, Laurent Massot, Pierre Chamelot

Laboratoire de Génie Chimique UMR 5503

Université Paul Sabatier-Toulouse III

TOULOUSE - France

Dans le cadre du développement des réacteurs de nouvelle génération, le réacteur à sels fondus (MSFR) est une option prometteuse. Le combustible est liquide (LiF-ThF₄ et UF₄) et sert également de fluide caloporteur. Dans ce concept, un retraitement complet du combustible est envisagé afin de recycler le sel combustible : une extraction des actinides est d'abord réalisée (éléments les plus radioactifs), suivie de l'extraction des lanthanides (éléments neutrophages).

Cette étude s'est portée sur la faisabilité de l'extraction des lanthanides sur cathode de métal liquide, le but étant de réduire les lanthanides sans réduire le thorium (solvant).

Le thorium nécessitant des conditions particulières d'utilisation (radioactif), le solvant sélectionné est LiCl-LiF à 850°C, le but étant d'extraire un lanthanide, le néodyme, sur une cathode liquide (Bi ou Sn) par électrolyse galvanostatique (80mA). Après caractérisation du comportement électrochimique des métaux liquides, cette étude a montré un fort déplacement du potentiel de réduction des ions lithium sur métal liquide. Cet effet de dépolarisation est tel que la réduction des ions néodyme est alors impossible.

Afin d'extraire les lanthanides, la formation par électrolyse d'alliages métal liquide-lithium est envisagée afin de diminuer le potentiel de la cathode par augmentation de l'activité du Li dans le métal liquide, et ainsi d'atteindre le potentiel de réduction du néodyme.

$$E_{\text{Bi-Li}} = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a_{\text{Li}^+}}{a_{\text{Li in Bi-Li}}} \right)$$

Pour les différentes électrolyses réalisées, le métal liquide et le lithium ont été dosés par ICP-AES. Une corrélation entre le potentiel de la cathode pendant l'électrolyse et la fraction molaire de lithium insérée dans le métal liquide a été déterminée. Après ajout de NdF₃ dans LiCl-LiF, des essais d'extraction de Nd ont été menés sur Bi et Sn. Après dosage des éléments de la cathode, le potentiel de réduction de Nd(III) dans Bi-Li a été estimé, permettant de déduire la fraction molaire minimum de Li à insérer. Enfin, les taux d'extraction du néodyme ont été calculés.

Capteurs électrochimiques pour la mesure *in situ* des sels nutritifs dans l'océan

Ivan Romanytsia ¹, Dancheng Chen Legrand ¹, Carole Barus ¹, Nicolas Striebig ², Véronique Garcon ¹

1 : Laboratoire d'études en Géophysique et océanographie spatiales (LEGOS)

CNRS : UMR5566, Institut de recherche pour le développement [IRD], CNES, Observatoire Midi-Pyrénées, INSU, Université Paul Sabatier (UPS) - Toulouse III
14 avenue Edouard Belin 31400 Toulouse - France

2 : Observatoire Midi-Pyrénées (OMP)

Observatoire Midi-Pyrénées - OMP (FRANCE)

14 avenue Edouard BELIN 31400 TOULOUSE - France

* : Auteur correspondant

Le développement de capteurs électrochimiques *in situ*, miniatures, autonomes pour la mesure de la concentration de sels nutritifs dans l'eau de mer tels que les silicates et les phosphates, nous permettra de progresser dans notre compréhension du rôle de l'océan dans l'évolution du climat. Les complexes électroactifs silico- et phosphomolybdiques sont formés *in situ* après une simple oxydation d'une électrode de molybdène. Pour atteindre le pH acide souhaité, une membrane non-échangeuse de protons est utilisée pour isoler la contre-électrode et empêcher ainsi la réduction des protons formés [1].

Les derniers voltammogrammes cycliques obtenus avec le premier capteur Silicate immergeable seront présentés.

Dans le cas des phosphates, afin d'éviter l'interférence des silicates, l'oxydation d'une 2ème électrode de molybdène, placée dans un autre compartiment, séparé par une membrane échangeuse de protons est nécessaire. Ainsi le ratio protons/molybdates de 70 est atteint dans le compartiment de mesure permettant de détecter uniquement le complexe phosphomolybdique [2]. La voltammétrie à vague carrée (SWV), méthode impulsionnelle, différentielle, offrant une sensibilité accrue comparée aux autres méthodes électrochimiques conventionnelles (voltammétrie cyclique, chronoampérométrie) est proposée pour la détection du complexe phosphomolybdique. Une optimisation des paramètres de la SWV a été réalisée et une discussion de l'influence de la fréquence sur la droite de calibration des phosphates sera présentée dans une cellule dite «ouverte» puis validée avec un prototype de laboratoire miniaturisé (< 400 µL) [3].

Ces travaux ont été réalisés dans le cadre du projet SenseOCEAN: Marine sensors for the 21st Century, financé par le 7ème programme cadre (FP7 – Grant Agreement n° n°614141 (<http://www.senseocean.eu/>)).

[1] Lacombe *et al.*, Talanta 77 (2008) 744-750

[2] Jonca *et al.*, Electrochimica Acta 88 (2013) 165-169

[3] C. Barus, I. Romanytsia *et al.*, Talanta (2015) soumis

Comportement électrochimique du néodyme en milieu chlorure et chloro-fluorure fondus

L. Diaz^{*a}, P. Chamelot^b, M. Gibilaro^b, L. Massot^b, M. Bertrand^a, J. Serp^a

^a CEA Marcoule, DEN/DRCP/SMCS/LDPS, 30207 Bagnols-sur-Cèze, France

^b Laboratoire de Génie Chimique UMR 5503 CNRS-INP-UPS, 118 route de Narbonne, 31062 Toulouse

* Auteur correspondant : laure.diaz@cea.fr

Les procédés pyrochimiques les plus développés pour le traitement des combustibles nucléaires usés métalliques sont actuellement réalisés par électroraffinage dans LiCl-KCl entre 450°C et 500°C. Si la récupération de l'uranium par électrolyse sur cathode solide inerte (graphite, acier ...) est bien maîtrisée, la séparation efficace du plutonium et des actinides mineurs des produits de fission est moins mature. Le dépôt de ces éléments sur des électrodes solides inertes est entravé par des réactions d'oxydoréduction entre le dépôt métallique et les cations dissous dans le solvant salin (états d'oxydation multiples de l'américium et du néodyme par exemple). De nombreux matériaux de cathode ont été testés (M = Cd, Bi, Al, Ga, Ga-In ...) pour surmonter ces difficultés et pour déposer sélectivement les actinides (An) en laissant les lanthanides (produits de fission neutrophages) dans le bain. Cependant ces options rendent le schéma de traitement plus complexe puisque les actinides sont obtenus sous forme d'alliage An-M, une étape supplémentaire est nécessaire afin de recycler le métal (séparation actinide/matériau de cathode). De plus, les facteurs de séparation des produits de fission obtenus par alliage An-M sont systématiquement plus faibles que sur des électrodes solides inertes.

Le comportement électrochimique néodyme est étudié dans ce travail car son élaboration sur électrode inerte conduit à des rendements de récupération faibles. Ceci est généralement attribué à la réaction chimique entre le néodyme Nd(0) électrodéposé et son sel de chlorure (NdCl₃) qui conduit à la formation de NdCl₂.



Les rendements d'élaboration de Nd métal sont étudiés en utilisant des méthodes transitoires électroanalytiques (voltampérométrie cyclique, à vague carrée et chronopotentiométrie inverse) dans différentes conditions de fonctionnement (composition du solvant, température, concentration de soluté, densité de courant ...). La stabilité de NdCl₂ est également abordée en milieu réducteur par ajout du néodyme métallique en excès dans LiCl-KCl-NdCl₃.

Des ajouts de fluorures ont été réalisés en milieu chlorure permettant ainsi de stabiliser les hauts degrés d'oxydation des espèces en solution. Cet ajout permet de supprimer l'intermédiaire Nd²⁺ et la réaction chimique et de stabiliser l'espèce Nd³⁺. Des essais d'extraction sont réalisés afin de comparer l'élaboration de néodyme métal en milieu chlorure et chloro-fluorure.

Caractérisation de la résistance à la corrosion d'alliages de magnésium par spectroscopie d'impédance électrochimique

Samuel Leleu ^{1, 2}, Nadine Pébère ¹, Bertrand Davijose ²

¹ : Centre interuniversitaire de recherche et d'ingénierie des matériaux (CIRIMAT)

Université Paul Sabatier (UPS) - Toulouse III, CNRS : UMR5085, Institut National Polytechnique de Toulouse - INPT

² : IRT Saint-Exupéry

Institut National Polytechnique de Toulouse - INPT, Université de Toulouse Paul Sabatier

L'industrie aéronautique est à la recherche de matériaux avec une faible densité et une bonne résistance mécanique permettant l'allégement des structures. Les alliages de magnésium de nouvelle génération présentent une masse volumique inférieure à $1,9 \text{ g.cm}^{-3}$ et de bonnes propriétés mécaniques permettant de répondre à ce besoin [1]. Cependant, leur usage est limité en partie par l'absence d'une solution de protection anticorrosion efficace et respectueuse de l'environnement liée à la forte réactivité du matériau. En outre, le mécanisme de corrosion du magnésium n'est pas élucidé et est toujours sujet à controverse [2]. Par ailleurs, si le rôle de certains éléments d'alliages, comme l'aluminium, a été largement étudié, celui des terres rares est toujours discuté.

Un des objectifs de ce travail de thèse est de comparer la résistance à la corrosion de plusieurs nuances d'alliages de magnésium utilisés en aéronautique. L'impédance électrochimique constitue un outil de choix pour le suivi au cours du temps des processus de corrosion dans un milieu aqueux [3].

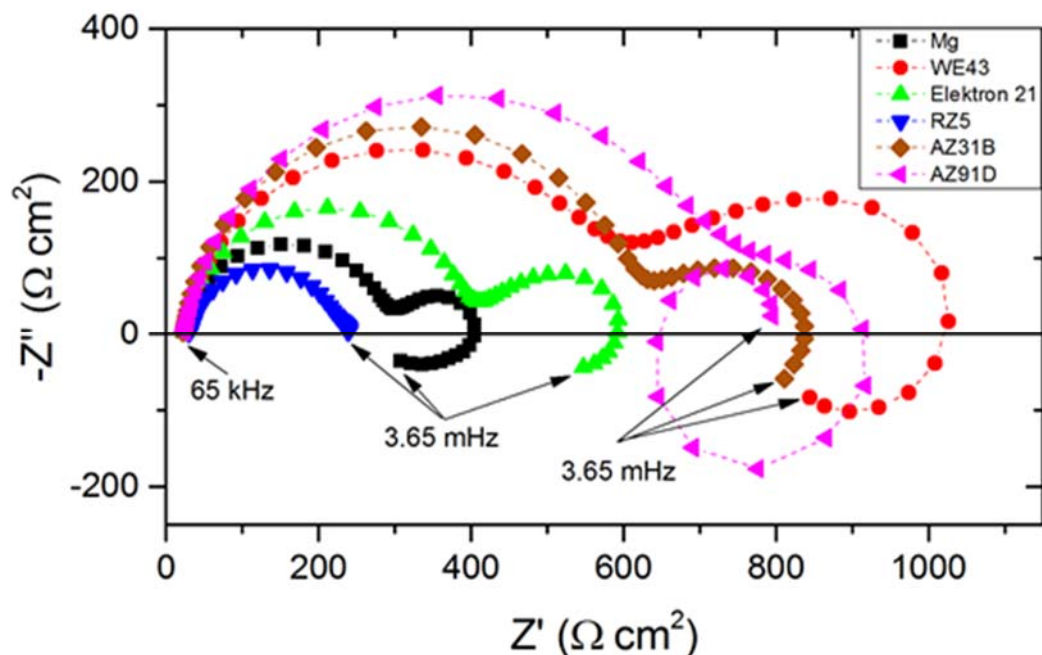
Les diagrammes d'impédance obtenus au cours du temps d'immersion pour le magnésium pur et plusieurs nuances d'alliages, avec une électrode tournante dans une solution de Na_2SO_4 0,1 M, seront présentés et discutés. La figure 1 montre par exemple les diagrammes tracés en coordonnées de Nyquist pour les différents alliages de l'étude après 72 h d'immersion dans un milieu Na_2SO_4 . La résistance de transfert de charge, associée à la première boucle capacitive, permet l'évaluation de la vitesse de corrosion. Ainsi, l'AZ91D, l'AZ31B et le WE43B présentent les meilleures résistances à la corrosion. Les courbes courant-tension ainsi que les micrographies obtenues sur les différents alliages avant et après immersion dans la solution agressive seront présentées pour discuter le rôle des éléments d'addition sur leur comportement vis-à-vis de la corrosion.

[1] M. Bannister, A. Mouritz. « Magnesium alloys for aerospace structures ». Introduction to aerospace materials. 2009, 224–231.

[2] G. S. Frankel, S. Fajardo, B. M. Lynch. Faraday Discuss. 180 (2015) 11–33.

[3] G. Baril, G. Galicia, C. Deslouis, N. Pébère, B. Tribollet, V. Vivier. J. Electrochem. Soc. 154 (2007) C108–C113.

Remerciements : Les auteurs tiennent à remercier les sociétés Mapaero (Pamiers, France) et Prodem (Cornebarrieu, France) pour leur implication dans le projet SURFINNOV.



Communications par poster

Protocole de mesures du couple Eh/pH in situ dans le sol. Influence du fer sur le couple Eh/pH.

Ludovic Palayret, Jeremy Cottes, Alain Moreau, Alix Sournia-Saquet

Laboratoire de chimie de coordination (LCC)

CNRS : UPR8241, Université Paul Sabatier-Toulouse III - UPS (FRANCE)

205 Route de Narbonne 31077 TOULOUSE CEDEX 4 - France

* : Auteur correspondant

Face à l'émergence d'une crise alimentaire, énergétique et écologique, l'agriculture doit désormais être productive mais aussi durable. L'agro-écologie est une des solutions : elle s'appuie sur des processus et mécanismes naturels pour favoriser l'apport d'éléments nutritifs et la mise à disposition de bioéléments pour les plantes dans le but de diminuer la dépendance aux intrants agricoles de synthèse. Nombreux sont les facteurs qui interviennent dans la mise à disposition pour la culture des nutriments présents dans le sol.

Plusieurs auteurs ont montré que les plantes fonctionnaient au sein d'une gamme interne Eh/pH bien spécifique [1] et qu'elles modifiaient ces paramètres dans la rhizosphère pour assurer leur croissance. La majorité des plantes cultivées ont un pH optimal situé entre 6,5 et 7. Pour le potentiel d'oxydoréduction ($E_h = E$ vs ENH), les valeurs optimales de croissance des plantes sont comprises entre 400 et 450 mV/ENH [1]. Le couple Eh/pH, en plus d'avoir une influence sur la croissance de la plante, détermine aussi la chimie du sol, notamment la solubilisation des éléments nutritifs du sol [1].

Un des objectifs de l'étude est la mise au point d'un protocole de mesures des paramètres clés (le pH, le potentiel redox (Eh) et la conductivité ionique (σ)) d'un sol de type boulbène. La difficulté réside dans la nécessité de réaliser les mesures directement dans la terre en présence de plantes pendant 2 mois. Dans une seconde partie, sera étudié le comportement d'un nutriment de la plante, le fer, dans le boulbène (coefficient de diffusion, influence des ligands du fer, seuil de détection, etc.).

[1] Husson O., Redox potential (Eh) and pH as drivers of soil/plant/microorganism systems: a transdisciplinary overview pointing to integrative opportunities for agronomy. *Plant Soil* (2013) 362, p389–417

[2] Michel J.C., Tessier D. and Favrot J.C., Comportement et organisation de sols de Boulbène dans le Tarn, *Étude et Gestion des Sols*, (2003) Vol 10, 2, p 71-80

Elaboration de revêtements par oxydation micro-arcs sur alliage de titane TA6V

Marie Laveissière ^{1, 2}, Hélène Cerda ¹, Laurent Arurault ²

1 : IRT Saint Exupéry

118, route de Narbonne - CS 44248, 31432 Toulouse cedex 4 - France

2 : Centre interuniversitaire de recherche et d'ingenierie des matériaux (CIRIMAT)

Université Paul Sabatier (UPS) - Toulouse III, CNRS : UMR5085, Institut National Polytechnique de Toulouse - INPT

Bâtiment CIRIMAT, 118,route de Narbonne 31062 TOULOUSE CEDEX 4 - France

Dans le domaine aéronautique, le poids des structures est une problématique primordiale qui requiert l'utilisation d'alliages métalliques légers, tels que les alliages d'aluminium, de titane, ou plus récemment de magnésium. Cependant des trois, seuls les alliages de titane permettent une tenue en service en température des pièces, à l'exemple des systèmes de circulation d'air chaud. Dans ces cas, le titane et ses alliages sont donc privilégiés, malgré leur densité plus importante (4,51g/cm³). Ainsi, le TA6V (ou Titane Grade 5) est l'alliage de titane le plus utilisé pour les applications aéronautiques car il possède de très bonnes propriétés thermiques et mécaniques, et ce même à chaud (température d'utilisation comprise entre 100 et 400°C). Cependant, cet alliage présente de mauvaises propriétés tribologiques, c'est-à-dire de résistance au frottement et à l'usure, qu'il convient d'améliorer.

Le présent travail s'inscrit dans le cadre d'une collaboration entre l'Institut de Recherche Technologique (IRT) Antoine de Saint-Exupéry et le Centre Interuniversitaire de Recherche et d'Ingénierie des Matériaux (CIRIMAT-UT3), et constitue une partie du projet SURFINNOV. Du point de vue scientifique, ce travail a pour objectif d'améliorer les propriétés tribologiques surfaciques de l'alliage TA6V, par l'élaboration de revêtements grâce à un procédé électrochimique nommé « Oxydation Micro-Arcs » (OMA).

Une synthèse bibliographique a tout d'abord permis de mettre en évidence :

- d'un point de vue général, l'influence des paramètres opératoires (substrat, électrolyte, paramètres électriques...) du procédé OMA sur les caractéristiques des revêtements ainsi élaborés,
- d'un point de vue particulier, les corrélations entre ces caractéristiques et les propriétés tribologiques d'usage.

Sur la base de cette synthèse bibliographique, un électrolyte de référence et des paramètres électriques spécifiques ont été sélectionnés, ce qui a permis d'élaborer et de caractériser les premiers revêtements sur alliage TA6V.

Ordered Layered Dendrimers Constructed from Two Known Dendrimer Families. Inheritance and Emergence of Properties.

Béatrice DELAVAUX-NICOT,^{*a,b} Hanna DIB,^{a,b} Cyrille REBOUT,^{a,b} Régis
LAURENT,^{a,b} Sonia MALLET-LADEIRA,^{a,b} Alix SOURNIA-SAQUET,^{a,b} Menyhart
SAROSI,^c Evamarie HEY-HAWKINS,^c Jean-Pierre MAJORAL,^{a,b} Anne-Marie
CAMINADE,^{*a,b}

^a CNRS, LCC (Laboratoire de Chimie de Coordination), 205 route de Narbonne, BP 44099, F-31077, Toulouse
Cedex 4, France.

^b Université de Toulouse, UPS, INPT, F-31077 Toulouse Cedex 4, France.

^c Institute of Inorganic Chemistry, Universität Leipzig, Johannisallee 29, 04 103 Leipzig, Germany.

E-Mail: Beatrice.Delavaux-Nicot@lcc-toulouse.fr

Despite the extraordinary diversity of dendrimeric structures that have been synthesized to date,^[1] most of them have a uniform internal chemical composition at all layers. Only few examples of layered dendrimers are known,^[2] and none of them is composed of intimately mixed monomers pertaining to two known families of dendrimers in equal amounts. To validate this new concept of “mixed” dendrimers with layered controlled architecture, we have prepared an unprecedented family of dendrimers by alternation of two building blocks issued from the phosphorhydrazone and the triazine-piperazine dendrimer families.

These original ordered “mixed” multilayered dendrimers **6-Gn** exhibit properties coming not only from their dendrimer precursors but also inherent from their unique combination. Indeed, the “mixed” family has its own uncommon properties as new electronic characteristics and its remarkable electrochemical behavior. Recently, comparing the relative signal intensities of two organic redox centers in core-shell (perylene-diimide-fullerene) dendrimers^[3] we have shown that electrochemistry could be useful to follow the growth of these species, which is rather scarce. To the best of our knowledge, here, the **6-Gn** family is the first example of a fully organic dendrimer family whose growth can be monitored by simple electrochemical techniques (as all the synthetic steps are easily observed) clearly evidencing and quantifying an even-odd generation dependence.^[4] All this work opens large perspectives for the design

of new families of layered dendrimers, but also of macromolecules in general for various applications.

References

- [1] a) *Dendrimers and Other Dendritic Polymers* (Eds.: J. Fréchet, D. Tomalia), J. Wiley & Sons Ltd, Hoboken, **2001**; b) *Dendrimers: Towards Catalytic, Material and Biomedical Uses* (Eds.: A.M. Caminade, C.O.Turrin, R. Laurent, A. Ouali, B. Delavaux-Nicot), J. Wiley & Sons Ltd, Chichester, **2011**.
- [2] Selected examples. a) P. Antoni, D. Nystrom, C. J. Hawker, A. Hult, M. Malkoch, *Chem. Commun.* **2007**, 2249-2251 R. b) Sharma, N. Kottari, Y. M. Chabre, L. Abbassi, V. Shiao, R. Roy, *Chem. Commun.* **2014**, 50, 13300-13303; c) N. Katir, N. El Brahmi, A. El Kadib, S. Mignani, A. M. Caminade, M. Bousmina, J. P. Majoral, *Chem.-Eur. J.* **2015**, 21, 6400-6408.
- [3] U. Hahn, J. F. Nierengarten, B. Delavaux-Nicot, F. Monti, C. Chiorboli, N. Armaroli, *New J. Chem.* **2011**, 35, 2234-2244.
- [4] H. Dib, C. Rebut, R. Laurent, S. Mallet-Ladeira, A. Sournia-Saquet, M. Sarosi, E. Hey-Hawkins, J.-P. Majoral, B. Delavaux-Nicot, A.-M. Caminade, *Chem.-Eur. J.* **2016**, in press; DOI: 10.1002/chem.201601354.

Homoleptic and Heteroleptic Ru(II) Complexes with Extended Phenanthroline-Based Ligands

Béatrice DELAUAUX-NICOT,^{*a,b} Filippo MONTI,^d Uwe HAHN,^c Eleonora PAVONI,^d
Jean-François NIERENGARTEN,^{*c} Nicola ARMAROLI^{*d}

^a CNRS, LCC (Laboratoire de Chimie de Coordination), 205 route de Narbonne, BP 44099, F-31077, Toulouse Cedex 4, France.

^b Université de Toulouse, UPS, INPT, F-31077 Toulouse Cedex 4, France.

^c Laboratoire de Chimie des Matériaux Moléculaires, Université de Strasbourg et CNRS (UMR 7509), 25 rue Becquerel, 67087 Strasbourg Cedex 2, France.

^d Istituto per la Sintesi Organica e la Fotoreattività, Consiglio Nazionale delle Ricerche, Via Gobetti 101, 40129 Bologna, Italy.

E-Mail: Beatrice.Delavaux-Nicot@lcc-toulouse.fr

One of our aims is to prepare systems with extended absorption in the Vis. region and long-lived excited states, which can be exploited as light harvesting units in artificial photosynthetic systems or solar cells.^[1]

Here, we present the study of four Ru(II) complexes of general formula $[\text{Ru}(\text{PT})_3]^{2+}$, $[\text{Ru}(\text{NT})_3]^{2+}$, $\text{Ru}(\text{PT})(\text{bpy})_2]^{2+}$, and $[\text{Ru}(\text{NT})(\text{bpy})_2]^{2+}$, where **PT** = 10,13-bis((triisopropylsilyl)ethynyl)dipyrido[3,2-*a*:2',3'-*c*]phenazine, **NT** = 10,15-bis((triisopropylsilyl)ethynyl)benzo[*l*]dipyrido[3,2-*a*:2',3'-*c*]phenazine and **bpy** = 2,2'-bipyridine.^[2] **PT** and **NT** are alkynyl derivatives^[3] of dipyrido[3,2-*a*:2',3'-*c*]phenazine (**dppz**) and benzo[*l*]dipyrido[3,2-*a*:20,30-*c*]phenazine (**dppn**). Their Ru(II) complexes were found to exhibit low-lying electronic levels of both metal-to-ligand charge transfer (MLCT) and ligand-centered nature (LC).^[4] They are normally poor emitters, but literature luminescence data are scattered.^[5]

Our present purposes are: i) to illustrate the electrochemical and photophysical properties of our new complexes; ii) to show how the results of DFT and TD-DFT calculations are in agreement with the latter experimental data; iii) to provide exhaustive photophysical data for Ru(II) homoleptic complexes with such ligands, a relatively elusive topic in current literature.

References

- [1] (a) V. Balzani, A. Credi, M. Venturi, *ChemSusChem* **2008**, *1*, 26-58; (b) M. Grätzel, *J. Photochem. Photobiol.* **2003**, *C 4*, 145-153.
- [2] F. Monti, U. Hahn, E. Pavoni, B. Delavaux-Nicot, J.-F. Nierengarten, N. Armaroli, *Polyhedron* **2014**, *82*, 122-131.
- [3] R. Faust, S. Ott, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 1946-1953.
- [4] B.R. Spencer, B.J. Kraft, C.G. Hughes, M. Pink, J.M. Zaleski, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 11333-11345.
- [5] (a) Y. Sun, L.E. Joyce, N.M. Dickson, C. Turro, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 2426-2428; (b) Q.-X. Zhou, W.-H. Lei, J.-R. Chen, C. Li, Y.-J. Hou, X.-S. Wang, B.-W. Zhang, *Chem.-Eur. J.* **2010**, *16*, 3157-3165.

Electrochimie interfaciale: une approche pour appréhender les modes d'interaction entre molécules biologiques

LECOMPTE M.F., BRUMAS V., CLAVILIER J., GONNEAU E. & CASELLES O.

Université Paul Sabatier, SIMAD LU 50, 31062 Toulouse Cedex 9, France

L'interaction directe entre des molécules amphiphiles et des phospholipides membranaires est un processus interfacial d'un intérêt général en biologie [1], comme dans l'hémostase, l'athérosclérose, le cancer, ainsi qu'en bioénergétique mitochondriale [2]. Etant donné que la fonction des complexes concernés dépend de l'assemblage de leurs éléments, il est fondamental d'être en mesure d'étudier la manière dont ils se lient entre eux. L'utilisation de membranes modèles (monocouches, vésicules) permet d'atteindre des informations qui échappent aux études sur cellules entières. Leur validité a été testée sur la fonctionnalité d'un même système biologique, la prothrombinase. Ce complexe membranaire, impliqué dans la cascade de la coagulation sanguine, a été utilisé comme référence dans l'application à tout nouveau système.

Par voltammétrie en courant alternatif, la capacité différentielle (C) de l'interface, contenant une monocouche condensée de lipides, a été mesurée entre une électrode de mercure à goutte pendante et le milieu électrolytique aqueux, en fonction du potentiel (E) appliqué.

Ces mesures de C, au potentiel de charge nulle, permettent:

- la détection de la pureté du système, préalable à toute étude d'interaction
- la caractérisation de l'état de la monocouche (stable ou non) de lipides (auto- assemblés ou non)
- de détecter sans ambiguïté le processus prédominant entre l'insertion dans cette couche stable de molécules hydrosolubles et leur adsorption à celle-ci.
- de montrer qu'à la suite de l'adsorption, l'insertion se produit à un seuil de concentration en surface, qui dépend du type de molécules impliquées dans ce processus d'interaction en deux étapes.

Les courbes C vs E servant de critère de qualité (pureté du système, nature de la monocouche) ont permis:

- de montrer que les monocouches denses sont les plus stables [3] et que leur domaine de stabilité dépend de la composition lipidique [3,4].
- de déceler l'adsorption ainsi que l'absence d'interaction

Ces résultats approfondissent ceux obtenus par d'autres techniques de surface [2]. L'extension à d'autres électrodes sondes (Pt, Au) est envisagée.

[1] J.E. Johnson et coll., *Mol. Membr. Biol.*, 16 (1999) 217-235

[2] O.Maniti et coll., *Biophys J.* 96 (2009) 2428-2438

[3] M.F. Lecompte et coll., *Febs Letters*, 579 (2005) 5074-5078.

[4] M.F.Lecompte et coll., *Langmiur* 31 (2015) 11921-11931

Metal nanoparticles for water oxidation electrocatalysis

S. Drouet, L. Zaramello, K. Philippot, C. Amiens, D. Ciuculescu-Pradines

CNRS - Laboratoire de Chimie de Coordination (LCC) – UPR 8241, 205 route de Narbonne, 31400 Toulouse

samuel.drouet@lcc-toulouse.fr

The replacement of fossil fuels by a clean and renewable energy source is one of the most urgent and challenging issues our society is facing today. Molecular hydrogen is a good candidate to be used as energy carrier. An attractive solution for hydrogen production is focused on water splitting methods.¹ In this reaction water is decomposed into H₂ and O₂.

However water oxidation is a high energy process considered as the bottleneck for water splitting. This oxidation process involve a multiple electron-proton transfer. For this purpose, the development of an efficient catalyst for water oxidation with a low overpotential, good stability, and high turnover rates is highly required. Numerous metal and metal oxide nanostructures have shown to be efficient for water oxidation catalysis.

In this context Ru and Ni nanoparticles (NPs) have been prepared using the organometallic approach,² and studied in aqueous solution as electrocatalysts for water oxidation by means of electrochemistry methods (CV, LSV).

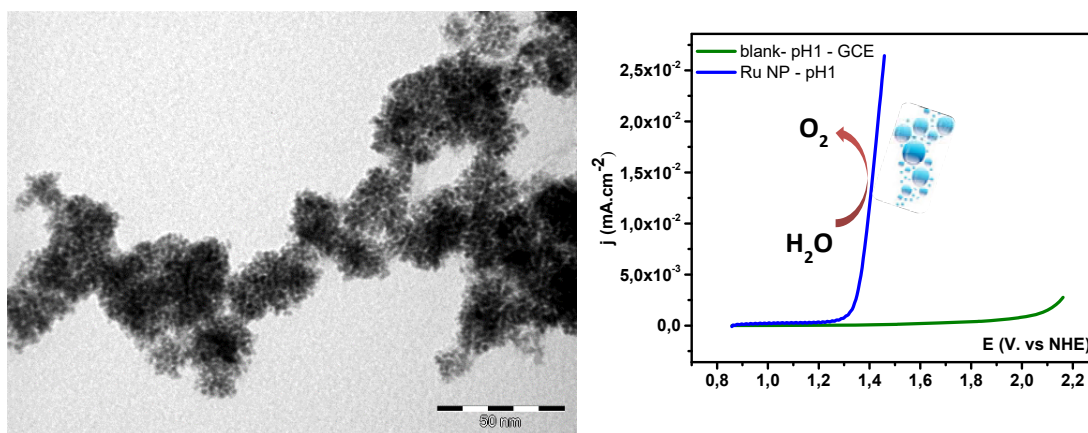


Figure: TEM image of Ru NPs catalyst and Linear Sweep Voltammetry curves of Ru NPs deposited onto GC electrode, in 0.1M H₂SO₄ at 10 mV/s.

References

1. S. Berardi, S. Drouet, L. Francas, C. Gimbert-Surinach, M. Guttentag, C. Richmond, T. Stoll and A. Llobet, *Chem. Soc. Rev.*, 2014, **43**, 7501-7519.
2. C. Amiens, B. Chaudret, D. Ciuculescu-Pradines, V. Collière, K. Fajerweg, P. Fau, M. Kahn, A. Maisonnat, K. Soulantica and K. Philippot, *New J. Chem.*, 2013, **37**, 3374.