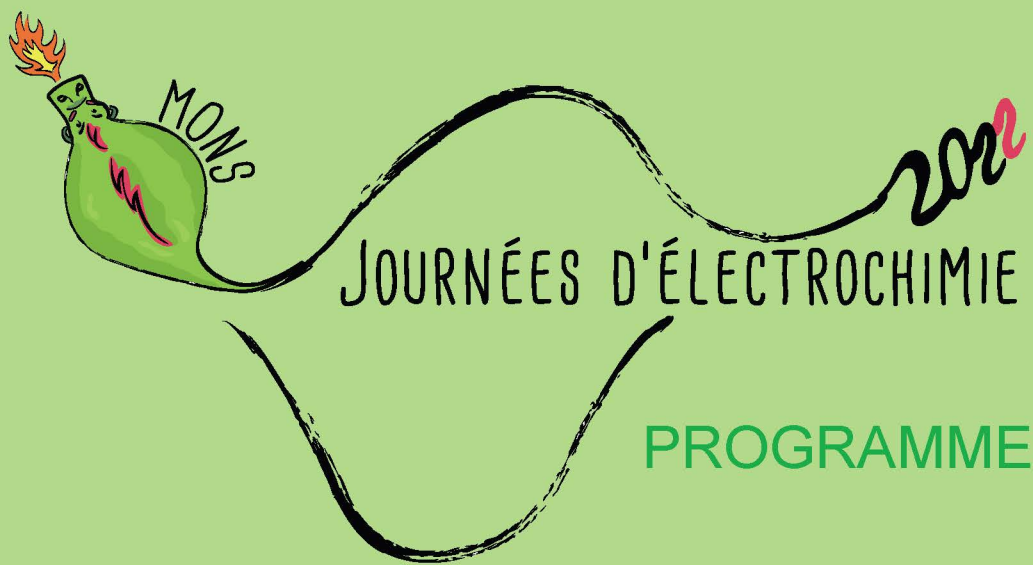


04-07 JUILLET 2022



JOURNÉES D'ÉLECTROCHIMIE

PROGRAMME

UNE CONFERENCE
ORGANISEE PAR

UMONS



■ UCLouvain



Mons
Belgique



Bienvenue à ces Journées d'Electrochimie 2021, organisées en 2022.

Eh oui ! Alors que les JE revenaient tous les deux ans avec une régularité de métronome, il a fallu attendre trois longues années après la dernière édition pour enfin se retrouver, la faute à un certain virus. Après deux éditions dans de grandes métropoles du sud-ouest de la France, Bordeaux 2017 et Toulouse 2019, les JE sortent hors les frontières de la France. Nous avons le grand plaisir de les accueillir à Mons, en Belgique !

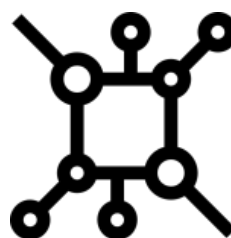
Un retour aux sources puisque la toute première édition des JE eut lieu du 2 au 5 juin 1981 à Bruxelles, Belgique, organisée conjointement par la Société Chimique de France et la Société Chimique de Belgique, devenue Société Royale de Chimie depuis lors. Un grand plaisir nous anime au moment de fêter les 40 (+1) ans des JE ici et de revoir en présentiel les fidèles, les collègues et les jeunes scientifiques pour parler d'électrochimie.

Nous espérons que vous apprécierez les programmes scientifique et social de cette conférence et que nous ne ferons pas défaut à la réputation chaleureuse de la Belgique.

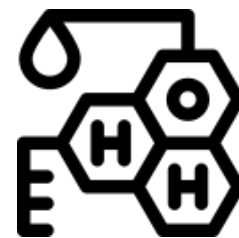
Pour le comité d'organisation,

Bertrand Blankert

Thomas Doneux



Ecole Doctorale
Thématique MAIN

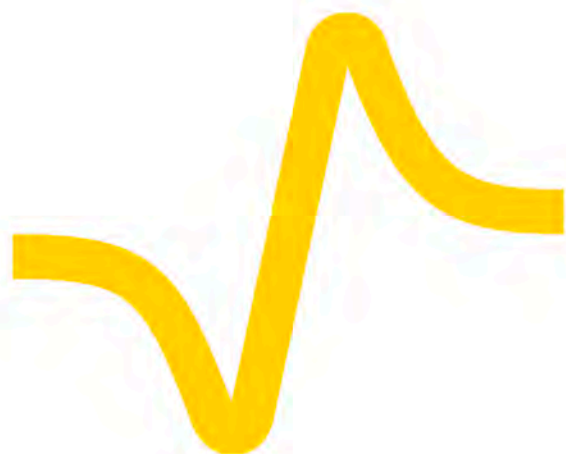


Ecole Doctorale
Thématique CHIM



matériaux





BioLogic



Quantum Design



MADELECS

empowering your current potential

Electrochem
Originalys



Metrohm

Electrochemistry



Exclusive distributor of :



solartron
analytical

PalmSens



Manetco

Materials and new technologies

Comité Organisateur **Organising Committee**

Bertrand BLANKERT (Université de Mons, Co-Chair)
Thomas DONEUX (Université libre de Bruxelles, Co-Chair)

Nathalie JOB (Université de Liège)
Roberto LAZZARONI (Université de Mons)
Zineb MEKHALIF (Université de Namur)
Marjorie OLIVIER (Université de Mons)
Jon USTARROZ (Université libre de Bruxelles)
Alexandru VLAD (Université Catholique de Louvain)



Comité Scientifique Scientific Committee

Présidente / Chair

Corinne LAGROST

T1 : Photo et spectro-électrochimie / Photo and spectro-electrochemistry

Neso SOJIC, Frédéric LEMAITRE, Alain PAILLERET, Mohammed CHERKAOUI

T2 : Electrochimie Moléculaire, Electrosynthèse et Electrocatalyse / Molecular electrochemistry, electrosynthesis, electrocatalysis

Olivier BURIEZ, Charles DEVILLERS, Frederic LEMAITRE, Onofrio SCIALDONE

T3 : Electroanalyse, Capteurs et laboratoire sur puce / Electroanalysis, sensors, lab-on-a-chip

Cyril CUGNET, Christine VAUTRIN UL, Mathieu ETIENNE, Bertrand BLANKERT, Abderrazak MAAREF, Cecilia CRISTEA

T4 : Énergie: batteries, supercondensateurs et piles à combustible / Energy: batteries, supercapacitors, fuel cells

Charles COUGNON, Said SADKI, Barbara LAIK, Lionel ROUE

T5 : Bioélectrochimie, Biocapteurs et Biopiles / Bioelectrochemistry, biosensors, biofuel cells

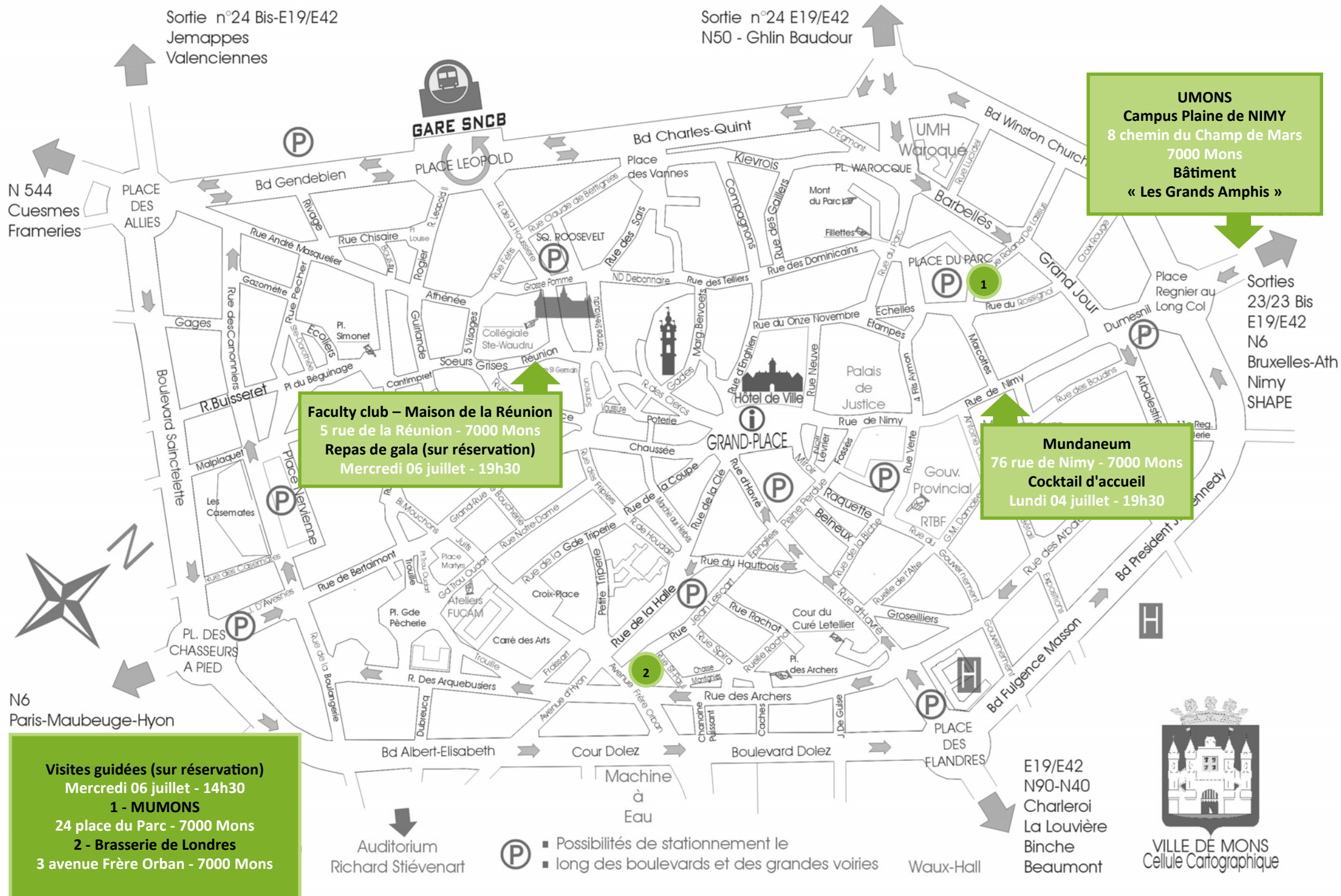
Anne de POULPIQUET, Pascal MAILLEY, Mathieu ETIENNE, Bertrand BLANKERT, Cecilia CRISTEA

T6 : Génie électrochimique : électrolytes, recyclage, procédés électrométallurgiques / Electrochemical engineering : electrolytes, recycling, electrometallurgy

Karine SERRANO, François LAPICQUE, Onofrio SCIALDONE

T7 : Corrosion, Revêtements et Traitements des Surfaces / Corrosion, coatings, surface treatments

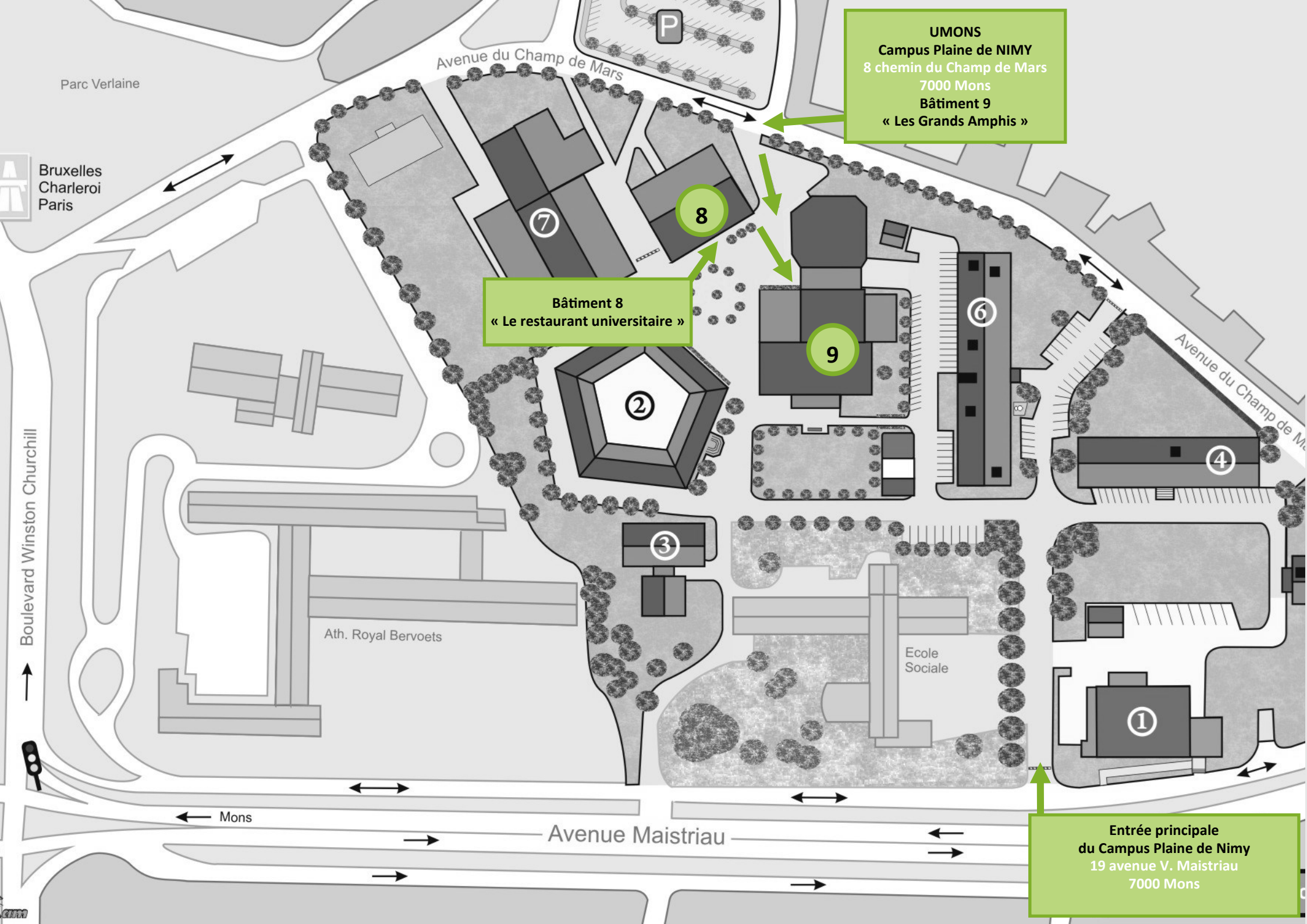
Pierre CHAMELOT, Olivier DEVOS, Mohammed CHERKAOUI, Alda SIMOES





UMONS

- A : Campus Plaine de Nimy
- B : Campus Sciences Humaines
- C : Campus Polytech
Campus Archi
Cité de la Triperie
- D : Campus Polytech
- E : Bibliothèque Bervoets



UMONS
Campus Plaine de NIMY
8 chemin du Champ de Mars
7000 Mons
Bâtiment 9
« Les Grands Amphis »

Bâtiment 8
« Le restaurant universitaire »

**Entrée principale
du Campus Plaine de Nimy**
19 avenue V. Maistriau
7000 Mons

Programme des Journées d'Electrochimie 2022

Dimanche		Lundi / Monday 04/07			Mardi / Tuesday 05/07			Mercredi / Wednesday 06/07			Jeudi / Thursday 07/07					
		Auditoire Van Gogh	Auditoire Marie Curie	Auditoire Gutenberg	Auditoire Van Gogh	Auditoire Marie Curie	Auditoire Gutenberg	Auditoire Van Gogh	Auditoire Marie Curie	Auditoire Gutenberg	Auditoire Van Gogh	Auditoire Marie Curie	Auditoire Gutenberg			
	9h00				Conférence Plénière / Plenary Lecture PLE-2 BROUSSE			THE-9 HUBIN	T4-09 Deschanel	T2-08 Ruzhylo	Conférence Plénière / Plenary Lecture PLE-3 KUHN					
	9h20													T4-10 Bounor	T2-09 Kostopoulos	
	9h40	9h30	Ouverture des JE, mot d'accueil / Conference opening		Auditoire VAN GOGH			T7-14 Shkirskiy	T4-11 Dietrich	T2-10 Jiang	Auditoire VAN GOGH					
	10h00	Conférence Plénière / Plenary Lecture PLE-1 LOJOU			Pause Café			Pause Café			T6-01 Lapique	T4-14 Fadel	T2-11 Guyot			
	10h20													T6-11 MASSOT	T4-15 Ustarroz	T2-12 Beliaeva
	10h40	Auditoire VAN GOGH			THE-6 LOGET	T3-03 Thouin	T7-11 Dridi	T7-15 Gasco-Owen	T4-12 Merlet	THE-10 COLLOMB	T4-16 Servais T2-13 Vander Steen					
	11h00	THE-1 LEROUX	T5-01 El Housseini	T4-01 Carré		T3-04 Lodato	T7-12 Alahiane	T7-16 Roche	T4-13 Bouzina (Perrot)		Pause Café					
	11h20		T5-02 Brachi	T4-07 Bacabe	T1-01 Rebiai	T3-05 Griveau	T7-13 Jero	Assemblée Générale / General Assembly Auditoire VAN GOGH								
	11h40	T7-01 Haeffele	T5-03 Oleinick	THE-2 CROGUENNEC	T1-02 Guerrero	T3-06 Hoareau	THE-7 EBN TOUHANI				T6-02 Maes			T4-17 Godeffroy	T2-14 Boitel-Aullen	
	12h00	T7-02 Prince	T5-04 Arbault		T1-03 Zhao	T3-07 Levanen		T6-03 Fajardo			THE-12 FONTAINE	T2-15 Billon				
	12h20	Pause Déjeuner / Lunch break			Pause Déjeuner / Lunch break			Pause Déjeuner / Lunch break			T6-04 Ma	T2-16 Martin				
	12h40													Annonces diverses, clôture des JE / Conference closure		
	13h00													Déjeuner à emporter / Take away lunch		
	13h20															
	13h40															
	14h00	T7-03 Cannes	THE-3 GUILLE-	T4-03 Devaux	THE-8 LUCAS	T3-08 Butcha	T2-01 Sun	Excursions								
	14h20	T7-04 Gregori	COLLIGNON	T4-04 Genies		T3-09 Clocchi	T2-02 Dos Santos Cursi									
	14h40	T7-05 Pertuiset	T5-05 Descamps	T4-05 Kerangueven	T1-04 Deeba	T3-10 Lebègue	T2-03 Akkari									
15h00	15h00	T7-06 Rodriguez	T5-06 Stephan	T4-06 Ahiavi	T1-05 Jubert	T3-11 Lemineur	T2-04 Holade									
	15h20	Pause Café			Pause Café											
	15h40															
	16h00	T7-07 Pebère	THE-4 BODOKI	T4-02 El Hage	T1-06 Ben Trad	T3-12 Petenzi	T2-05 Torralba									
Accueil des participants Remise des badges et sacs	16h20	T7-08 Tournay-Dufrenne		T4-08 Abdel Samad	T1-07 Miomandre	T3-13 Picart	T2-06 Calvet									
	16h40	T7-09 Rossi	T3-01 Lourhzaï	THE-5 RUHLMANN	T1-08 Bouffier	T3-14 Maisonhaute	T2-07 Herzog									
18h00	17h00	T7-10 Klinklin	T3-02 Bernicola Garcia		Session poster 2									Repas de Gala / Gala Dinner		
	17h20	Session poster 1						Bières et autres rafraichissements / Beers and refreshments								
	17h40															
		18h00	Présentation des posters pairs / Presentation of even numbered posters			Présentation des posters impairs / Presentation of odd numbered posters										
	18h20															
	18h40															
	19h00	Cocktail de bienvenue (19h30 sur place)														
	19h20															
	19h40															
	20h00															
	20h20															

T1 : Photo et spectro-électrochimie Photo and spectro-electrochemistry
T2 : Electrochimie Moléculaire, Electrosynthèse et Electrocatalyse Molecular electrochemistry, electrosynthesis, electrocatalysis
T3 : Electroanalyse, Capteurs et laboratoire sur puce Electroanalysis, sensors, lab-on-a-chip
T4 : Énergie: batteries, supercondensateurs et piles à combustible Energy: batteries, supercapacitors, fuel cells
T5 : Bioélectrochimie, Biocapteurs et Biopiles Bioelectrochemistry, biosensors, biofuel cells
T6 : Génie électrochimique : électrolytes, recyclage, procédés électrometallurgiques Electrochemical engineering : electrolytes, recycling, electrometallurgy
T7 : Corrosion, Revêtements et Traitements des Surfaces Corrosion, coatings, surface treatments

Présidences de sessions / Session Chairs

	Lundi / Monday 04/07			Mardi / Tuesday 05/07			Mercredi / Wednesday 06/07			Jeudi / Thursday 07/07		
	Auditoire Van Gogh	Auditoire Marie Curie	Auditoire Gutenberg	Auditoire Van Gogh	Auditoire Marie Curie	Auditoire Gutenberg	Auditoire Van Gogh	Auditoire Marie Curie	Auditoire Gutenberg	Auditoire Van Gogh	Auditoire Marie Curie	Auditoire Gutenberg
9h00				Conférence Plénière BROUSSE			Chairperson : Pierre Chamelot	Chairperson : Alexandru Vlad	Chairperson : Laurent Ruhlmann	Conférence Plénière KUHN		
9h20				Chairperson : Said Sadki	Auditoire Van Gogh		Pause Café			Chairperson : Fethi Bedioui	T4	Auditoire Van Gogh
9h40	Ouverture des JE, mot d'accueil						Pause Café					
10h00	Conférence Plénière LOJOU			Pause Café			Pause Café			T6	T4	T2
10h20	Chairperson : Corinne Lagrost	Auditoire Van Gogh		T1	T3	T7	T7	T4	T2	Chairperson : Hubert Perrot	Chairperson : Estelle Lebègue	Chairperson : Gabriel Loget
11h00	T7	T5	T4	Chairperson : Laurent Bouffier	Chairperson : Emmanuel Maisonhaute	Chairperson : Annick Hubin	Assemblée Générale			Pause Café		
11h20	Chairperson : Mohamed Ebn Touhami	Chairperson : Karine Groenen-Serrano	Chairperson : Olivier Fontaine							Chairperson : Laurent Massot	Chairperson : Alexander Oleinick	Chairperson : Encarnacion Torralba
11h40												
12h00												
12h20	Pause Déjeuner			Pause Déjeuner			Pause Déjeuner			Annonces diverses, clôture des JE		
Déjeuner à emporter												
13h00												
13h20												
13h40												
14h00	T7	T5	T4	T1	T3	T2	Excursions					
14h20	Chairperson : Marjorie Olivier	Chairperson : Stéphane Arbault	Chairperson : François Lapique	Chairperson : Alain Pailleret	Chairperson : Ede Bodoki	Chairperson : Marie-Noëlle Collomb						
14h40												
15h00	Pause Café			Pause Café								
15h20												
15h40												
16h00	T7	T3	T4	T1	T3	T2						
16h20	Chairperson : Yann Leroux	Chairperson : Sophie Griveau	Chairperson : Laurence Croguennec	Chairperson : Ivan Lucas	Chairperson : Laurent Thouin	Chairperson : Olivier Buriez						
16h40												
17h00												
17h20	Session poster 1			Session poster 2 Bières et autres rafraîchissements / Beers and refreshments								
17h40												
18h00												
18h20												
18h40												
19h00												
19h20	Cocktail de bienvenue (19h30 sur place)						Repas de Gala					
19h40												
20h00												
20h20												

Liste des communications orales / List of oral communications

Conférences plénières / Plenary lectures

PLE-1	Lojou	Elisabeth	Metalloenzymes and electrocatalysis: Challenges and opportunities
PLE-2	Brousse	Thierry	Matériaux et dispositifs pour supercondensateurs: où est la place de la Science?
PLE-3	Kuhn	Alexander	Wireless electrochemistry: from materials science to (bio)electroanalysis and beyond

Conférences thématiques / Keynote lectures

THE-1	Leroux	Yann	Obtaining functional monolayers by aryl diazonium salts reduction: applications.
THE-2	Croguennec	Laurence	High-Voltage Vanadium Phosphate Fluorides as Positive Electrode Materials for Alkali-Ion Batteries
THE-3	Guille-Collignon	Manon	Overview and perspectives of analytical strategies dedicated to electrofluorescence couplings
THE-4	Bodoki	Ede	MOLECULAR IMPRINTING IN ELECTROANALYSIS. NEWS AND TRENDS
THE-5	Ruhlmann	Laurent	Electrogeneration of (photo)redox-active materials and studies of electro-switchable platforms / Électrogénération de matériaux redox-photoactifs et études de plateformes électro-commutables
THE-6	Loget	Gabriel	Photoelectrodes: from Energy to Luminescence
THE-7	Ebn Touhami	Mohamed	Corrosion des pièces métalliques et des conduites en béton armé et précontraint dans les réseaux d'eau potable
THE-8	Lucas	Ivan T.	Caractérisation des processus électrochimiques interfaciaux par Spectroscopie Raman Exaltée (SHINERS & TERS operando)
THE-9	Hubin	Annick	In-situ spectro-electrochemical monitoring of the effects of aqueous exposure on polymer/metal oxide surfaces
THE-10	Collomb	Marie-Noëlle	Matériaux nanocomposites bio-inspirés polymère/nanoparticules métalliques pour l'oxydation électrocatalytique de l'eau
THE-11	Massot	Laurent	Procédés électro-métallurgiques pour la préparation de métaux réactifs en milieux de fluorures fondus
THE-12	Olivier	Fontaine	Aborder la complexité de la théorie de Marcus dans des matériaux de batteries et de supercondensateurs

Contributions orales / Oral contributions

T1 : Photo et spectro-électrochimie Photo and spectro-electrochemistry

T1-01	Rebiai	Lamia	Conversion photoélectrochimique de l'urée sur des photoanodes Ti-Fe ₂ O ₃ /Ni pour la dépollution et la production de H ₂
T1-02	Guerrero	Julian	CO ₂ reduction using nanostructured metal oxide/ catalyst hybrid layers assembled at photoelectrodes
T1-03	Zhao	Yiran	Upconversion Photoinduced Electrochemiluminescence at Metal-Insulator-Semiconductor Photoanodes
T1-04	Deeba	Rana	Spectroelectrochemical and mechanistic studies of the reduction of nitrous oxide by rhenium bipyridine catalysts
T1-05	Jubert Tomasso	Camille	Élucidation des mécanismes de transfert électronique dans des films minces moléculaires pour des applications de type mémoires non volatiles.
T1-06	Ben Trad	Fatma	Dynamic Electrochemiluminescence Imaging of Single Giant Liposomes Opening at Polarized Electrodes
T1-07	Miomandre	Fabien	Analyse du transfert d'électron photoinduit par une approche combinant microscopies électrochimique et de fluorescence résolue en temps
T1-08	Bouffier	Laurent	Etude spectroélectrochimique de la pyranine comme sonde fluorescente bimodale

T2 : Electrochimie Moléculaire, Electrosynthèse et Electrocatalyse Molecular electrochemistry, electrosynthesis, electrocatalysis

T2-01	Sun	Jing	Nitrate reduction catalyzed by copper-silver alloy foam: a differential electrochemical mass spectrometry study
T2-02	Dos Santos Cursi	Fabiano	Cerium as co-catalyst of Pt-, Pd- and Au-based materials for glycerol electrooxidation in alkaline medium
T2-03	Akkari	Sophia	Comparing the mechanism of urea and ammonia electro-oxidation reactions on Ni-based catalysts
T2-04	Holade	Yaovi	Matériaux composites à base de bismuth pour l'électrosynthèse électrocatalytique du peroxyde d'hydrogène
T2-05	Torralba	Encarnacion	Insights into the voltammetry of Cavity MicroElectrodes filled with metal powders by cyclic and square wave voltammetry

T2-06	Calvet	Corentin	Molecular catalysis of an electrochemical reaction with positive feedback: towards electrochemically driven autocatalysis
T2-07	Herzog	Grégoire	Electrocristallisation aux interfaces liquide-liquide polarisées
T2-08	Ruzhylo	Illia	Ferrocenyl-functionalized heteroleptic dirhodium(II) complexes for redox-responsive carbene C-H insertion catalysis
T2-09	Kostopoulos	Nikolaos	Electrochemical formation and reactivity of a Mn peroxo complex bearing an amido N5 ligand
T2-10	Jiang	Ning	Covalently copolymers linked by dipyridinium spacers obtained from 5,15-ditolyl porphyrin of zinc and pyridyl-substituted porphyrin
T2-11	Guyot	Mélanie	Rhenium-bipyridyl-carbonyl molecular catalyst heterogenization in LSH layered hydroxydes; characterization, redox properties and effect of the catalyst anchoring on CO2 electroreduction activity
T2-12	Beliaeva	Kristina	Capture and electroreduction of carbon dioxide to value-added chemicals in ionic liquids and deep eutectic solvents
T2-13	Vander Steen	Julien	Comportement électrochimique de deux composés furaniques, le furfural et le 5-HMF dans le liquide ionique [BMPyrr][NTf2]
T2-14	Boitel-Aullen	Gabriel	Population distributions in adsorbed supramolecular structures revealed by cyclic voltammetry and impedance spectroscopy
T2-15	Billon	Julien	Greffage de sels d'aryldiazonium: vers un contrôle de la composition de monocouches multifonctionnelles
T2-16	Martin	pascal	Formation of organic bi-layers by stepwise electrochemical reduction of diazonium compounds: Bottom-Up Approach

T3 : Electroanalyse, Capteurs et laboratoire sur puce Electroanalysis, sensors, lab-on-a-chip

T3-01	Lourhzal	Oumayma	Fonctionnalisation d'électrodes en carbone vitreux par des polymères à empreintes moléculaires (MIP) pour la détection d'anthracène en concentration picomolaire dans l'eau
T3-02	Bernicola Garcia	Maria del Pilar	Advanced investigations on the solid-liquid interaction between rGO films and aqueous electrolytes
T3-03	Thouin	Laurent	Électrolyse quantitative du contenu de gouttes dans des canaux microfluidiques. Concept et validation expérimentale à l'échelle du nanolitre

T3-04	Lodato	Guillaume	Microdispositif électrochimique pour l'évaluation de la capacité antioxydante et le dosage de biomarqueurs redox du stress oxydant
T3-05	Griveau	Sophie	Conception of 3D-printed microfluidic electrophoretic device with integrated electrochemical detection
T3-06	Hoareau	Morgane	Elimination locale de l'oxygène, principe et mises en œuvre pour l'électrochimie
T3-07	Levanen	Gaël	Développement de capteurs électrochimiques pour la détection des éléments traces métalliques dans les effluents aqueux
T3-08	Butcha	Sopon	Enantiomeric discrimination by traditional electrochemistry and electrochemiluminescence (ECL) on chiral-encoded mesoporous Pt-Ir surfaces
T3-09	Ciocci	Paolo	Operando monitoring of single Ag nanoparticles growth within a sub-micrometer electrochemical cell
T3-10	Lebègue	Estelle	Detection of Bacterial Rhamnolipid Toxin by Redox Liposome Single Impact Electrochemistry
T3-11	Lemineur	Jean-François	Étude operando de mécanismes électrochimiques complexes à l'échelle nanométrique par microscopie corrélative et analyse d'images automatisée
T3-12	Petenzi	Thomas	EGOFET et rotaxanes géants: suivi d'une ouverture moléculaire
T3-13	Picart	Sébastien	Coulométrie à potentiel imposé de haute exactitude: la quête du "pour dix mille"
T3-14	Maisonhaute	Emmanuel	PassStat, le potentiostat low cost hautes performances

T4 : Énergie: batteries, supercondensateurs et piles à combustible
Energy: batteries, supercapacitors, fuel cells

T4-01	Carré	Ludovic	Recyclage de matériaux de batterie Li-ion en milieu sels fondus
T4-02	El Hage	Ranine	Multiscale analysis of the kinetics of ferrocyanide, used as posolyte in redox flow batteries, with graphite felt electrodes
T4-03	Devaux	Didier	Anisotropic ionic transport properties in solid polymer electrolytes
T4-04	Genies	Sylvie	Vers une électrode de référence pour la gestion de la charge des accumulateurs lithium-ion
T4-05	Kéranguéven	Gwénaëlle	Utilisation du Boron-Doped Diamond comme alternatif au support carboné pour l'évolution de l'oxygène?
T4-06	Ahiavi	Ernest	Ionic transport properties of lithium polysulfides within solid polymer electrolytes
T4-07	Bacabe	Rémi	Pile à combustible à flux régénérable chimiquement: modification du médiateur redox TEMPO

T4-08	Abdel Samad	Rana	Synthèse de polymères conducteurs poreux par cycloaddition entre des monomères de type azidométhyl-EDOT et le tétrapropynyle de pentaérythritol, pour le stockage de l'énergie
T4-09	Deschanel	Mathieu	Elaboration of new polysiloxane based polymer electrolyte for application in solid state micro-supercapacitors
T4-10	Bounor	Botayna	Novel 3D Microsupercapacitor Design for Electrochemical Energy Micro Storage
T4-11	Dietrich	Marc	New Flexible and Ultra-Stable Microsupercapacitors Based on Alumina Protected Silicon Nanowires for Nanocomposite Electrodes
T4-12	Merlet	Céline	Multi-scale models for a better understanding and performance prediction of carbon-carbon supercapacitors
T4-13	Bouzina	Adnane	Elaboration des électrodes composites performantes à base de "graphène-polydopamine" pour les micro-supercondensateurs
T4-14	Fadel	Mariam	Photoelectrochemical Cell Based on Group III-V Nanowires Electrodes for H ₂ Production
T4-15	Ustarroz	Jon	Electrochemical growth and dissolution of nanomaterials studied by high-throughput local electrochemistry
T4-16	Servais	Tom	Determination of the cathode catalyst layer limitations inside the PEM fuel cell
T4-17	Godeffroy	Louis	Un nouveau regard sur le mécanisme de stockage de charge dans les batteries aqueuses Zn-MnO ₂ à travers la microscopie optique

T5 : Bioélectrochimie, Biocapteurs et Biopiles
Bioelectrochemistry, biosensors, biofuel cells

T5-01	El Housseini	Wassim	Modelling of a hybrid bioelectrocatalytic flow reactor combining NADH cofactor regeneration by immobilized rhodium mediator for pyruvate bioconversion
T5-02	Brachi	Monica	Functionalization of β -cyclodextrin decorated glyconanoparticles for enzymatic electrocatalysis and biosensing
T5-03	Oleinick	Alexander	In-vivo detection of neurotransmitters with nanoelectrodes: How much one may rely on calibrations in bulk solutions?
T5-04	Arbault	Stéphane	Analyses Electrochimiques in situ d'Espèces Réactives Produites en Solution par les Plasmas Froids
T5-05	Descamps	Julie	Shadow Electrochemiluminescence for Imaging Cells and Mitochondria

T5-06	Stephan	Marion	Le potentiel redox global comme biomarqueur du métabolisme cellulaire
-------	---------	--------	---

T6 : Génie électrochimique : électrolytes, recyclage, procédés électrométallurgiques

Electrochemical engineering : electrolytes, recycling, electrometallurgy

T6-01	Lapicque	Francois	Hybridation directe d'une pile à combustible par des supercondensateurs pour une faible demande en ressources pour le transport urbain et peri-urbain
T6-02	Maes	Maarten	Potential use of lunar soil (regolith) to produce oxygen and metals in the context of ISRU (In-Situ Resources Utilization)
T6-03	dos Santos Fajardo	Ana Sofia	Technology readiness level evolution for the electrochemical reduction of nitrate on Sn electrodes
T6-04	Ma	Jing	Porous TiOx electrodes for water treatment: application in flow-through mode and lifetime test

T7 : Corrosion, Revêtements et Traitements des Surfaces

Corrosion, coatings, surface treatments

T7-01	Haeffele	Romain	Apport des techniques électrochimiques locales et globales pour la caractérisation de la résistance à la corrosion du cuivre protégé par des couches minces nanométriques
T7-02	Prince	Loïc	Mécanisme de corrosion de l'alliage AZ31: Importance du pH initial de l'électrolyte et couches inhibitrices
T7-03	Cannes	Céline	Réactivité du béryllium en fonction du pH de solutions aqueuses et de matrices cimentaires
T7-04	Gregori	Giacomo	Electrochemical determination of solubility product of metal oxides in liquid metals by oxygen coulometric titration
T7-05	Pertuiset	Julien	Comportement électrochimique de l'or, du palladium et du platine dans CaCl ₂ -CaO fondus : application à la production de O ₂ (g) à haute température
T7-06	Rodriguez	Julymar	Influence de la concentration en chlorure sur l'électropolissage de l'or dans un électrolyte à base de glycérol
T7-07	Pebere	Nadine	Accélération du cloquage de tôles prélaquées par la température: analyse par spectroscopie d'impédance électrochimique
T7-08	Tournay-Dufrenne	Isis	Effet des fluorures et de la teneur de l'électrolyte sur la résistance à la corrosion des couches PEO obtenues sur AZ31 pour des applications biomédicales

T7-09	Rossi	Stefano	Le comportement à la corrosion des fils en acier galvanisé dans le sol en présence de chlorures et de sulfates. The corrosion behavior monitoring of galvanized steel wires in soil in facton of chlorides and sulphates presence
T7-10	Klinklin	Hugo	Développement d'une approche expérimentale pour caractériser la corrosion caverneuse de la nuance à base nickel 825
T7-11	Dridi	Amina	Détermination de la structure cristalline des alliages CuZn électrodéposés : stabilité thermique, et quantification par affinement de Rietveld et dissolution potentiodynamique couplée à la DRX
T7-12	Alahiane	Mustapha	Experimental of organic inhibitor compounds: calculations, Molecular dynamic, and conceptualization of molecule–surface bonding in H2SO4 solution
T7-13	Jero	Deni	Protection contre la corrosion des aciers au carbone : suivis cinétiques de l'adsorption d'une amine filmante par spectroscopie d'impédance électrochimique
T7-14	Shkirskiy	Viacheslav	Communication chimique des particules et ses implications sur la corrosion des alliages d'Al
T7-15	Gasco-Owens	Ana	Lamellar anodizing: an in-situ electrochemical study
T7-16	Roche	Jérôme	Elaboration, anodisation et caractérisations de microélectrodes en aluminium

Liste des communications par affiche / List of poster communications

Les posters seront affichés pendant toute la durée du congrès.

Les posters avec des **numéros pairs** seront présentés lors de la session du **lundi 04/07**.

Les posters avec des **numéros impairs** seront présentés lors de la session du **mardi 05/07**.

Posters will be displayed for the whole duration of the conference.

Posters with **even numbers** will be displayed on **Monday 04/07**.

Posters with **odd numbers** will be displayed on **Tuesday 05/07**.

T1 : Photo et spectro-électrochimie Photo and spectro-electrochemistry

P1-01	Gandar	Aude	Quantification of UV filters using a spectroelectrochemistry-assisted deconvolution method
P1-02	Gautier	Christelle	Le pérylènediimide comme modulateur de croissance de films organiques: investigations spectroélectrochimiques
P1-03	Krzeminski	Christophe	Modélisation Physique d'Interrupteur Moléculaire
P1-04	Descamps	Julie	Cathodic Photoinduced Electrochemiluminescence on Silicon Electrodes
P1-05	Pailleret	Alain	Les nitrures de carbone amorphes : analyses Mott-Schottky et intégration dans des cellules solaires à pérovskite électrodéposée

T2 : Electrochimie Moléculaire, Electrosynthèse et Electrocatalyse Molecular electrochemistry, electrosynthesis, electrocatalysis

P2-01	Saquet	Alix	Electrochemical Properties of Some Luminescent Rhenium Complexes
P2-02	saquet	Alix	Electroreduction of NHC-CO ₂ adducts
P2-03	Saquet	Alix	Investigation of one-electron mechanistic regime in dirhodium(II) catalyzed C-H amination
P2-04	Benyahia	Raihana	Quantification des produits d'électrolyse de l'urée en milieu alcalin
P2-05	Noël	Jean-Marc	Électrosynthèse de nanoparticules d'oxydes métalliques et criblage operando de leur réactivité par SECM
P2-06	Mousty	Christine	Ternary catalysts Decatungstate/Fe ₃ O ₄ /H ₂ O ₂ : Contribution of electrochemistry in the investigation of oxidative mechanism
P2-07	Tarhini	Ali	Investigation of CuAl-layered double hydroxides as efficient electrocatalysts of CO ₂ reduction

P2-08	Tarhini	Ali	Are FeTSPP based-hybrids layered materials efficient for electrochemical activation of CO ₂ ?
P2-09	Bukowski	Arthur	Etude de l'influence des hydroxydes de nickel sur les performances en HER pour l'électrolyse alcaline de l'eau
P2-10	Sanchez-Sanchez	Carlos M.	Operando characterization of Fe-N-C pyrolyzed catalysts during hydrogen peroxide reduction by scanning electrochemical microscopy
P2-11	Cachet-Vivier	Christine	Matériaux biochar/CuNi pour l'électroréduction des nitrates

T3 : Electroanalyse, Capteurs et laboratoire sur puce Electroanalysis, sensors, lab-on-a-chip

P3-01	Pusta	Alexandra	Characterization of aptamer-functionalized magnetic nano-carriers for the targeted treatment of hepatocellular carcinoma
P3-02	Pusta	Alexandra	Design of innovative nanostructured platforms for the electrochemical detection of gluten
P3-03	Tonle Kenfack	Ignas	Analyse et quantification de la quercétine à l'aide d'une électrode de carbone vitreux modifiée par un film d'organo-laponite
P3-04	Noël	Jean-Marc	Differentiating electrochemically active regions of indium tin oxide electrodes for hydrogen evolution and reductive decomposition reactions. An in situ opto-electrochemical microscopy approach
P3-05	Tarabet	Madjid	Etude voltampérométrique du transfert d'espèces pharmaceutiques aux interfaces liquide-liquide modifiées par des nanoparticules de silice
P3-06	Amra	Siham	Un nouveau micro-capteur à haute sensibilité pour l'analyse directe de traces de Danofloxacin dans les eaux usées et l'urine
P3-07	Delahaye	Thomas	Détermination par électrochimie de contenu de gouttes dans des canaux microfluidiques
P3-08	Abed	Sherif	High Sensitivity Bimetallic Electrode Generation Through the Study of Copper Electrocrystallisation on Metallic Substrates
P3-09	Sun	Jie	New electrochemical devices for the detection of emerging pollutant
P3-10	Pignol	Guilhem	Utilisation de fibres de carbone pour la détection d'espèces d'intérêt et application en batterie redox flow
P3-11	Ngameni	Emmanuel	Détermination électrochimique de l'épinéphrine dans une préparation pharmaceutique à l'aide d'une

			électrode commerciale imprimée à jet d'encre de graphène, modifiée par la laponite
P3-12	Pain	Yves	Développement d'une électrode de graphène en vue d'une détection électrochimique de polluants en milieu aqueux
P3-13	Canciani	Giacomo	Analyses Coulométriques de l'Uranium sur Electrodes en Diamant Dopé au Bore (BDD)
P3-14	Györfi	Szabolcs	Electrochemical MIP Sensor for Thiabendazole Detection at Indole-3-acetic Acid Modified Gold Electrodes
P3-15	Ma	Yumeng	Mise en œuvre de détections par électroluminescence dans des canaux microfluidiques

T4 : Énergie: batteries, supercondensateurs et piles à combustible
Energy: batteries, supercapacitors, fuel cells

P4-01	Ait Kaci Azzou	Katia	Nouveau matériau d'électrode à base de charbon actif hybride performant comme supercondensateur pour le stockage de l'énergie
P4-02	Raghibi	Mohamed	Analysis of limiting Processes within Li-ion Batteries
P4-03	Carré	Bryan	Optimized carbon supports for durable and high performances PEMFC electrodes

T5 : Bioélectrochimie, Biocapteurs et Biopiles
Bioelectrochemistry, biosensors, biofuel cells

P5-01	Charlier	Hugues	Détection d'antibiotiques à l'aide de polymères à empreintes moléculaires : Compréhension théorique des mécanismes de détection grâce à la Spectroscopie d'Impédance Electrochimique
P5-02	Smida	Hassiba	Electrochimie des impacts individuels pour la détection bactérienne
P5-03	Kassem	Racha	Caractérisation électrochimique d'un système enzymatique redox intégré, immuno-assemblé sur des particules virales sphériques nanométriques
P5-04	Dannaoui	Reina	Modelling Neurotransmitter Release During Single Exocytotic Events for Deciphering Kinetic and Structural Information from Their Electrochemical Signature
P5-05	Corona Elizarrarás	Cristina	Electrografting of Amine-Based layers on Glassy Carbon to Support Electrochemical Aptamer-based Sensing of Thyroxine

T7 : Corrosion, Revêtements et Traitements des Surfaces
Corrosion, coatings, surface treatments

P7-01	Nouigues	Soumaya	ÉLABORATION D'UN MATERIAU INTELLIGENT ANTITARTRE SUR DES SURFACES ANODISEES
P7-02	Jolly	Anju	Electrodeposition and electroless deposition of Nickel coatings to mitigate surface defects in additively manufactured parts
P7-03	Dkhireche	Nadia	Plant Mentha Spicata L. as a safe corrosion inhibitor for copper in 0.5 M H ₂ SO ₄
P7-04	Dkhireche	Nadia	Corrosion inhibition of mild steel in 1M HCl solution by Quinazoline derivatives
P7-05	Roche	Jérôme	Influence de la contamination biologique dans une ligne de traitement de surface TSA, sur les propriétés de revêtements élaborés sur alliages d'aluminium aéronautiques
P7-06	galai	mouhsine	Detailed experimental and computational explorations of two aromatic aldehydes-based xanthene diones as corrosion inhibitors for mild steel in 1M hydrochloric acid: Electrochemical/surface studies, DFT modeling, and MD simulation
P7-07	galai	mouhsine	Avocado seeds (Persea Americana) as a new natural corrosion inhibitor for 7075-T6alloy in 3.5% NaCl solution: electrochemical, thermodynamic, surface and theoretical studies
P7-08	galai	mouhsine	A detailed investigation of three α -Brasses exposed to drinking water Distribution Systems: Electrochemical and surface morphological analysis
P7-09	Bonnet	Mélissa	Mesures d'impédances à l'état sec et en immersion pour l'étude d'un revêtement polyépoxy de protection contre la corrosion
P7-10	Veys-Renaux	Delphine	Anodizing of 5657 aluminum alloy in phosphoric acid and white colouring
P7-11	Akbarzadeh	Sajjad	Duplex PEO/clay modified sol-gel nanocomposite coating to enhance the corrosion performance of AA2024



**An extensive range of
high-performance instrumentation for
electrochemistry...**

- Potentiostat/Galvanostats
- Battery Cyclers
- Scanning Electrochemical Workstations

Together with a **comprehensive range of accessories** including add-on products such as RDEs/RRDEs, and Quartz Crystal Microbalances amongst many other products.

Please stop by our booth
and talk to us about your
research needs



Cutting-edge hardware.

Powerful, user-friendly software.

BioLogic is the world's leading designer/manufacturer of ultra-precise, ultra-accurate electrochemistry measurement instruments and accompanying, high-performance control and analysis software.

Our extensive product portfolio includes potentiostat-galvanostats, battery cyclers and scanning probe workstations for local electrochemistry (SECM, LEIS, etc.).

BioLogic's cutting-edge instruments satisfy the most demanding high-precision and high-accuracy needs in academic and applied research, as well as industrial R&D.



JE 2022, MONS

**BioLogic is a proud platinum
sponsor of JE 2022, MONS**



www.biologic.net

Metalloenzymes and electrocatalysis: Challenges and opportunities

A. de Poulpiquet^(a), I. Mazurenko^(a), Elisabeth Lojou^{(a)*}

^(a) Bioénergétique et Ingénierie des Protéines, 31 chemin Aiguier, 13009 Marseille, France

lojou@imm.cnrs.fr

Enzymes, that catalyze a diversity of key reactions in living organisms, are very promising eco-friendly catalysts. Among them, metalloenzymes involved in electron transfer reactions can be envisioned for sensing applications, fine-product synthesis as well as for sustainable energy conversion [1]. Biodiversity offers a tremendous source of such biomolecules presenting catalytic properties that allow them to operate in a diversity of environments including in extreme conditions. In this context, one of the most significant challenges is to achieve stable and efficient electron transfer for electrocatalysis once these enzymes are immobilized on conductive surfaces [2]. During this conference, we will especially explore two main reactions, namely H₂ oxidation and O₂ reduction (ORR), catalyzed by hydrogenases and multicopper oxidases (MCO), respectively. Considering the H₂ oxidation reaction, we will discuss the different strategies currently used to overcome hydrogenase fragility [3]. We will demonstrate how these strategies can only be efficient after in-depth exploration of the physico-chemical parameters that drive the functional immobilization of enzymes on electrodes. How this knowledge is acquired will be further investigated through the study of ORR by different MCOs, either wild-type or engineered ones, immobilized both on planar and nanostructured electrodes. *In situ* and *in operando* tools that are currently experiencing a great development will be especially considered in view of obtaining intercorrelated relationships between enzymatic currents and loading/localization/conformation/orientation of the enzyme on the electrode [4]. We will open the discussion to new electroenzymatic reactions discovered thanks to the rationalization of bioelectrodes [5]. We will conclude by discussing the remaining challenges for enzymatic catalysis to be operational in biotechnological devices.

References

- [1] X. Xiao et al. Chem. Rev. 119 (2019) 9509-9558.
- [2] I. Mazurenko et al., Curr. Op. Electrochem. 19 (2020) 113-121.
- [3] Mazurenko et al. Energy & Environmental Science 10 (2017) 1966; S. Hardt et al. Nat. Catal. 4 (2021) 251-258.
- [4] V. Pratap Hitaishi et al., ACS Catal. 8 (2018) 12004-12014; B. Tassy et al. Anal. Chem. 92 (2020) 7249-7256; Macedo et al. J. Catal. 104 (2021) 200-205.
- [5] V. Hitaishi et al. JACS 142 (2020) 1394-1405; I. Mazurenko et al; Curr. Op. Electrochem. 32 (2022) 100919.

Matériaux et dispositifs pour supercondensateurs: où est la place de la Science?

Brousse Thierry^{(a)(b)*}

^(a) Nantes Université, CNRS, Institut des Matériaux de Nantes Jean Rouxel, IMN, F-44000 Nantes, France

^(b) Réseau sur le Stockage Electrochimique de l'Energie (RS2E), CNRS FR 3459, F-80039, Amiens France

*thierry.brousse@univ-nantes.fr

Malgré une quantité impressionnante de travaux consacrés à la découverte de nouveaux matériaux d'électrode pour supercondensateurs (oxydes multicationiques, MXènes, etc...), il n'existe que très peu d'exemples d'applications utilisant ce type de composés, que ce soit dans les dispositifs massifs ou dans les microdispositifs. Les raisons à cela ne sont pas claires, cependant on peut en citer deux principales:

1/ La plupart des matériaux proposés fonctionnent dans des électrolytes aqueux qui nécessitent l'utilisation de collecteurs de courant, de séparateurs, et de boîtiers adaptés. Ces aspects de fabrication sont rarement présentés dans la littérature.¹ Une autre raison peut être l'utilisation d'éléments coûteux dans la formulation de ces électrodes, ce qui peut être un argument pertinent lorsqu'il s'agit de systèmes de fortes capacités mais qui devient caduque pour les microsystèmes. Bien sûr, l'utilisation d'oxydes multicationiques² rend les choses encore plus compliquées notamment au niveau de la synthèse avec la mise en jeu de deux cations ou plus. Toutefois, c'est également le cas pour les batteries lithium-ion qui sont des dispositifs disponibles dans le commerce impliquant l'utilisation de matériaux cathodiques avec des électrodes telles que $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co})\text{O}_2$.

2/ Les mécanismes de stockage de charge des matériaux envisagés, tels les électrodes dites pseudo-capacitives, ont fait l'objet de controverses. De nombreux matériaux d'électrodes présentés comme pseudocapacitifs sont en fait des électrodes de type batterie³, ce qui induit une certaine confusion pour les fabricants de supercondensateurs, notamment en ce qui concerne la durée de vie en cyclage, la gestion de la tension des cellules, etc... La récente hypothèse sur la nature capacitive du stockage de charge dans les électrodes pseudocapacitives⁴ a également remis en question l'avantage d'utiliser des matériaux inorganiques lorsque des électrodes en carbone peuvent répondre aux mêmes exigences.

Au final, la course aux performances, y compris et surtout dans les publications scientifiques, a occulté les apports plus fondamentaux sur ces dispositifs et microdispositifs, discréditant ainsi leur pertinence pour répondre à des besoins réels en regard de diverses applications. Cette communication vise à illustrer les problématiques fondamentales liés à ces matériaux et à les confronter aux attentes des utilisateurs.

References

- [1] Electrode Design for MnO_2 -Based Aqueous Electrochemical Capacitors: Influence of Porosity and Mass Loading, C. Douard and Coll., Materials 2021, 14, 2990.
- [2] Polycationic oxides as potential electrode materials for aqueous-based electrochemical capacitors, O. Crosnier and coll., Current Opinion in Electrochemistry 9 (2018) 87-94.
- [3] To Be or Not To Be Pseudocapacitive?, D. Bélanger and coll., J. Electrochem. Soc. 162 (2015) A5185-A5189.
- [4] Energy storage: pseudocapacitance in prospect, C. Costentin and J. M. Savéant, Chem. Sci., 2019, 10, 5656-5666.

Wireless electrochemistry: from materials science to (bio)electroanalysis and beyond

Kuhn Alexander^{(a)*}

^(a) Univ. Bordeaux, CNRS, Bordeaux INP, ISM, UMR 5255, Site ENSCBP, F 33607 Pessac, France

*kuhn@enscbp.fr

Wireless electrochemistry, more scientifically also called bipolar electrochemistry, is a concept based on the fact that two opposite chemical processes, oxidation and reduction, occur simultaneously on the surface of a (semi)conducting object, without connection to a power supply [1]. We distinguish between exogenous bipolar systems, for which the primary driving force originates from an external electric field, and endogenous bipolar objects, where an asymmetric chemical composition provides the necessary thermodynamic power to induce spatially separated reactions. The basic phenomena have already been described and used for a long time, but regained interest in recent years, because it became apparent that bipolar electrochemistry has attractive features for developing new applications in various areas. This is mostly due to several advantages over classic electrochemistry, such as the absence of an ohmic contact, the generation of a dual gradient of electroactivity on the same object and the possibility to address simultaneously thousands of objects. Also, some features of this type of electrochemistry allow performing experiments which simply cannot be done with a classic electrochemical set-up.

The objective of this presentation is to introduce first the basic aspects of bipolar electrochemistry, and then to illustrate some very recent applications of this concept studied in our group, ranging from materials science^[2,3] and (bio)electroanalysis^[4-7], to the generation of motion^[8-13] and electrosynthesis^[14,15].

References

- [1] *Bipolar electrochemistry*, L. Bouffier, D. Zigah, N. Sojic, A. Kuhn, Encyclopedia of Electrochemistry, Bard et al. (Eds.), Wiley, 2021.
- [2] A.A. Melvin, E. Lebraud, P. Garrigue, A. Kuhn, **PCCP**, 22 (2020) 22180
- [3] S.M. Beladi-Mousavi, G. Salinas, N. Antonatos, V. Mazanek, P. Garrigue, Z. Sofer, A. Kuhn, **Carbon** 191 (2022) 439
- [4] L. Zhang, B. Gupta, B. Goudeau, N. Mano, A. Kuhn, **J. Am. Chem. Soc.** 140 (2018) 15501
- [5] S. Assavapanumat, B. Gupta, G. Salinas, B. Goudeau, C. Wattanakit, and A. Kuhn, **Chem. Comm.** 55 (2019) 10956
- [6] S. Arnaboldi, B. Gupta, T. Benincori, G. Bonetti, R. Cirilli, A. Kuhn, **Anal. Chem.** 92 (2020) 10042
- [7] S. Arnaboldi, G. Salinas, A. Karajic, P. Garrigue, T. Benincori, G. Bonetti, R. Cirilli, S. Bichon, S. Gounel, N. Mano, A. Kuhn, **Nat. Chem.** 13 (2021) 1241
- [8] B. Gupta, L. Zhang, A.A. Melvin, B. Goudeau, L. Bouffier, A. Kuhn, **Chem. Sci.** 12 (2021) 2071
- [9] A. A. Melvin, B. Gupta, K. Tieriekhov, P. Garrigue, S. Reculosa, A. Kuhn, **Adv. Funct. Mater.** 31 (2021) 2101171
- [10] G. Salinas, A. L. Dauphin, C. Colin, E. Villani, S. Arbault, L. Bouffier, A. Kuhn, **Angew. Chem. Int. Ed.** 59 (2020) 7508
- [11] G. Salinas, A. L. Dauphin, S. Voci, L. Bouffier, N. Sojic, A. Kuhn, **Chem. Sci.** 11 (2020) 7438
- [12] I.-A. Pavel, G. Salinas, A. Perro, A. Kuhn, **Adv. Intell. Syst.** 3 (2021) 2000217
- [13] G. Salinas, K. Tieriekhov, P. Garrigue, N. Sojic, L. Bouffier, A. Kuhn, **J. Am. Chem. Soc.** 143 (2021) 12708
- [14] C. Zhang, H. Zhang, J. Pi, L. Zhang, A. Kuhn, **Angew. Chem. Int. Ed.** 61 (2022) e202111804
- [15] M. Ketkaew, S. Assavapanumat, S. Klinyod, A. Kuhn, C. Wattanakit, **Chem. Comm.** 58 (2022) 4312



BATTERIES OK ?

HTDS

Hi-Tech Detection Systems

RELY ON TOP OF THE RANGE ELECTROCHEMICAL INSTRUMENTATION

BATTERY TESTING



POTENTIOSTATS /GALVANOSTATS



SCANNING ELECTROCHEMICAL SYSTEMS



HANDHELD SOLUTIONS, ELECTRODES AND ACCESSORIES



PARTNERS



HTDS

3 rue du Saule trapu - 91300 Massy - France
Tél : +33 1 64 86 28 28

**Follow
us!**



www.htds.fr
info@htds.fr

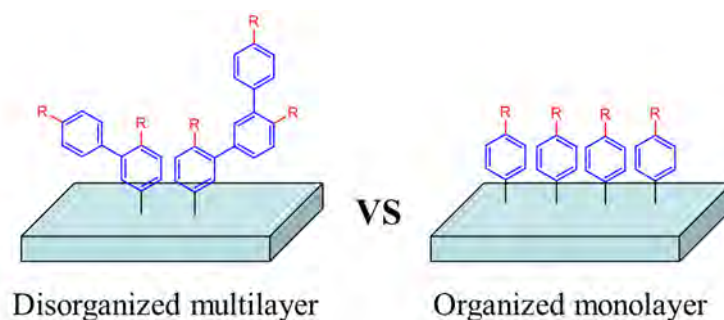
Obtaining functional monolayers by aryl diazonium salts reduction: applications.

Yann R. Leroux

Univ. Rennes, CNRS, ISCR – UMR 6226, 35000 Rennes, France.

yann.leroux@univ-rennes1.fr

Since the earlier works of Whitesides and coworkers [1] concerning the preparation of Self-Assembled Monolayers (SAMs) on gold substrates, SAMs represent one of the best systems available for studying the contribution of molecular structure and composition to the macroscopic properties of materials. Unfortunately, this technique cannot be extended to other materials and provides weakly robust interfaces, which make them suitable for laboratory research but limit their use in real applications. Since its discovery in the beginning of the 90s, [2] the (electro-) reduction of aryl diazonium salts is now often used as surface modification technique. The main advantages of this technique are: i) it produces highly robust interfaces and ii) it can be applied to a wide range of materials (conductors, semiconductors, insulators). Its major drawbacks remain in the difficulties of controlling the vertical extent of the reaction. Aryl radicals that are produced during this process are highly reactive species and they rapidly add to the substrate electrode where they are produced, but also react with the already-grafted aryl layers. This generally leads to multiple attachments and formation of disordered poly-aryl multilayers. Only recently, a few research groups [3] proposed new methods to achieve monolayers onto carbon surfaces, using the electro-reduction of aryl diazonium salt. These new approaches can lead to the development of carbon materials as substrates supporting functional monolayers and can find applications in electrochemical (bio) sensors, analytical chemistry or molecular electronics. In this presentation, a brief overview of the different methods used to control the thickness and organization of electro-grafted organic layer by the reduction of aryl diazonium salts will be presented. We will focus more on the strategies developed in our laboratories [4] and on examples where such strategies have been used for applications.



References

- [1] a) Bains, C. D.; Evall, J.; Whitesides, G. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 7155-7164. b) Bains, C. D.; Whitesides, G. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 7164-7175.
- [2] Pinson, J.; Podvorica, F. *Chem. Soc. Rev.* **2005**, 34, 429-439.
- [3] Breton, T.; Downard, A. J. *Aust. J. Chem.* **2017**, 70, 960-972.
- [4] a) Leroux, Y. R.; Fei, H.; Noel, J.-M.; Roux, C.; Hapiot, P. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 14039-14041. b) Leroux, Y. R.; Hapiot, P. *Chem. Mater.* **2013**, 25, 489-495. c) Lee, L.; Ma, H.; Brooksby, P. A.; Brown, S. A.; Leroux, Y. R.; Hapiot, P.; Downard, A. J. *Langmuir* **2014**, 30, 7104-7111. d) Lee, L.; Leroux, Y. R.; Hapiot, P.; Downard, A. J. *Langmuir* **2015**, 31, 5071-5077.

High-Voltage Vanadium Phosphate Fluorides as Positive Electrode Materials for Alkali-Ion Batteries

Croguennec Laurence^{(a),(d)}, Nguyen Long H.B.^{(a),(b),(d)}, Wernert Romain^{(a),(c),(d)},
Pablos Chloé^{(a),(b),(d)}, Petit Emmanuel^{(a),(d)}, Iadecola Antonella^(d),
Weill François^{(a),(d)}, Monconduit Laure^{(c),(d)}, Masquelier Christian^{(b),(d)},
Olchowka Jacob^{(a),(d)} and Carlier Dany^{(a),(d)}*

^(a) Univ. de Bordeaux, CNRS, Bordeaux INP, ICMCB UMR CNRS #5026, 33600 Pessac, France

^(b) Laboratoire de Réactivité et de Chimie des Solides, Univ. de Picardie Jules Verne,
UMR CNRS #7314, 80039 Amiens Cedex 1, France

^(c) ICGM, Univ. Montpellier, UMR CNRS #5253, ENSCM, 34293 Montpellier cedex 5, France

^(d) RS2E, Réseau Français sur le Stockage Electrochimique de l'Energie,
CNRS 3459, 80039 Amiens Cedex 1, France

*Laurence.Croguennec@icmcb.cnrs.fr

Vanadium phosphate positive electrode materials attract great interest in the field of Alkali-ion (Li, Na and K-ion) batteries due to their ability to store several electrons per transition metal.[1-6] These multi-electron reactions (from V^{2+} to V^{5+}) combined with the high voltage of corresponding redox couples (e.g., 4.0 V vs. Na^+/Na for V^{3+}/V^{4+} in $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$) could allow the achievement of the 1 kWh/kg milestone at the positive electrode level in Alkali-ion batteries. However, a massive divergence in the voltage reported for the V^{3+}/V^{4+} and V^{4+}/V^{5+} redox couples as a function of crystal structure is noticed. Moreover, vanadium phosphates that operate at high V^{3+}/V^{4+} voltages are usually unable to reversibly exchange several electrons in a narrow enough voltage range. During this talk, through the review of redox mechanisms and structural evolutions occurring upon electrochemical operation of selected materials, we will identify the crystallographic origin of this trend: the distribution of PO_4 groups around vanadium octahedra, that allows or prevents the formation of the vanadyl distortion ($O---V^{4+}=O$ or $O---V^{5+}=O$).¹⁻⁵ While the vanadyl entity massively lowers the voltage of the V^{3+}/V^{4+} and V^{4+}/V^{5+} couples, it considerably improves the reversibility of these redox reactions. Therefore, anionic substitutions, mainly O^{2-} by F^- , have been identified as a strategy allowing for combining the beneficial effect of the vanadyl distortion on the reversibility with the high voltage of vanadium redox couples in fluorine rich environments. The peculiar case of KTP-type $KVPO_4F_{1-y}O_y$ for K-ion batteries will be discussed in details.[5-6]

Acknowledgements

The authors thank Région Nouvelle Aquitaine, Région Hauts de France, TIAMAT, the RS2E Network, the French National Research Agency (STORE-EX Labex Project ANR-10-LABX-76-01 and TROPIC Project ANR-19-CE05-0026) and the European Union's Horizon 2020 research and innovation program under the Grant Agreements No. 646433-NAIADES and No. 875629-NAIMA.

References

- [1] Boivin et al., *Molecules* **2021**, 26, 1428.
- [2] Nguyen et al., *Energy Storage Materials* **2019**, 20, 324-334.
- [3] Nguyen et al., *J. Phys. Chem. C* **2020**, 124, 23511–23522.
- [4] Park et al., *Chem. Mater.* **2021**, 33(13), 5355–5367
- [5] Wernert et al., *Chem. Mater.* **2022** <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.2c00295.s006>
- [6] Wernert et al. submitted

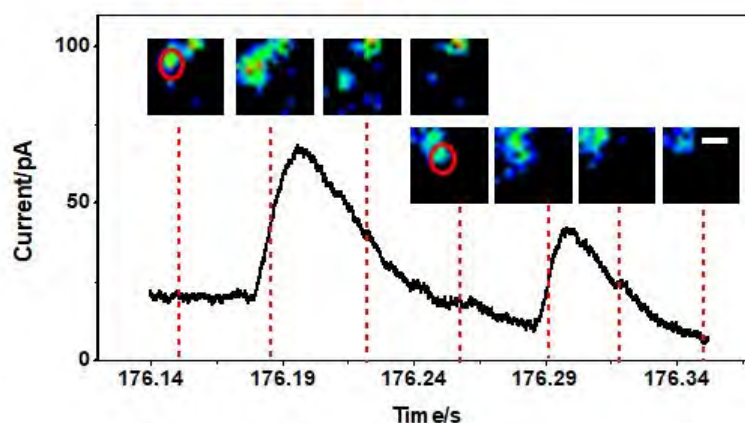
Overview and perspectives of analytical strategies dedicated to electrofluorescence couplings

Manon Guille-Collignon^{(a)}*

^(a) PASTEUR, Département de Chimie, Ecole Normale Supérieure, PSL University, Sorbonne Université, CNRS, 75005 Paris, France.

*manon.guille_collignon@sorbonne-universite.fr

Secretion of neurotransmitters and hormones during neurotransmission is a fundamental biological field where physicochemical machinery is still source of controversy. Over the last decades, three real-time techniques have been developed at the single cell level: electrophysiology (patch-clamp), electrochemistry (amperometry) and fluorescence (total internal reflection fluorescence microscopy or TIRFM). This review focuses on the most fruitful coupling strategy being the recent fluoroelectrochemical combinations and new challenges of this strenuous quest. Analytical constraints (experimental setup, transparent electrodes, microdevices, cell models, electrofluorescent probes, orphan events) of the TIRFM-amperometry combination are commented since its seminal implementation. A special attention is paid about the design of dual spectroelectrochemical biomolecules (fluorescent neural markers, fluorescent adducts, false fluorescent neurotransmitters) for the convenient fluorescence-electrochemistry association. Despite significant advances, this challenging combinatorial research continues and new obstacles need to be overcome thus giving the impression that the final purpose is currently at the same time so close and so far.



Location of successive secretion events by combined TIRFM and amperometry detection, 10 μm scale bar.

References

- [1] Burgoyne, R. D.; Morgan, A. *Physiol. Rev.* **2003**, 83, 581-632
- [2] Ge, S.; Koseoglu, S.; Haynes, C. *Anal. Bioanal. Chem.* **2010**, 397, 3281-3304
- [3] Omiatsek, D. M.; Cans, A.-S.; Heien, M. L.; Ewing, A. G. *Anal. Bioanal. Chem.* **2010**, 397, 3269-3279
- [4] Fathali, H.; Cans, A.-S. *Pfluegers Arch. Eur. J. Physiol.* **2018**, 470, 125-134
- [5] G Gubernator, N.; Zhang, H.; G W Staal, R.; V Mosharov, E.; B Pereira, D.; Wong, M.; Balsanek, V.; Vadola, P.; Mukherjee, B.; H Edwards, R.; Sulzer, D.; Sames, D. *Science* **2009**, 324, 1441-1444
- [6] Lee, M.; Gubernator, N. G.; Sulzer, D.; Sames, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 8828-8830
- [7] Liu, X. Q.; Savy, A.; Maurin, S.; Grimaud, L.; Darchen, F.; Quinton, D.; Labbe, E.; Buriez, O.; Delacotte, J.; Lemaître, F.; Guille-Collignon, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, 56, 2366-2370
- [8] Zhang, L.; Liu, X. A.; Gillis, K. D.; Glass, T. E. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, 58, 7611-7614
- [9] Pandard, J.; Pan, N.; Ebene, D. H.; Le Saux, T.; Ait-Yahiatène, E.; Liu, X.; Grimaud, L.; Buriez, O.; Labbé, E.; Lemaître, F.; Guille-Collignon, M. *ChemPlusChem* **2019**, 84, 1578-1586

Molecular imprinting in electroanalysis. News and trends

*Ede Bodoki**

Analytical Chemistry Department, “Iuliu Hațieganu” University of Medicine and Pharmacy,
4, Louis Pasteur St., 400349, Cluj-Napoca, Romania

*[*bodokie@umfcluj.ro](mailto:bodokie@umfcluj.ro)*

Combining the nature inspired molecular recognition concept with the processability of manmade materials, molecularly imprinted polymers (MIPs) became well-established and robust receptor-like synthetic binding sites with widespread applications in analytical sciences. Moreover, the number of recent publications focused on the use of these functional polymers in electroanalysis demonstrates their increasing popularity and the rising interest in further development and exploitation to full potential. The tailored selectivity, long-term stability, ease of fabrication and cost effectiveness are just a few of the inherent advantages of these engineered biomimetic recognition elements which may be put to good use in affinity sensor development. The well controlled, in-situ electropolymerisation of imprinted thin films on the transducer's surface further promotes the facile integration of these recognition elements into electrochemical sensors. The good mechanical adherence and easily tunable properties (charge transfer, capacitance) of the resulting (semi)conducting polymeric sensing layer offer various signal transducing strategies and enable the analysis of a plethora of both electroactive and inactive analytes, from low molecular weight molecules (pharmaceuticals, natural products, food contaminants, pollutants, metabolites, biomarkers, chiral molecules, etc.) to very complex biological structures (biomacromolecules – proteins, DNA & RNA sequences; microorganisms – bacteria, viruses). The considerable progress in their computational chemistry-assisted rational design and synthesis protocols, as well as the significant achievements of the last few years in the imprinting of macromolecules further consolidates the reliability and the amazing versatility of the molecular imprinting technology. Nevertheless, as their commercial development and exploitation is still lagging behind, there is still plenty of room for further research and innovation to better understand the intimate electrochemical processes occurring at the MIP-film coated electrodes (e.g. “gate effect” phenomenon), to find more clever ways in imprinting large molecules, to pursue the implementation of MIP-based multiplex assays and to further gain in sensitivity or selectivity by the integration of synergistic molecular recognition strategies (e.g. dual aptamer-MIP systems) and signal triggering (e.g. photoelectrochemistry) or instrumental hyphenation (e.g. spectroelectrochemistry). A brief overview addressing the most recent advances, current challenges and trends with respect to the application of molecularly imprinted polymers in electroanalysis will be presented.

Electrogeneration of (photo)redox-active materials and studies of electro-switchable platforms

*RUHLMANN Laurent**

(a) Université de Strasbourg, Laboratoire d'Electrochimie et de Chimie Physique du Corps Solide, Institut de Chimie de Strasbourg, UMR 7177, 4 rue Blaise Pascal, 67000, Strasbourg, France.

*lruhlmann@unistra.fr

The conference will be divided into two parts. The first part will be on the development of hybrid systems incorporating polyoxometalates (POMs) which is a promising approach to elaborate new redox active materials. To expand the practical applications, their association to a visible-light photosensitizer is needed and has been explored (Fig. 1). In this context, we have also developed a method of electropolymerization of POMs based on nucleophilic attack onto the electrogenerated porphyrin radical cation or dications.

The formation of hybrid POM-porphyrin copolymeric films (Fig. 1bc) can be obtained by the electro-oxidation of porphyrin in the presence of the hybrid POM bearing two pyridyl groups (Py-POM-Py).^[1-2] Using the same methodology, the synthesis of a diarylethene-porphyrin photoswitchable copolymer has been developped. The incorporated diarylethene maintains its reversible photochromism upon the UV-Vis radiation with multiple cycles of ring-opening and closing.^[3] Stable isoporphyrin^[2,4] – POM copolymers have been also develop recently showing interesting properties even upon the NIR illumination. In the second part, the photoredox-switchable molecular grippers based on resorcin[4]arene cavitand platforms equipped with alternating quinone (Q) and quinoxaline walls carrying hydrogen bond donating groups will be presented briefly. The semiquinones (SQ) state can be generated electrochemically and photochemically.^[5] It was shown that these systems adopt an open conformation in the oxidized Q state until redox interconversion to the paramagnetic SQ radical anion provides the stabilization of the closed form through hydrogen bonding.

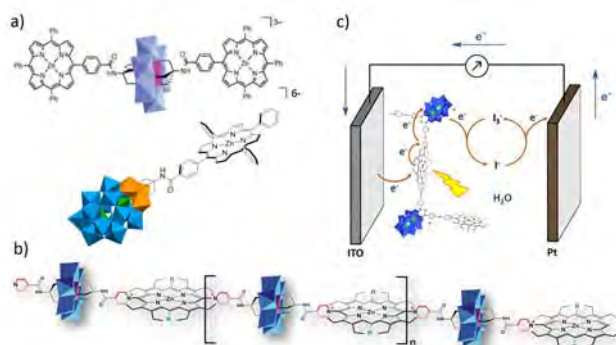
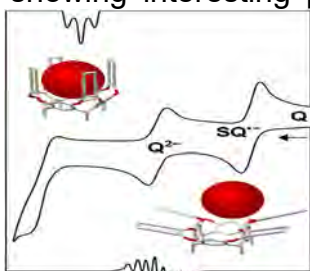


Fig. 1 Various type of porphyrin-POM systems.

References

- [1] Z. Huo, S. Yang, D. Zang, R. Farha, M. Goldmann, H. Xu, B. Antoine, G. Izzet, A. Proust, L. Ruhlmann *Electrochimica Acta*, 2021, **368**, 137635.
- [2] Y. Liang, M. N. Sokolov, M. A. Mikhaylov, H. Ibrahim, M. Goldmann, S. Choua, N. Le Breton, C. Boudon, V. Badets, A. Bonnefont, L. Ruhlmann, 2021, *Electrochimica Acta*, 2021, **388**, 138493.
- [3] Z. Huo, V. Badets, H. Ibrahim, M. Goldmann, H. Xu, T. Yi, C. Boudon, L. Ruhlmann, *Eur. J. Org. Chem.* 2021, 6636–6645.
- [4] M. Boudiaf, Y. Liang, R. Lamare, J. Weiss, H. Ibrahim, M. Goldmann, E. Bentouhami, V. Badets, S. Choua, N. Le Breton, A. Bonnefont, L. Ruhlmann, *Electrochimica Acta*, 2019, **309**, 432-449.
- [5] J. V. Milić T. Schneeberger, M. Zalibera, F. Diederich C. Boudon, L. Ruhlmann, *Electrochimica Acta*, 2019, **313**, 544-560.

Photoelectrodes: from Energy to Luminescence

Yiran Zhao,^(a) Joudi Dabboussi,^(a) Hiba Saada,^(a) Kiseok Oh,^(a) Jing Yu,^(b)
Julie Descamps,^(b) Bruno Fabre,^(a) Neso Sojic,^(b) Gabriel Loget^{(a)*}

^(a)Univ Rennes, CNRS, ISCR-UMR 6226, F-35000 Rennes, France.

^(b)University of Bordeaux, Bordeaux INP, ISM, UMR CNRS 5255, 33607 Pessac, France.

*gabriel.loget@univ-rennes1.fr

Abstract

Photoelectrochemistry at semiconductors electrodes is a wide field of research that combines photon absorption and electrochemical charge transfer. The simultaneous occurrence of both these stimuli at the solid/liquid interface allows triggering electrochemical reactions with a considerably lowered energy input. So far, this phenomenon has been proven very promising for solar-to-fuel conversion applications (e.g., water splitting or CO₂ reduction).[1] In this presentation, I will present the recent progress of our group in the fabrication and the understanding of Si-based photoanodes with a particular focus on our recent developments in the area of the urea oxidation reaction (UOR).[2]

On the other hand, electrochemiluminescence (ECL) is a light-emitting process and a powerful tool in analytical chemistry. This phenomenon is induced by the excited state of a luminophore, which is generated by an electrochemical reaction at an electrode surface.[3] Thus, photoelectrochemistry at semiconductors is a process where an electrode absorbs light, as opposed to ECL, where the electrode can be considered an emitter. We have been recently exploring the combination of these two concepts, which will be presented in the second part of this contribution.[4]

References

- [1] a) K. Sun *et al. Chem. Rev.*, **2014**, 114, 8662. b) S. A. Lee *et al. ACS Material Lett.*, **2020**, 2, 1, 107.
[2] a) K. Oh *et al. Energy Environ. Sci.*, **2018**, 11, 2990. b) G. Loget *et al. Nat. Commun.*, **2019**, 10, 3522. c) P. Aroonratsameruang *et al. J. Phys. Chem. C*, **2020**, 124, 25907. d) J. Dabboussi *et al. Submitted*, **2022**.
[3] a) N. Sojic. Analytical Electrogenenerated Chemiluminescence; Royal Society of Chemistry Publishing, (**2020**). b) Y. Zhao *et al. Chem. Sci.*, **2022**, 13, 2528-2550.
[4] a) Y. Zhao *et al. J. Am. Chem. Soc.*, **2019**, 141, 13013. b) J. Yu *et al. Angew. Chem. Int. Ed.*, **2020**, 59, 15157. c) J. Yu *et al. Electrochim. Acta*, **2021**, 381, 138238. d) Y. Zhao *et al. Angew. Chem. Int. Ed.*, **2022**, in press DOI: 10.1002/anie.202201865.

Corrosion des pièces métalliques et des conduites en béton armé et précontraint dans les réseaux d'eau potable

Mohamed Ebn Touhami^{(a)}, Bennaceur Ouaki^(b), Hanane Benqlilou^(c)*

^(a) Département de Chimie - Faculté des Sciences - Université Ibn Tofaïl - Kénitra - Maroc

^(b) Département de Génie des Matériaux - Ecole Nationale Supérieure des Mines de Rabat – Maroc

^(c) Institut de l'Eau et de l'Assainissement - Office Nationale de l'Eau et de l'Electricité - Rabat - Maroc

*mohamed.ebntouhami@uit.ac.ma

Dans les réseaux d'eau potable, les pièces métalliques et les ouvrages en béton qu'ils soient précontraints ou armés sont fréquemment le siège de phénomènes de corrosion et de dégradation souvent mal appréhendés dans leur environnement d'utilisation occasionnant des coûts, à la fois, directs et indirects très conséquents. Cet endommagement, par la corrosion, dépend d'un éventail de facteurs dont l'impact n'est désormais pas singulier, mais dans une relation plus ou moins complexe les uns avec les autres. Il faut souligner la nature et la structure du matériau, l'environnement et ses caractéristiques chimiques, la température à laquelle est soumis le matériau, les contraintes qui lui sont imposées, etc. A cela s'ajoutent les éventuels défauts de conception et d'exploitation aussi bien que les aléas de mise en œuvre, qui, inexorablement impacteront la durabilité recherchée des ouvrages; celle préconisée dans les cahiers de charge spécifiques

En effet, à l'instar d'un diagnostic de divers types d'endommagement, par la corrosion, des éléments du réseau de distribution d'eau potable au Maroc, il a été observé que certains éléments, en laiton biphasé ($\alpha + \beta'$), ont malencontreusement manifesté des défaillances précoces. A cette fin, une expertise approfondie a été menée afin de cerner le problème en évaluant la nature et l'étendue de l'attaque. En fait, Ce type de laitons présente différentes formes de corrosion, accompagnées le plus souvent d'une importante dézincification de la phase β' .

Afin d'offrir des alternatives viables à ces matériaux traditionnels, de faible coût, le comportement, à la corrosion, de plusieurs types de laitons a été étudié, y compris ceux réputés très résistants, en l'occurrence le CuZn36Pb2As et le CuZn21Si3P, récemment développé sans arsenic et sans plomb, et est ainsi reconnu laiton écologique. Les résultats des essais menés aux laboratoires ont permis de proposer des nuances, qui, testés sur sites, ont amélioré les rendements de distribution d'eau potable d'environ 10%.

En termes d'adductions d'eau potable, la simulation des conditions de pose et les multiples contrôles sur sites ont permis de déterminer l'influence des différents facteurs affectant la durabilité des adductions et de remonter à la classe d'exposition qui permettra de définir les normes à appliquer dans les formulations des bétons d'enrobage dans chaque milieu de pose. Parmi les éléments ayant fait l'objet d'étude, figurent principalement l'influence des taux des ions chlorures et sulfates, la porosité du béton, l'épaisseur du revêtement d'enrobage, la formulation du béton, les conditions climatiques, etc.

Par ailleurs, les mesures effectuées sur les bétons des conduites d'enrobage endommagées et neuves, révèlent que la pollution du béton par les ions sulfates et chlorures; qui constituent les principaux facteurs responsables de la corrosion des armatures sous les conditions de service, a une influence notable sur la durabilité des conduites. En outre, les résultats de l'étude électrochimique et des tests de pénétration des chlorures, des sulfates et de la carbonatation montrent que l'armature du béton formulée par addition des cendres volantes présente la meilleure résistance à l'agressivité du sol. Enfin, des recommandations sur les systèmes de protection cathodique, de la formulation des bétons des adductions et de la maintenance du réseau ont également été proposées.

Références. J. Ouassir, H. Bennis, H. Benqlilou, M. Galai, Y. Hassani, M. Ebn Touhami, K. Berrami, M. Lemyasser, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **586** (2020) 124151; M. Galai, J. Ouassir, M. Ebn Touhami, H. Nassali, H. Benqlilou, T. Belhaj, K. Berrami, I. Mansouri, B. Ouaki, *Bio- and Tribo-Corrosion*, **3** (2017) 30; J. Choucri, F. Zanutto, V. Grassi, A. Balbo, M. Ebn Touhami, I. Mansouri, C. Monticelli, *Metals*, **9** (2019) 649; Sara Hassi, Ebn Touhami, Mohamed., Boujad, Abdelkbir, Hanane Benqlilou *Construction and Building Materials*, Volume 262 : 120925, 2020; Sara Hassi, Aalil Ejbouh, Mohamed Ebn Touhami, Khalifa Berrami, *Pipeline Systems Engineering and Practice*, 12(2) :05021002, 2021.

Caractérisation des processus électrochimiques interfaciaux par Spectroscopie Raman Exaltée (SHINERS & TERS operando)

Ivan T. Lucas^(a), Alice Fiocco^(a), Aja A. Pavlic^(a), Antonin Gajan^(a), Emmanuel Maisonhaute^(a), Laure Fillaud^(a), Julien Demeaux^(b) and Jean-Marc Noel^(c)

^(a) Sorbonne Université, CNRS, Laboratoire LISE, 75000 Paris, France

^(b) Saft, Corporate Research, 33074, Bordeaux, France

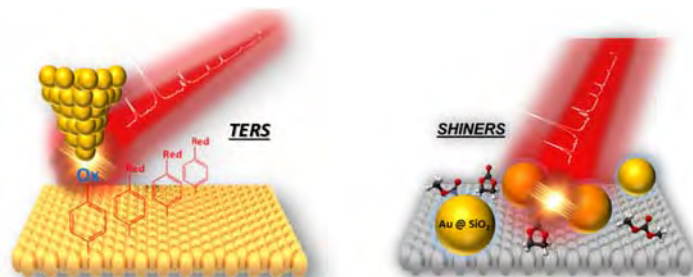
^(c) Univ. Paris Cité, Itodys, 75000 Paris, France

*ivan.lucas@sorbonne-universite.fr

La spectroscopie de diffusion Raman facilement implémentable en conditions électrochimiques et dont la sensibilité peut être décuplée au travers de méthodes d'amplification du signal (*Enhanced Raman Spectroscopy : ERS*) est très prisée pour caractériser les matériaux en fonctionnement.

La spectroscopie Raman exaltée de pointe (TERS) a déjà démontré sa capacité à caractériser les matériaux fonctionnels à l'échelle nanométrique, mais sa mise en œuvre en milieu liquide et sous polarisation reste difficile [1]. Après la première démonstration TERS liquide dans un solvant organique en 2016 par notre groupe [2], nous avons pu accéder en 2019 à la cartographie TERS électrochimique (EC-TERS) avec une résolution de 8 nm [3]. Nos travaux les plus récents portent sur l'étude in situ de la réactivité d'architectures moléculaires électroactives immobilisées par EC-TERS en mode STM et AFM.

Afin d'élargir nos capacités diagnostiques à des systèmes opérant sous conditions drastiques, nous avons développé également la spectroscopie Raman exaltée de nanoparticules (SHINERS) introduite par le groupe de Tian en 2010 [4] et qui utilise des nanoamplificateurs plasmoniques (nanoparticules Au@SiO₂ à structure cœur-coquille) déposés directement sur les matériaux à analyser. La technique SHINERS a été mise en œuvre dans notre groupe afin de caractériser les matériaux de batteries en fonctionnement [5], extraire et suivre la dynamique de composition interfaciale (SEI, CEI).



References

- [1] T. Touzalin, S. Joiret, E. Maisonhaute, I.T. Lucas « *Capturing electrochemical transformations by tip-enhanced Raman spectroscopy* », *Current Opinion in Electrochemistry* 6 (2017) 46-52
- [2] T. Touzalin, A.L. Dauphin, S. Joiret, I.T. Lucas, E. Maisonhaute « *Tip enhanced Raman spectroscopy imaging of opaque samples in organic liquid* », *PCCP* 18 (2016) 15510-15513
- [3] T. Touzalin, S. Joiret, I.T. Lucas, E. Maisonhaute « *Electrochemical tip-enhanced Raman spectroscopy imaging with 8 nm lateral resolution* », *Electrochem. Com.* 108 (2019) 106557
- [4] J.F. Li, Y.F. Huang, Y. Ding, Z.L. Yang, S.B. Li, X. S. Zhou, F. R. Fan, W. Zhang, Z.Y. Zhou, D. Y. Wu, B. Ren, Z.L. Wang, Z. Q. Tian, « *Shell-isolated nanoparticle-enhanced Raman spectroscopy* », *Nature*, 464 (2010) 392-395.
- [5] A. Gajan, C. Lecourt, B.E. Torres Bautista, L. Fillaud, J. Demeaux, I.T. Lucas, « *Solid Electrolyte Interphase Instability in Operating Lithium-Ion Batteries Unraveled by Enhanced-Raman Spectroscopy* » *ACS Energy Lett.* 2021, 6, 1757–1763.

In-situ spectro-electrochemical monitoring of the effects of aqueous exposure on polymer/metal oxide surfaces

*B. Wouters, E. Jalilian, R. Claessens, N. Madelat, T. Hauffman, G. Van Assche,
H. Terry, A. Hubin**

Department Materials and Chemistry, Vrije Universiteit Brussel, Pleinlaan 2, 1050 Brussels,
Belgium

*annick.hubin@vub.be

Organic coatings that come into contact with aqueous solutions are prone to coating degradation. The first steps in this process are commonly identified as water uptake and uptake of corrosives, in the form of ions. These steps happen in conjunction, although water uptake precedes the ion uptake.

In this work, the initial behaviour of organic coatings when coming into contact with an aqueous solution is determined based on EIS measurements. This work is done in the context of modelling transport through organic coatings until the substrate starts corroding. As such, model coatings without pigments and inhibitors are specifically designed for faster corrosion. This is in contrast to conventional coatings, which can take several hours to several days to reach saturation.

When coatings experience a rapid saturation of water uptake, it is difficult to measure it using conventional impedance techniques. Regular impedance measurements are no longer valid as the impedance is changing over the course of the measurement. The required stationarity of EIS is thus no longer guaranteed. This restriction can be overcome by using Odd Random Phase EIS (ORP-EIS) [1]. This is a multisine EIS technique that allows to measure the presence of non-stationarities and non-linearities in the measurement. When non-stationarities are detected, the instantaneous impedance can be determined. This post-measurement calculation is used to resolve the impedance over the time the measurement was running. Therefore, the measurement itself can be performed under non-stationary conditions. While this is crucial for the model coatings under study in this work, it is clear that in industrial coatings there are also initial effects occurring immediately after the coatings come into contact with the solution, making the methodology also interesting for this type of coatings.

The case study presented here will focus on UV cured organic coatings (on steel substrates) with a polyethylene glycol diacrylate backbone, with different levels of photo initiator added to the composition. This case study [2] will indicate the power of the technique to differentiate water and ion uptake during the first hours of immersion. The coatings are also characterised by means of Differential Scanning Calorimetry (DSC) to analyse the physical relevance of the results, and the water uptake is verified using gravimetry.

References

- [1] T. Breugelmans, J. Lataire, T. Muselle, E. Tourw'e, R. Pintelon, A. Hubin, Odd random phase multisine electrochemical impedance spectroscopy to quantify a non-stationary behaviour: Theory and validation by calculating an instantaneous impedance value, *Electrochim. Acta* 76 (2012) 375–382.
- [2] Wouters B. et al., Monitoring initial contact of UV-cured organic coatings with aqueous solutions using odd random phase multisine electrochemical impedance spectroscopy, *Corrosion Science* 190 (2021) 109713.

Matériaux nanocomposites bio-inspirés polymère/nanoparticules métalliques pour l'oxydation électrocatalytique de l'eau

Collomb Marie-Noëlle^{(a)}*

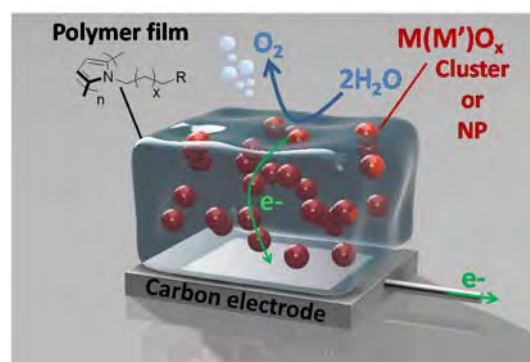
(a) Université Grenoble Alpes, CNRS, Département de Chimie Moléculaire UMR 5250, Equipe Electrochimie Moléculaire et Photochimie Rédox (EMPre), 38000 Grenoble, France

...

*marie-noelle.collomb@univ-grenoble-alpes.fr

Le développement de dispositifs de photosynthèse artificielle tels que les électrolyseurs de dissociation de l'eau ou de réduction du CO₂ pour la production d'hydrogène ou de produits chimiques d'intérêt pour l'industrie est devenu un enjeu majeur pour faire face aux défis énergétiques et climatiques actuels. L'oxydation de l'eau en O₂ (OER) à l'anode est considérée comme la réaction limitante de ce type de dispositifs en raison d'une cinétique lente et d'une surtension élevée, et nécessite le développement de catalyseurs OER efficaces, stables et peu coûteux. Les recherches actuelles se focalisent sur le développement d'oxydes à base de métaux abondants (Co, Ni, Fe, Mn et Cu), moins onéreux que les oxydes d'Ir et de Ru, et qui soient facilement déposables à la surface d'électrodes sous forme de films minces pour l'obtention d'anodes efficaces [1]. Un facteur clé dans la performance d'un électrocatalyseur est sa nanostructuration, l'efficacité étant significativement améliorée par l'augmentation du ratio surface active/volume, tout en réduisant le coût de fabrication. Cependant la diminution de la taille des particules pour augmenter la surface spécifique du catalyseur entraîne une réduction de leur stabilité et peut conduire à une agrégation. Ces limitations peuvent être surmontées en immobilisant les nanoparticules (NPs) dans un matériau polymère ou inorganique [2].

Cette présentation portera sur de nouveaux matériaux d'électrodes nanocomposites inspirés du photosystème II, actifs et stables pour l'oxydation de l'eau récemment développés dans notre groupe. Ces matériaux constitués de nanoparticules (ou de clusters) d'oxydes métalliques M(M')O_x (M' = Ni, Co, Fe) dispersées dans une matrice de polymère substitué par des fonctions ammonium [3, 4] ou carboxylate [5] sont élaborés par une méthode électrochimique simple et versatile.



References

- [1] M. W. Kanan, D. G. Nocera, *Science* **2008**, 321, 1072-1075.
- [2] Z. B. Shifrina, V. G. Matveeva, L. M. Bronstein, *Chem. Rev.* **2020**, 120, 1350-1396.
- [3] D. V. Morales, C. N. Astudillo, Y. Lattach, B. F. Urbano, E. Pereira, B. L. Rivas, J. Arnaud, J.-L. Putaux, S. Sirach, S. Cobo, J.-C. Moutet, M.-N. Collomb, J. Fortage, *Catal. Sci. Technol.* **2018**, 8, 4030-4043
- [4] D. V. Morales, C. N. Astudillo, V. Anastasoia, B. Dautreppe, B. F. Urbano, B. L. Rivas, C. Gondran, D. Aldakov, B. Chovelon, D. André, J.-L. Putaux, C. Lancelon-Pin, S. Sirach, E.-M. Ungureanu, C. Costentin, M.-N. Collomb, J. Fortage, *Sustainable Energy & Fuels* **2021**, 5, 4710-4723.
- [5] B. Dautreppe, J. Fortage, M.-N. Collomb, Demande de Brevet déposée le 15 avril 2022.

Procédés électro-métallurgiques pour la préparation de métaux réactifs en milieux de fluorures fondus

*Massot Laurent**, Gibilaro Mathieu, Chamelot Pierre

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

*laurent.massot@univ-tlse3.fr

Les procédés électrochimiques en milieu aqueux ne permettent pas la préparation des métaux électropositifs, dont le potentiel de réduction est inférieur à celui de la réduction de l'eau, comme les alcalins, les alcalino-terreux, l'aluminium, le silicium, les métaux réfractaires ou encore les terres rares. Les procédés pyrochimiques à haute température mettent en œuvre des solvants appelés sels fondus, comme les halogénures alcalins MX ($M = \text{Li, Na, K, ...}$ et $X = \text{F, Cl, Br, ...}$), qui présentent une fenêtre électrochimique bien plus étendue que les milieux aqueux et qui permettent donc d'envisager la préparation électrolytique des métaux réactifs.

Le développement d'un procédé électrochimique en milieu de sels fondus dépend de la température de fonctionnement, de la fenêtre électrochimique, du substrat cathodique et de la nature et de la stabilité du précurseur du métal envisagé. Il est donc primordial de connaître les données thermodynamiques comme le produit de solubilité de l'oxyde, les potentiels électrochimiques des différents couples de la terre rare et des éléments constituant le solvant afin de construire le diagramme de stabilité en potentiel, mais également les données électrocinétiques (comportement des différents éléments aux électrodes) afin d'optimiser les densités de courant anodique et cathodique pour les conditions opératoires retenues.

Face à la difficulté d'approvisionnement ou de coût, l'utilisation des procédés électrochimiques à haute température permet également d'envisager le recyclage de ces métaux, par électroraffinage, soit à partir de métaux de faible pureté, soit à partir de nouvelles ressources comme la mine urbaine.

La réaction anodique peut donc mettre en œuvre soit une anode consommable, soit une anode inerte. Dans tous les cas, cette réaction ne doit pas engendrer de limitation de la pureté du métal produit.

Cette présentation montre une synthèse des conditions de mise en œuvre des procédés électrochimiques en milieu de fluorures fondus pour la préparation de dépôts métalliques, ainsi que des exemples d'électroraffinage.

Aborder la complexité de la théorie de Marcus dans des matériaux de batteries et de supercondensateurs

Xuanze Wang,^a Yachao Zhu,^b and Olivier Fontaine^b

(^a) Molecular Electrochemistry for Energy laboratory, VISTEC, Rayong, Thailand

(^b) ICGM, Univ Montpellier, CNRS, Montpellier, France.

*Olivier.fontaine@vistec.ac.th

Les dispositifs de stockage d'énergie électrochimique reposent sur les batteries et les supercondensateurs. Bien que tous deux dépendent de processus électrochimiques, leurs systèmes de stockage de charge sont distincts, ce qui se traduit par des densités d'énergie et de puissance variables. Les matériaux pseudocapacitifs stockent la charge par des processus redox faradiques, mais leur signature électrochimique est similaire à celle des condensateurs électrochimiques à double couche. Par conséquent, ces matériaux permettent d'obtenir simultanément des densités d'énergie et de puissance élevées. Ce signal électrochimique particulier, qui ressemble à une double couche électrochimique, mais est causé par des processus d'oxydoréduction, reste un mystère et un sujet de controverse considérable. Étonnamment, il n'existe pas de modèle analytique complet pour analyser le voltammogramme d'un matériau de batterie. Les caractéristiques électrochimiques de base des batteries et des matériaux pseudocapacitifs seront abordées dans cette présentation, en mettant l'accent sur les mécanismes de transfert d'électron et des transfert des ions dans les nanostructure.

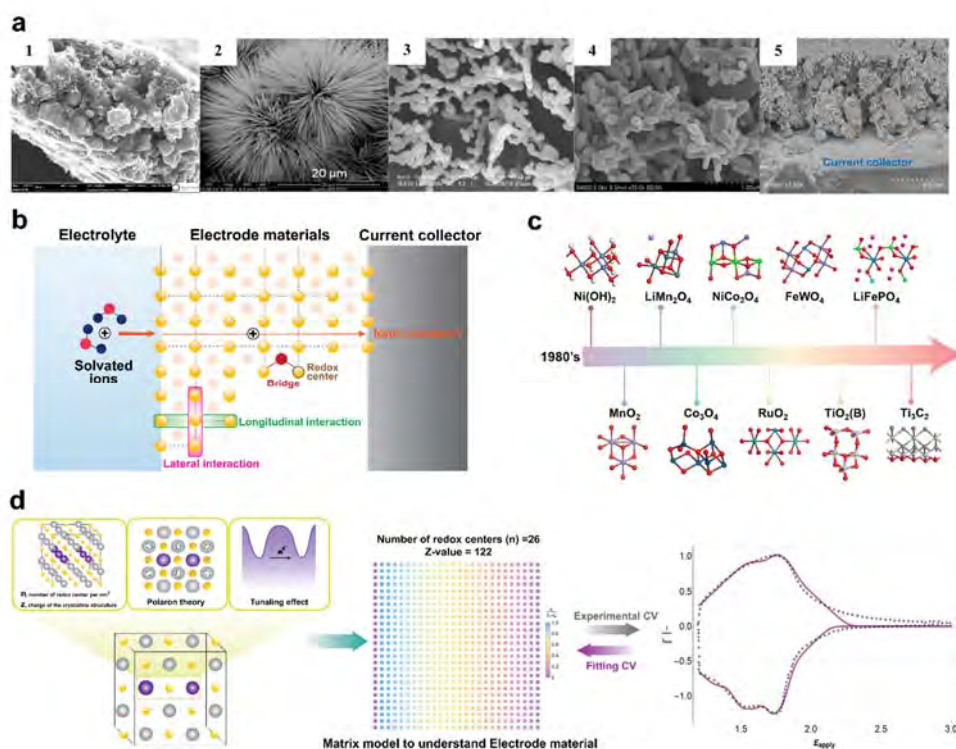


Figure 1: Modèle proposé dans l'étude – Comprendre le signal d'un matériau de batterie en utilisant les formalismes du transfert d'électron couplé au transfert ionique.

OUR POTENTIOSTATS FOR APPLIED ELECTROCHEMISTRY



24bit
resolution



COMPACTSTAT - USB Powered Potentiostat

- $\pm 30\text{mA}$ @ $\pm 10\text{V}$
- Internal power boosters available: up to 1.25A, up to 200V
- Integrated FRA/EIS $10\mu\text{Hz}$ -3MHz
- Current ranges 1pA-10mA; 0.6aA res.
- Selectable floating/grounded operation
- Software included

24bit
resolution



IVIUMSTAT - Universal General Potentiostat

- $\pm 5\text{A}$ @ $\pm 10\text{V}$
- Integrated FRA/EIS $10\mu\text{Hz}$ -8MHz
- Current ranges 1pA-10A; 0.6aA res.
- Software included
- Ideal for all applications
- Power boosters and modules available



IVIUM-N-STAT - Multichannel Potentiostat

- 1 - 32 Channels per frame, stackable up to 64 channels
- Each channel with dedicated embedded FRA/EIS
- Individual & multichannel control
- Independent floating operation
- Plug & Play: user can install new channels by simple insertion
- Wide range of channels available:

XP SERIES - High Power Potentiostat

- XP40 ($\pm 40\text{A}/\pm 10\text{V}$) and XP20 ($\pm 20\text{A}/\pm 20\text{V}$)
- FRA/EIS: $10\mu\text{Hz}$ to 500kHz (optional)
- Integrated current interrupt
- Direct K-type thermocouple connector
- Analog and Digital I/O for peripheral interfacing
- Full colour LCD display



VERTEX - Entry Level Potentiostat

- Various current compliances: $\pm 100\text{mA}$ to $\pm 10\text{A}$
- Voltage compliance: $\pm 10\text{V}$ / $\pm 20\text{V}$
- FRA/EIS $10\mu\text{Hz}$ -1MHz (optional)
- Current ranges 100pA-100mA; res. 0.01pA
- Data acquisition rate: 100kHz
- Software included



Conversion photoélectrochimique de l'urée sur des photoanodes Ti-Fe₂O₃/Ni pour la dépollution et la production de H₂

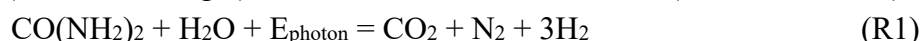
Rebiai Lamia^{(a)}, Cachet-Vivier Christine^(a), Muller-Bouvet Diane^(a), Azimi Sam^(b), Rocher Vincent^(b), Bastide Stéphane^(a)*

^(a) Université Paris Est, ICMPE (UMR 7182), CNRS, UPEC, F- 94320 THIAIS, FRANCE

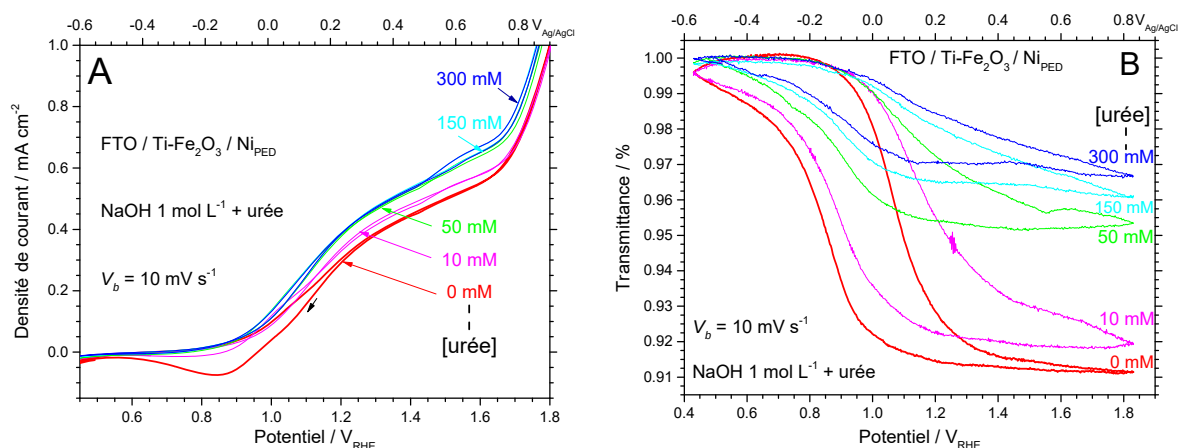
^(b) Département Innovation et Environnement du Syndicat Interdépartemental pour l'Assainissement de l'Agglomération Parisienne (SIAAP), Colombes, FRANCE

*lamia.rebiai@cnrs.fr

Le traitement de l'azote en station d'épuration est coûteux en énergie et impacte l'environnement (rejets de nitrates et de N₂O). Aussi, les exploitants de stations d'épuration sont à la recherche de nouveaux procédés plus performants. À la suite des études de G. Botte [1], nous proposons un procédé photoélectrochimique permettant l'élimination de polluants azotés comme l'urée à l'anode et la production simultanée de H₂ (vecteur d'énergie) à la cathode, suivant la réaction (en milieu alcalin) :



Pour cela, des photoanode à base d'hématite dopée au Titane (Ti-Fe₂O₃) ont été élaborées, à la surface desquelles du nickel (NiOOH) a été déposé par photoélectrodépôt (PED). La voltampérométrie cyclique de Ti-Fe₂O₃/NiOOH sous illumination solaire montre l'apparition d'un couple de pics Ni(OH)₂/NiOOH à 0.90 V_{RHE} contre 1.40 V_{RHE} pour une électrode de Ni métallique dans les mêmes conditions, *i.e.*, avec un gain en potentiel de 500 mV. Cependant, la faible augmentation et dépendance du photocourant avec l'addition d'urée (10-20 %, Figure A), suggère que la photoélectrooxydation de l'eau est majoritaire par rapport à celle de l'urée (85/15). Pour mieux évaluer la photoélectrooxydation de l'urée et ses mécanismes réactionnels, nous avons réalisé des mesures de transmittance *in situ* pendant la voltammétrie cyclique afin de déterminer l'états des sites actifs catalytiques de Ni grâce aux propriétés électrochromiques de ce couple (Ni(OH)₂ est transparent, NiOOH absorbe la lumière visible). La Figure B donne la transmittance mesurée au cours des cyclages de la Figure A. En l'absence d'urée (0 mM), la transmittance diminue et atteint un plateau à 1.8 V_{RHE} quand 100% des sites actifs de Ni sont sous la forme NiOOH. L'addition d'urée minore cette baisse de la transmittance proportionnellement à sa concentration, ce qui implique que des sites NiOOH sont réduits en Ni(OH)₂ par l'urée et confirme que le mécanisme réactionnel est de type électrochimique-chimique (ÉC) [1]. À 300 mmol L⁻¹ d'urée, la baisse de la transmittance vaut 1/3 de celle en l'absence d'urée, indiquant que les sites de Ni sont forme Ni(OH)₂ les deux tiers du temps. L'application de cette technique à la détermination de constantes cinétiques sera présentée.



Reference

[1] B. K. Boogs, R. L. King, G. Botte. Urea electrolysis: direct H₂ production from urine. ChemComm, 32 (2009) 4859.

CO₂ reduction using nanostructured metal oxide/catalyst hybrid layers assembled at photoelectrodes

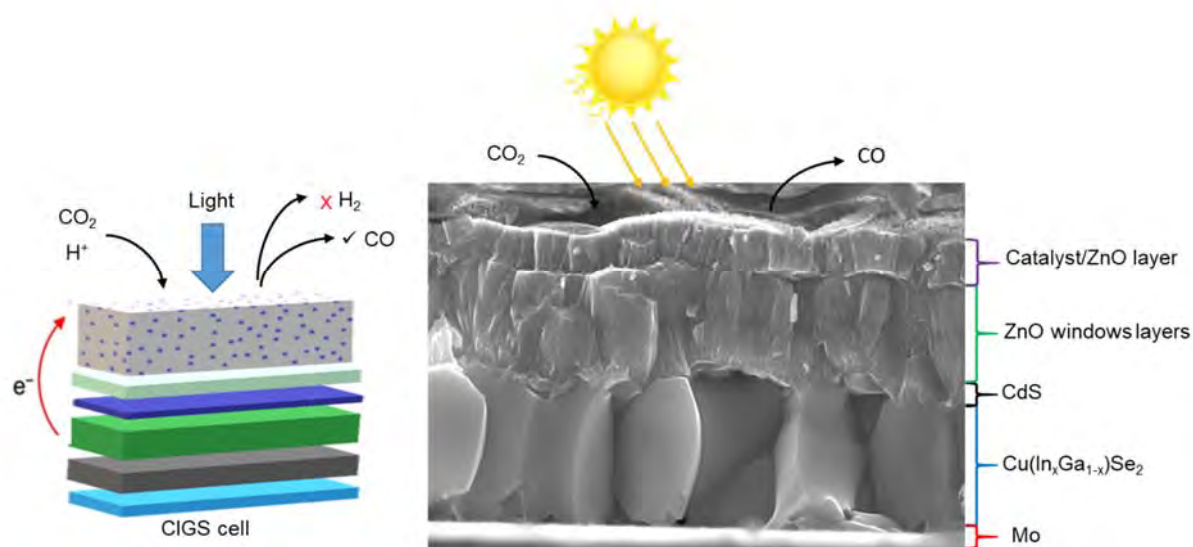
Julian Guerrero,¹ Nathanaelle Schneider,² Daniel Lincot,² Negar Naghavi², Marc Robert¹

¹ *Laboratoire d'Electrochimie Moléculaire, Université de Paris, Paris, France*

² *Institut Photovoltaïque d'Ile de France (IPVF), CNRS UMR 9006, Palaiseau, France*

Julian.Guerrero@u-paris.fr

Photo-electrocatalytic (PEC) processes, which rely on solar light as energy source so as to drive highly selective chemical reactions, are a promising approach for CO₂ reduction (CO₂RR) into value-added fuels or chemicals. However, in current systems (which yet remain relatively rare), the conversion efficiency is still orders of magnitude below industrial requirements. To achieve a high solar-to-fuel conversion efficiency, new strategies yielding high photocurrent along with sufficient photo-voltage should be developed. Recent advances in photovoltaic on one hand and in molecular catalysis on the other hand open up new possibilities for improving photo-conversion of CO₂. We have developed transparent and conductive nanostructured layers integrating an earth-abundant metal-based molecular catalyst into a ZnO matrix, which can be simultaneously used as a window and a protective layer for solar cells, creating a complete photo-electrode for solar to fuel conversion. More specifically, hybrids ZnO/catalyst layers were prepared by a simple one step electrochemical deposition on ZnO:Al window layers of Cu(In,Ga)Se₂ based solar cells (CIGS). Combination of hybrid ZnO with a very low concentration of encapsulated molecular catalyst inside the oxide layer can lead to a high catalytic response for the CO₂ reduction to CO with a selectivity of 97% and high current density (up to ca. several mA cm⁻²). These results will be discussed.



Schematic representation of the photoelectrode - SEM image of the prepared photoelectrode

References

1. ACS Sustainable Chem. Eng. 2019, 7, 7431–7455.
2. Adv.Mater.2019, 31, 1804710
3. Guerrero, J; Naghavi. N.; Robert, M. et al., submitted.

Upconversion Photoinduced Electrochemiluminescence at Metal-Insulator-Semiconductor Photoanodes

Yiran Zhao^{(a)}, Julie Descamps^(b), Yoan Léger^(c), Neso Sojic^(b), Gabriel Loget^(a)*

^(a) Univ Rennes, CNRS, ISCR-UMR 6226, F-35000 Rennes, France.

^(b) University of Bordeaux, Bordeaux INP, ISM, UMR CNRS 5255, 33607 Pessac, France.

^(c) Univ Rennes, INSA Rennes, CNRS, Institut FONTON-UMR 6082, F-35000 Rennes, France.

*yiran.zhao@univ-rennes1.fr

Abstract

Photoinduced electrochemiluminescence (PECL) is the combination of electrochemiluminescence (ECL) and photoelectrochemistry at semiconductors (SCs). ECL is induced by the excited state of a luminophore, which is generated by an electrochemical reaction at an electrode surface.[1] On the other hand, photoelectrochemistry at illuminated SCs is a process where an electrode absorbs light, and that can be used to decrease the potential required to trigger an electrochemical reaction.[2]

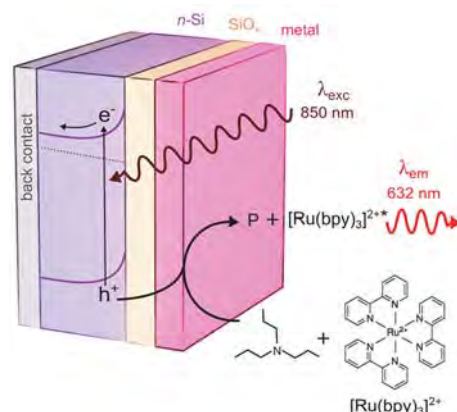


Figure 1. Upconversion PECL and MIS structures.

In upconversion PECL, ECL emission is triggered by photogenerated holes in a narrow band gap *n*-type semiconductor electrode. The challenge of this work is caused by the high instability of the photoanode in a water-based electrolyte.[3] In 2019, we reported the PECL of the model anodic ECL system involving $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ and tri-*n*-propylamine (TPrA). However, this phenomenon could be maintained only for a short duration.[4] Recently, we reported the remarkable effect of metal-insulator-semiconductor (MIS) structures (**Figure 1**), composed of Si as the absorber, a tunnel SiO_x layer, and a sputtered metal (Pt, Ir) thin film, providing protection and allowing to produce a stable ECL signal. We showed that *n*-Si/ SiO_x /Pt and *n*-Si/ SiO_x /Ir exhibit high photovoltages and record stabilities in operation (2 h for *n*-Si/ SiO_x /Pt and 35 h for *n*-Si/ SiO_x /Ir) for the generation of intense PECL.[5]

References

- [1] N. Sojic. Analytical Electrogenated Chemiluminescence; Royal Society of Chemistry Publishing, (2020).
- [2] H. Gerischer, Solar Energy Conversion: Solid-State Physics Aspects 1979, Springer: Berlin, 115–172.
- [3] D. Bae, B. Seger, P. C. K. Vesborg, O. Hansen, I. Chorkendorff, Chem. Soc. Rev., 46, (2017), 1933–1954.
- [4] Y. Zhao, J. Yu, G. Xu, N. Sojic, G. Loget, J. Am. Chem. Soc., 141, (2019), 13013–13016.
- [5] Y. Zhao, J. Descamps, S. Ababou-Girard, J.-F. Bergamini, L. Santinacci, Y. Léger, N. Sojic, G. Loget, Angew. Chem. Int. Ed., (2022), in press, DOI: 10.1002/anie.202201865

SPECTROELECTROCHEMICAL AND MECHANISTIC STUDIES OF THE REDUCTION OF NITROUS OXIDE BY RHENIUM BIPYRIDINE CATALYSTS

DEEBA Rana ^{(a)*}, CHARDON-NOBLAT Sylvie ^(a), and COSTENTIN Cyrille ^{(a)(b)}

^(a) Univ Grenoble Alpes, DCM, CNRS, 38000 Grenoble, France

^(b) Université de Paris, 75013 Paris, France

*rana.deeba@uinv-grenoble-alpes.fr

Abstract : Due to increasing concerns regarding global warming an interest in N₂O(g) reduction is gradually increasing in the recent days. N₂O(g) has been categorized as the greatest contributor to the stratospheric ozone depletion and is regarded as the third most significant anthropogenic greenhouse gas. Reduction of N₂O to N₂ gas is therefore of interest. N₂O being an inert molecule, its electrochemical reduction (deoxygenation) requires the implementation of catalytic processes. In this presentation we will show that electrogenerated reduced forms of rhenium bipyridyl carbonyl complexes are selective catalysts for deoxygenation of nitrous oxide in organic medium in the presence of water (proton source). ^[1] Then comparing their mechanism of catalytic action for N₂O electroreduction with the one of different aromatic organic catalysts, having reversible redox systems, we will emphasize differences between inner-sphere vs. outer-sphere catalysis respectively. ^[2] Cyclic voltammetry analysis indicates that Re-carbonyl bipyridine complexes are first reduced to produce the catalytic active species {Re⁰}, then N₂O binds to the reduced metal center and the resulting adduct is further electro-reduced to trigger N-O bond breaking leading to N₂. This proposed mechanism is further assessed by forming the catalytically active rhenium complexes followed by addition of N₂O, and monitoring the kinetics reaction by IR and UV-VIS spectroelectrochemical measurements.

References

- [1] Deeba, R.; Molton, F.; Chardon-Noblat, S.; Costentin, C. Effective Homogeneous Catalysis of Electrochemical Reduction of Nitrous Oxide to Dinitrogen at Rhenium Carbonyl Complexes. *ACS Catalysis*. **2021**, *11*, 6099-6103.
- [2] Deeba, R.; Chardon-Noblat, S.; Costentin, C. Homogeneous Molecular Catalysis of the Electrochemical Reduction of N₂O to N₂: Redox vs. Chemical Catalysis. *Chem. Sci.*, **2021**, *12*, 12726–12732.

Élucidation des mécanismes de transfert électronique dans des films minces moléculaires pour des applications de type mémoires non volatiles.

C. Jubert Tomasso^{(a)}, T. Petenzi^(a), A. Fiocco^(a), A. Gajan^(b), I. T. Lucas^(a), C. Gautier^(c), T. Breton^(c), L. Fillaud^(a), H. Perrot^(a).*

^(a) LISE – Sorbonne Université – 4 pl. Jussieu, 75005, Paris.

^(b) SAFT – 111 Bd Alfred Daney, 33074, Bordeaux.

^(c) MOLTECH-Anjou – Université d'Angers – 2 bd Lavoisier, 49045, Angers.

*camille.jubert_tomasso@sorbonne-universite.fr

Les molécules organiques sont d'excellentes candidates pour la miniaturisation et l'optimisation de dispositifs électroniques tels que les mémoires non volatiles.¹ La synthèse organique permet de façonner des molécules portant des fonctions d'ancrage (thiols, diazonium), des fonctions électro-commutables (ponts azo) ou encore des fonctions chélatantes (terpyridine, phenantroline). Celles-ci sont choisies afin d'élaborer des jonctions métal/molécule/métal pourvues de propriétés de mémoires non volatiles. La compréhension des mécanismes de transfert électronique à travers ces films moléculaires est essentielle au développement de ces dispositifs mémoires.

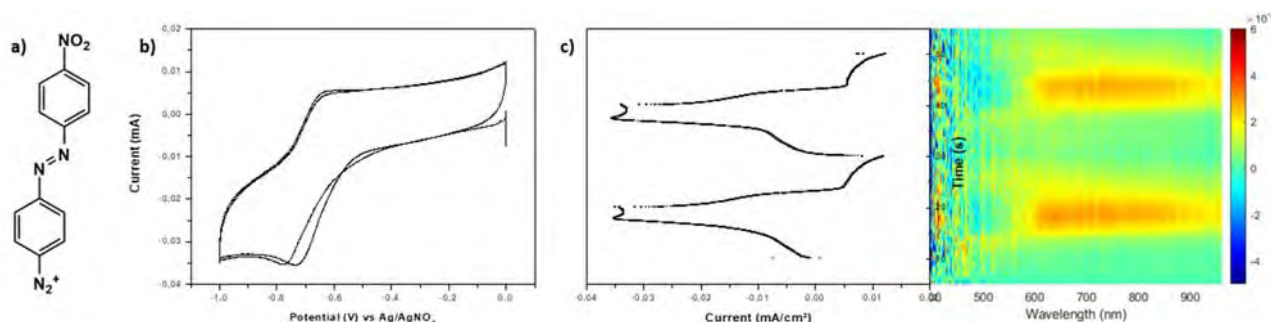


Figure 1 *a)* nitroazobenzene diazonium (NABD) ; *b)* électroactivité d'un film de NABD déposé sur électrode de carbone vitreux (GC) dans une solution tampon (pH = 11) ; *c)* $t=f(i)$ associé à l'électroréduction des ponts azo contenus dans le film (à gauche) et projection selon l'axe Z (absorbance) des spectres UV-vis enregistrés au cours de la voltampérométrie cyclique (à droite).

Une molécule modèle (NABD, Figure 1) a été étudiée. Cette molécule est constituée d'un groupe d'ancrage (diazonium), d'un pont azo électro-commutable et d'un groupement nitrophényle électroactif servant de référence pour les mesures *in-situ*. L'entité azoïque est soupçonnée d'être responsable d'une commutation de la couche organique entre un état conducteur et un état résistif.² Des jonctions Au/NABD/Ag ont été fabriquées et présentaient un switch électrique ON à -3,5V. Afin de comprendre le mécanisme mis en jeu dans cette commutation, ces films ont été étudiés par différentes techniques en conditions électrochimiques. (i) l'étude de films minces de NABD sur des électrodes (GC) a été réalisée par spectroscopie UV-vis couplée à l'électrochimie (A-SEC). Cette étude a mis en évidence la formation d'une espèce pendant la réduction des ponts azo, disparaissant lors de la réoxydation du film. (ii) la spectroscopie Raman exaltée en conditions électrochimiques a également permis de suivre la composition chimique du film déposé sur un substrat d'or. (iii) des mesures complémentaires de microbalance à quartz (E-QCM) ont été réalisées.

La compréhension des mécanismes de commutation de cette molécule modèle nous a permis de développer des complexes organométalliques pour l'élaboration de mémoires non volatiles.

References

- (1) Goswami, S. *Nature Materials* **2017**, 16 (12), 1216–1224.
- (2) Abate, P. O. *Polyhedron* **2018**, 149, 109–116.

Dynamic Electrochemiluminescence Imaging of Single Giant Liposomes Opening at Polarized Electrodes

Fatma Ben Trad,^a Vincent Wieczny,^a Jérôme Delacotte,^a Mathieu Morel,^a Manon Guille-Collignon,^a Stéphane Arbault,^b Frédéric Lemaître,^a Neso Sojic,^c Eric Labbé,^a Olivier Buriez^a

^a PASTEUR, Département de Chimie, Ecole Normale Supérieure, PSL University, Sorbonne Université, CNRS, 75005 Paris, France.

^b Univ. Bordeaux, CNRS, Bordeaux INP, CBMN, UMR 5248 CNRS, F-33600 Pessac, France.

^c University of Bordeaux, CNRS, Bordeaux INP, ISM, UMR CNRS 5255, 33607 Pessac, France.

Liposomes are vesicles composed of a phospholipid bilayer which attract increasing interest due to their great potential in fields as diverse as targeted drug delivery [1], bioreactors [2], membrane protein science [3], and artificial cells [4]. Within this context, the characterization of release events from liposomes has been addressed quantitatively by an electrochemiluminescence (ECL) imaging strategy (Figure 1) [5]. First, ECL reagents ($[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ and tripropylamine (TPrA)) were encapsulated in sealed giant asymmetrical liposomes (100 μm in diameter) made of DOPG/DOPC phospholipids. After sedimentation on an indium tin oxide electrode material, the opening of liposomes was triggered by polarization of the surface. Under these conditions, amperometry, epifluorescence and ECL imaging were combined and synchronized to monitor and image the rupture of giant liposomes during the release and subsequent ECL emission of their redox content. Amperometry gave access to kinetic and quantitative features of the liberated content from single liposomes. Epifluorescence allowed gathering spatial location information before and during permeation. ECL provided data on the modes of transport by monitoring the flux of matter after liposome opening. This original ECL imaging approach favorably compares with strictly photo-luminescent or electrochemical techniques and appears perfectly adequate for the investigation of membrane opening or release, two central biological and pharmacological issues.

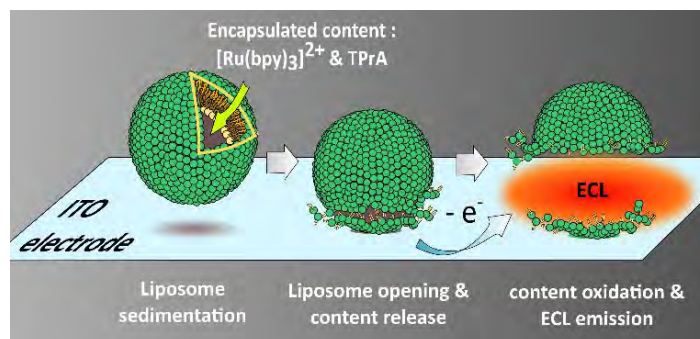


Figure 1. ECL imaging of single giant liposomes opening at polarized electrodes.

References:

- [1] Pattni, B. S.; Chupin, V. V.; Torchilin, V. P. *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 10938–10966.
- [2] (a) Noireaux, V.; Libchaber, A. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2004**, *101*, 17669–17674. (b) Mansy, S. S.; Schrum, J. P.; Krishnamurthy, M.; Tobe, S.; Treco, D. A.; Szostak, J. W. *Nature* **2008**, *454*, 122–125.
- [3] (a) Zimmerberg, J.; Kozlov, M. M. *Nat. Rev. Mol. Cell Biol.* **2006**, *7*, 9–19. (b) Früh, V.; IJzerman, A. P.; Siegal, G. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 640–656.
- [4] (a) Szostak, J. W.; Bartel, D. P.; Luisi, P. L. *Nature* **2001**, *409*, 387–390. (b) Kurihara, K.; Okura, Y.; Matsuo, M.; Toyota, T.; Suzuki, K.; Sugawara, T. A recursive vesicle-based model protocell with a primitive model cell cycle. *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 8352.
- [5] Ben Trad, F.; Wieczny, V.; Delacotte, J.; Morel, M.; Guille-Collignon, M.; Arbault, S.; Lemaître, F.; Sojic, N.; Labbé, E.; Buriez, O. *Anal. Chem.* **2022**, *94*, 1686–1696

Analyse du transfert d'électron photoinduit par une approche combinant microscopies électrochimique et de fluorescence résolue en temps.

*Fabien MIOMANDRE**, Laetitia GUERRET-LEGRAS, Jean-Frédéric AUDIBERT,

Galina DUBACHEVA,

PPSM, CNRS-ENS Paris-Saclay, 4 avenue des sciences, 91190 GIF/YVETTE (France)

* mioman@ens-paris-saclay.fr

On appelle électrofluorochromes (EF) les molécules dont les propriétés d'émission de lumière peuvent être modulées électrochimiquement, de façon similaire aux composés électrochromes avec les propriétés d'absorption.^[1,2] Ces composés trouvent actuellement des applications dans les dispositifs d'affichage ou de codage de l'information.^[3]

Nous avons récemment mis au point un montage expérimental permettant d'étudier les mécanismes impliqués dans la modulation électrochimique des propriétés d'émission et notamment le quenching de l'état excité par transfert d'électron. Ce montage se compose d'un microscope de fluorescence inversé couplé à un microscope électrochimique (SECM) utilisant une sonde EF en solution (cf. ci-dessous). L'utilisation d'une source d'excitation pulsée permet, en plus d'imager localement et de mesurer les variations d'intensité de fluorescence au cours d'une expérience d'électrochimie, d'accéder également à la durée de vie des états excités, paramètre important pour l'analyse des mécanismes.^[4]

Dans cette communication, nous montrerons quelles informations pertinentes peuvent être extraites des mesures de durée de vie et notamment l'obtention de courbes d'approche optique dans le mode feedback du SECM qui s'avèrent plus sensibles que les courbes d'approche électrochimiques.

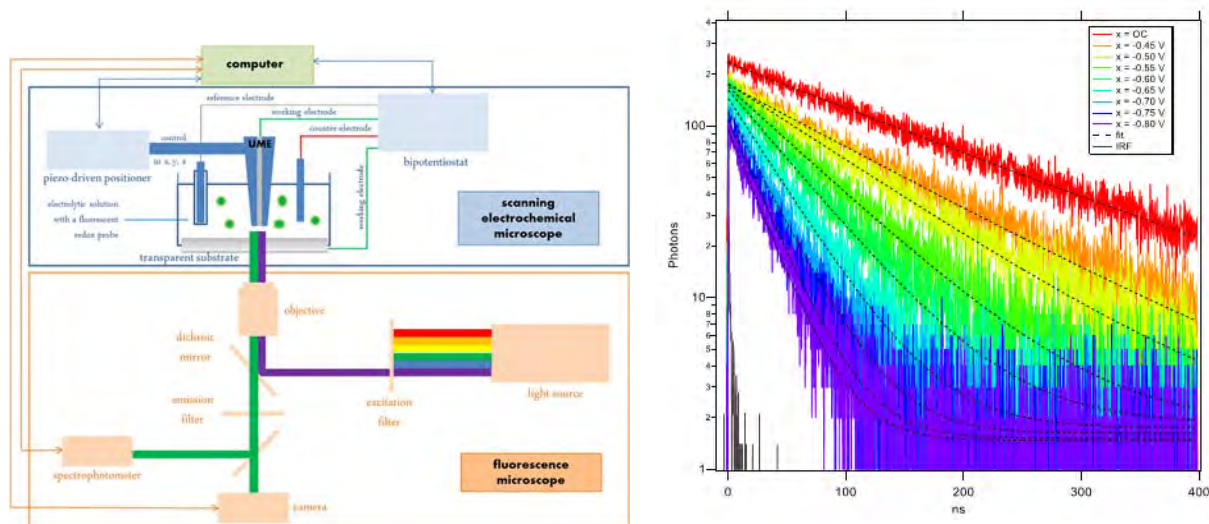


Schéma du montage utilisé et déclins de fluorescence pour différentes valeurs du potentiel d'électrode.

References

- [1] P. Audebert, F. Miomandre, *Chem. Sci.*, 4 (2013) 575-584.
- [2] F. Miomandre, *Curr. Op. Electrochem.* 24 (2020) 56.
- [3] L. Lu, K. Wang, H. Wu, A. Qin, B.Z. Tang, *Chem. Sci.*, 12 (2021) 7058-7065.
- [4] L. Guerret-Legras, J.-F. Audibert, I.M. Gonzalez-Ojeda, G.V. Dubacheva, G. Clavier, F. Miomandre, *J. Phys. Chem. C*, 124 (2020) 23938-23948.

Etude spectroélectrochimique de la pyranine comme sonde fluorescente bimodale

Laurent Bouffier^{(a)}, Pierre Pompignac^(a), Alice L. Dauphin^(a), Alexia Papageorgiou^(b), Bertrand Goudeau^(a), Thomas Doneux^(b)*

^(a) ISM, Université de Bordeaux, CNRS, Bordeaux INP, UMR 5255, F-33400 Talence, France

^(b) ChemSIN, Faculté des Sciences, Université Libre de Bruxelles, B-1050 Bruxelles, Belgique

*laurent.bouffier@enscbp.fr

La pyranine est un dérivé du 8-hydroxypyrrène qui possède trois fonctions de type acide sulfonique (i.e. abréviation HPTS), ce qui lui confère une excellente solubilité en milieu aqueux. Elle est utilisée depuis des décennies comme indicateur colorimétrique et sonde fluorescente sensible au pH [1]. De plus, la pyranine est électro-active et son activité optique a été étudiée sous contrôle électrochimique [2,3]. Elle a été utilisée comme sonde pour révéler des gradients de pH établis au travers d'un réseau de micropores sur substrat en silicium ou le long d'une microélectrode en fibre de carbone [4,5]. Plus récemment, la transduction en temps réel d'un courant électrochimique (faradique ou capacitif) en signal fluorescent a également été possible avec l'HPTS [6].

Dans cette communication, nous allons présenter une étude électrochimique et spectro-électrochimique complète de la pyranine dans laquelle l'évolution des spectres d'absorption et d'émission a notamment été enregistrée sous contrôle électrochimique. Ces résultats permettent de clairement différencier deux situations distinctes en fonction du pH et/ou du potentiel appliqué. Dans un premier cas, un gradient de pH généré électrochimiquement peut être directement révélé par une modulation de fluorescence de la pyranine. Typiquement, une exaltation de fluorescence traduit l'augmentation locale du pH de part et d'autre de la valeur du pKa (~ 7,4). Dans un second temps, une oxydation irréversible de la pyranine permet un changement de densité électronique suffisant pour altérer l'émission de fluorescence correspondante. Ainsi, cette oxydation se traduit par une nette extinction de fluorescence. Ces deux stratégies expérimentales ont été validées *in situ* par imagerie de la surface d'une électrode en utilisant un microscope confocal de fluorescence à balayage laser.

Pour conclure, cette étude est la démonstration de la double nature de la sonde HPTS qui peut en effet être utilisée comme une sonde de fluorescence sensible au pH mais également en qualité d'espèce électrofluorogénique en fonction des conditions expérimentales.

Références

- [1] O. S. Wolfbeis, E. Furlinger, H. Kroneis, H. Marsoner, *Fresenius Z. Anal. Chem.* 314 (1983) 119-124.
- [2] R. N. Andrews, C. J. Seliskar, W. R. Heineman, *Electroanalysis*, 22 (2010) 1557-1565.
- [3] G. Velásquez, M. S. Ureta-Zañartu, C. López-Alarcón, A. Aspée, *J. Phys. Chem. B*, 115 (2011) 6661-6667.
- [4] D. Frese, S. Steltenkamp, S. Schmitz, C. Steinem, *RSC Adv.*, 3 (2013) 15752-15761.
- [5] M. Yang, C. Batchelor-McAuley, E. Kätelhön, R. G. Compton, *Anal. Chem.*, 89 (2017) 6870-6877.
- [6] R. Djoumer, A. Chovin, C. Demaille, C. Dejous, H. Hallil, *ChemElectroChem*, 8 (2021) 2298-2307.

Qui sommes-nous ?

MADELECS est une compagnie française fondée à Grenoble en 2018. Spécialisée dans la R&D, le consulting scientifique et le marketing des matériaux et des dispositifs pour la détection électrochimique.

MADELECS est un partenaire à part entière de Zimmer and Peacock Ltd.

Zimmer and Peacock (ZP) est spécialisé dans les capteurs électrochimiques. Implantée au Royaume-Uni, aux États-Unis, en Norvège, en Indonésie et désormais en Europe de l'est, en France, en Belgique et en Suisse. La compagnie fournit toute la technologie et les services nécessaires pour le développement de capteurs électrochimiques. Nous avons des produits standards et une gamme de services spécialisés dans les capteurs et les biocapteurs. ZP a une perspective mondiale et nous sommes donc ravis d'avoir un partenaire en France, en Belgique et en Suisse pour soutenir notre clientèle grandissante. Si vous avez des questions sur la manière dont ZP peut vous aider à mettre au point vos capteurs électrochimiques ou vos biocapteurs, n'hésitez pas à contacter **MADELECS**.

About us

MADELECS is a French company created in 2018 in Grenoble. Specialized in R&D, consulting and marketing activities of materials and devices for electrochemical sensing.

MADELECS is a full partner of Zimmer and Peacock Ltd.

Zimmer and Peacock (ZP) is a successful contract developer and manufacturer of electrochemical sensors and biosensors. We have both standard products and a range of services centered around sensors and biosensors. ZP has a global perspective and so we are delighted to opening a dedicated office in different parts of the world to support our growing customer base. Please if you have any questions of how ZP can support you on the development of your electrochemical sensors or biosensors and systems in France, in Belgium and in Switzerland don't hesitate to contact **MADELECS**.

Nitrate reduction catalyzed by copper-silver alloy foam: a differential electrochemical mass spectrometry study

*Sun Jing, Antoine Bonnefont, Laurent Ruhlmann, Vasilica Badets**

Université de Strasbourg, Laboratoire d'Electrochimie et de Chimie Physique du Corps Solide, Institut de Chimie, UMR CNRS 7177, 4 Rue Blaise Pascal, 67000, Strasbourg, France

* e-mail: badets@unistra.fr

Metallic nanofoams, which are produced via dynamic hydrogen template electrodeposition, have aroused interest in the field of electrocatalysis, due to their enhanced electrocatalytic activity. This is explained not only by large surface area, but also by nanometric features such as dendrites, nanoparticles and needles.¹ Various metallic nanofoams, such as nickel, copper, silver, gold foams, have been used as catalysts for carbon dioxide reduction, oxygen reduction reaction, hydrogen evolution reaction etc.^{2,3,4}

In this presentation, we describe the application of copper-silver alloy foams as catalysts for nitrate reduction reaction. Due to the widely use of agricultural fertilizers, discharge of industrial sewage and human activities in recent years, large amount nitrate accumulates in ground and surface water, which is harmful for both human health and ecosystem balance.⁵ Methods for the detection and conversion nitrate to harmless compounds are highly desired. Cu is well recognized for its high activity of reducing NO_3^- to NO .⁶ In our preliminary studies, Ag foams have shown an excellent ability to stepwisely reduce solution phase NO to N_2O and finally to harmless N_2 . To combine both advantages of Cu and Ag, we prepared Cu-Ag alloy foams as catalysts for nitrate reduction. Gaseous products were on-line detected by Differential Electrochemical Mass Spectrometry (DEMS, Figure 1). The onset potentials for the formation of ^{15}NO , $^{15}\text{N}_2\text{O}$ and $^{15}\text{N}_2$ are -0.06 V, -0.10 V and -0.12 V vs. RHE respectively (red, blue and orange line in Figure 1). We found that N_2O is detected at more negative potential than N_2 . This is explained by the fact that N_2O is the precursor of N_2 formation. As soon as N_2O is formed, it is retained inside the foam and hence converted to N_2 . Once the formation rate of N_2O is higher than its consumption rate, the excess of N_2O is detected by the DEMS. The results confirm our assumption that Cu-Ag alloy foam could completely reduce NO_3^- to N_2 .

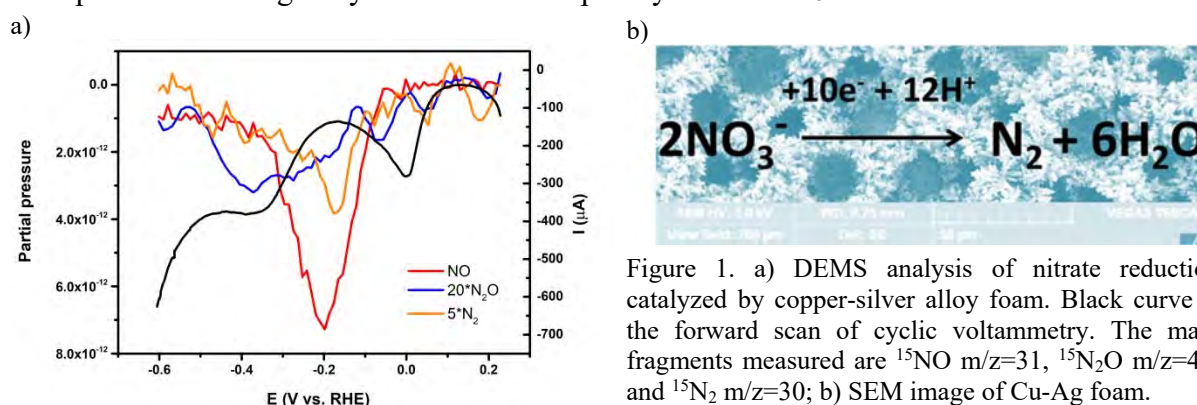


Figure 1. a) DEMS analysis of nitrate reduction catalyzed by copper-silver alloy foam. Black curve is the forward scan of cyclic voltammetry. The mass fragments measured are ^{15}NO $m/z=31$, $^{15}\text{N}_2\text{O}$ $m/z=46$, and $^{15}\text{N}_2$ $m/z=30$; b) SEM image of Cu-Ag foam.

References

- [1] S. Cherevko et al., *Electrochim. Acta*, 2010, **55**, 6383–6390.
- [2] A. Dutta et al., *ACS Catal.*, 2018, **8**, 8357–8368.
- [3] W. Zhao et al., *Nano Energy*, 2019, **58**, 69–77.
- [4] K. I. Siwek et al., *Int. J. Hydrogen Energy*, 2019, **44**, 1701–1709.
- [5] F. Yao et al., *Water Res.*, DOI:10.1016/j.watres.2021.116881.
- [6] G. E. Dima, A. C. A. De Voors and M. T. M. Koper, *J. Electroanal. Chem.*, 2003, **554–555**, 15–23.

Cerium as co-catalyst of Pt-, Pd- and Au-based materials for glycerol electrooxidation in alkaline medium

Cursi, Fabiano^{(a,b)}, De Andrade, Adalgisa^(b), Servat, Karine^(a), Napporn, Teko^(a) and Kokoh, Boniface^(a)*

^(a) Université de Poitiers, UMR 7285 CNRS, Équipe SAMCat, 4, rue Michel Brunet, B27, TSA 51106, 86073 Poitiers Cedex 09, France.

^(b) Departamento de Química, Faculdade de Filosofia Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, SP, 14040-901, Brazil.

*fabiano.dos.santos.cursi@univ-poitiers.fr

The transesterification reaction of vegetable oils to biodiesel, generates 10% wt. glycerol which is to date considered as undesirable residue. The high demand on biodiesel increases its large-scale storage, which further depreciates its value on the industrial sector. Glycerol is a 3-carbon polyol that can be valorized either as fuel in a fuel cell or as a bio-source for selective production of value-added molecules such as dihydroxyacetone, glyceraldehyde, glyceric acid, glycolic acid, lactic acid, hydroxypyruvic acid... [1]

In this work, low contents of Pt, Pd and Au catalysts supported on Vulcan carbon and modified with cerium were prepared with the so-called Bromide Anion Exchange (BAE) [2], a surfactant-free synthesis method. Each electrode material obtained with a 20% metallic mass ratio was electrochemically characterized in a home-made Teflon three-electrode cell. As depicted in **Figure 1**, the modification of the Pt, Pd and Au catalysts with Ce provides evidences to the catalytic changes in the glycerol oxidation at the surface of the electrode composition. The next stages of the work involve physical characterizations of the materials with structural investigations, long-term electrolysis and identification/quantification by liquid chromatography/mass spectrometry for determining the selective glycerol conversion to value added molecules.

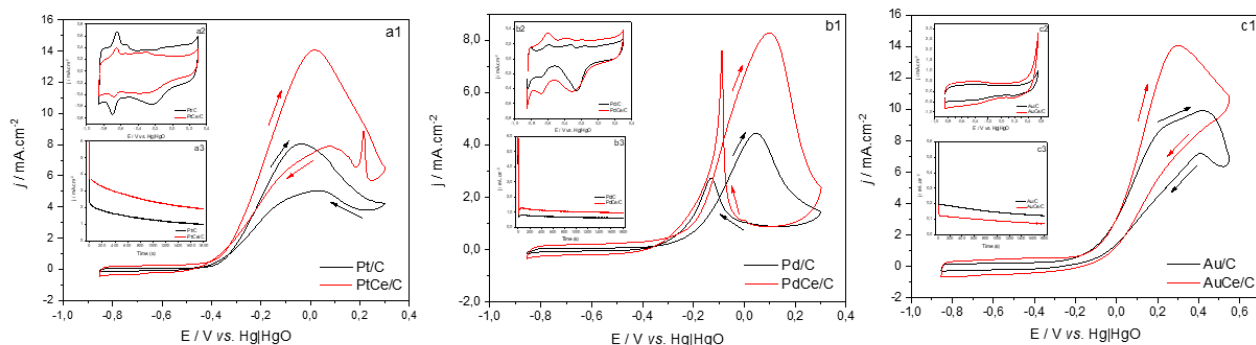


Fig. 1. a) Pt/C (black lines) and PtCe/C (red lines), b) Pd/C (black lines) and PdCe/C (red lines) and c) Au/C (black lines) and AuCe/C (red lines) electrochemical analysis: (a1, b1, c1) CV with glycerol solution, (a2, b2, c2) CV in alkaline electrolyte and (a3, b3, c3) CA with glycerol solution. CV = cyclic voltammetry at 10 mV.s⁻¹; CA = chronoamperometry at -0,2 V vs. Hg|HgO for 1800s; electrolyte = 0,1 M NaOH; glycerol solution = 0.5 M glycerol in 0,1 M NaOH. Glassy carbon as counter electrode.

References

- [1] E. Antolini. Glycerol Electro-Oxidation in Alkaline Media and Alkaline Direct Glycerol Fuel Cells. *Catalysts*, 9 (2019), 980.
- [2] Y. Holade, K. Servat, S. Tingry, T. W. Napporn, H. Remita, D. Cornu, K. B. Kokoh. Advances in Electrocatalysis for Energy Conversion and Synthesis of Organic Molecules. *ChemPhysChem* 18 (2017), 2573-2605.

Comparing the mechanism of urea and ammonia electro-oxidation reactions on Ni-based catalysts

Akkari Sophia^{(a)}, Sánchez-Sánchez Carlos M. ^(a), Vivier Vincent ^(b)*

^(a) Sorbonne Université, CNRS, Laboratoire Interfaces et Systèmes Electrochimiques (LISE), 4 place Jussieu, F-75005 Paris, France

^(b) Sorbonne Université, CNRS, Laboratoire de Réactivité de Surface (LRS), 4 place Jussieu, F-75005 Paris, France

[*sophia.akkari@sorbonne-universite.fr](mailto:sophia.akkari@sorbonne-universite.fr)

In recent decades, special attention has been paid to the electrochemical oxidation of organic compounds, such as urea (H_2NCONH_2) from urine, in order to avoid their natural degradation into detrimental products, as well as to produce energy by using fuel cells [1]. Its presence in sewages and its natural decomposition into ammonia (NH_3) can adversely affect our environment. Urea is naturally decomposed into ammonia by the enzyme urease, therefore, the electro-oxidation of both compounds must be addressed as concomitant reactions, and requires a comparative study. Nickel-based materials have received attention for both urea and ammonia electro-oxidations due to their low cost, high abundance, and high activity in alkaline solutions. However, it has been suggested that urea follows an indirect pathway involving a chemical reaction with NiOOH (EC' mechanism), different to ammonia, in which case it follows a direct electrochemical pathway (E mechanism) [2].

This work aims to compare the mechanism of urea and ammonia electro-oxidation reactions on Ni-based nanocatalysts (Ni and NiO) as a function of applied potential under controlled mass transport conditions. Hence, rotating disk electrode (RDE), cyclic voltammetry, electrochemical impedance spectroscopy (EIS), and chronoamperometry results are presented (fig.1). The effect of urea electro-oxidation byproducts such as cyanate, ammonia, nitrite, and carbonate, the impact of the supporting electrolyte and urea concentrations, as well as the effect of ions and other molecules present in samples of artificial human urine such as Cl^- and creatinine have been successfully studied herein.

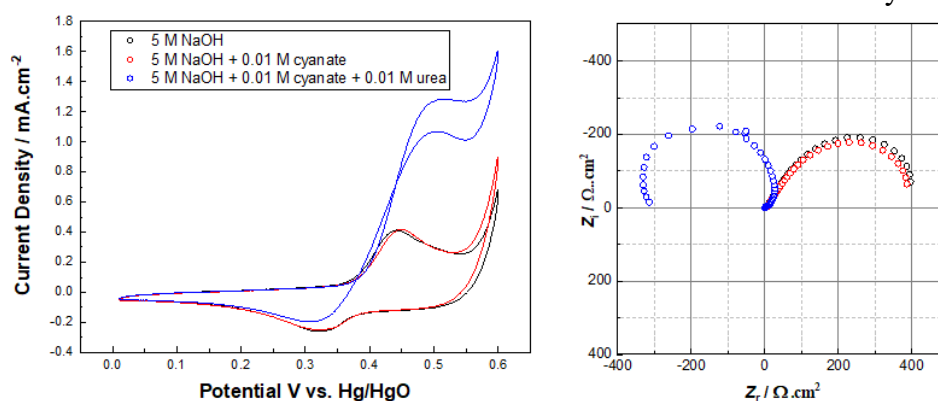


Fig.1. RDE measurements on NiO at 800 rpm: (a) Cyclic voltammetry at 10 mV/s, (b) EIS Nyquist diagram at 0.53 V vs.Hg/HgO. Solution composition: 5 M NaOH + 0.01 M cyanate (with and without 0.01 M urea)

Authors would like to acknowledge funding from the ANR project HYUREA devoted to the production of hydrogen from urea electro-oxidation.

References

- [1] E.T. Sayed, T. Eisa, H.O. Mohamed, M.A. Abdelkareem, A. Allagui, H. Alawadhi, K.-J. Chae. Direct urea fuel cells: Challenges and opportunities. *J. Power Sources*, 417. (2019) 159–175.
- [2] A. Kapalka, A. Cally, S. Neodo, C. Comninellis, M. Wächter, K.M. Udert. Electrochemical behavior of ammonia at $\text{Ni}/\text{Ni}(\text{OH})_2$ electrode. *Electrochem. Commun.*, 12. (2010) 18–21.

Matériaux composites à base de bismuth pour l'électrosynthèse électrocatalytique du peroxyde d'hydrogène

Holade Yaovi, Tingry Sophie, Cornu David*

Institut Européen des Membranes de Montpellier (IEM, UMR 5635), Montpellier, France

[*yaovi.holade@umontpellier.fr](mailto:yaovi.holade@umontpellier.fr)

Le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) est l'un des produits chimiques les plus importants dans l'industrie chimique et médicale.^[1,2] Sa production industrielle est très tributaire du procédé d'hydrogénation de la 2-alkylantraquinone, un processus très énergétique et génère beaucoup de sous-produits.^[1,2] Pour une chimie efficiente, la voie électrocatalytique de réduction de O_2 de l'air ($\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$ ou $\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{HO}_2^- + \text{OH}^-$ en milieu basique) en conditions douces et ambiantes dans un électrolyseur est de plus en plus envisagée.^[2] Pour y arriver, il faudrait élaborer un matériau qui ne pousserait pas très loin la réduction de O_2 , $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ (ORR). Les avancées dans le domaine de ORR pour les piles à combustible montrent que le compromis réside dans l'architecture de l'électrocatalyseur pour que l'adsorption de O_2 ne soit pas perpendiculaire à la surface catalytique, ce qui aurait pour conséquence de favoriser la rupture de la liaison O-O.^[2] L'hétérogénéité de la surface catalytique est une des voies vers des sites actifs qui favorisent une interaction "edge-on" via un seul atome de O_2 au lieu de "side-on" par les deux atomes de O_2 . Notre équipe travaille sur l'architecteur de l'électrocatalyseur tout en adressant une des questions non résolues dans l'ingénierie des électrocatalyseurs : comment réguler aisément la synthèse vers l'obtention d'un état métallique, d'un (oxy)hydroxyde ou d'un oxyde sans à voir à changer de synthèse ? Notre contribution est une preuve de concept avec le bismuth et appliqué à l'électrosynthèse électrocatalytique de H_2O_2 .^[3] Notre approche est basée sur la combinaison de l'alcalinité et de l'acide tartrique pour obtenir : bismuth métallique (Bi), (oxy)hydroxyde ($\text{BiOOH}/\text{Bi}(\text{OH})_3$) ou oxyde (Bi_2O_3), **Figure 1**. Les différences de morphologie et composition régulent la sélectivité où Bi_2O_3 favorise un processus électronique à deux électrons avec une productivité de $69 \pm 3 \text{ molH}_2\text{O}_2 \text{ kg}^{-1}_{\text{cat}} \text{ cm}^{-2}_{\text{geo}}$ à $92 \pm 4\%$ de rendement faradique.

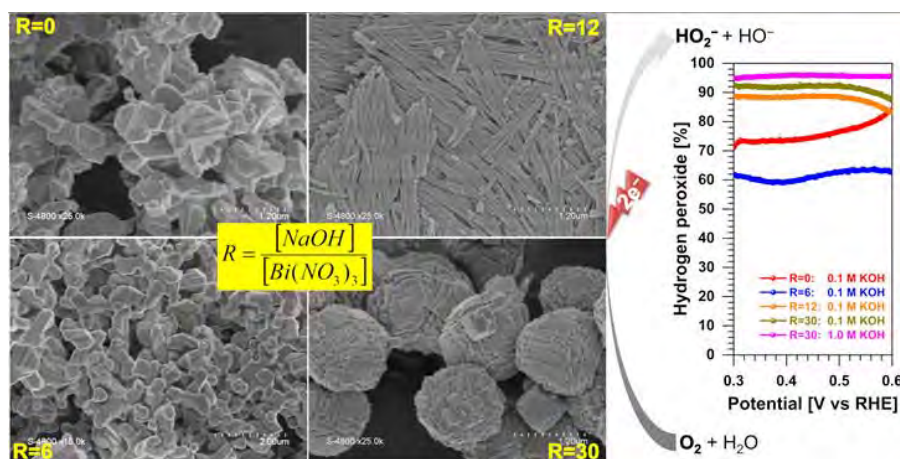


Figure 1. Images MEB des différents matériaux ainsi que leurs performances en milieu basique.

References

- [1] J.M. Campos-Martin, G. Blanco-Brieva, J.L.G. Fierro. Hydrogen peroxide synthesis: An outlook beyond the anthraquinone process. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 45 (2006) 6962-6984.
- [2] E. Jung, H. Shin, W. Hooch Antink, Y.-E. Sung, T. Hyeon. Recent advances in electrochemical oxygen reduction to H_2O_2 : Catalyst and cell design. *ACS Energy Lett.*, 5 (2020) 1881-1892.
- [3] P. Morandi, V. Flaud, S. Tingry, D. Cornu, Y. Holade. Tartaric acid regulated the advanced synthesis of bismuth-based materials with tunable performance towards the electrocatalytic production of hydrogen peroxide. *J. Mater. Chem. A*, 8 (2020) 18840-18855.

Insights into the voltammetry of Cavity MicroElectrodes filled with metal powders by cyclic and square wave voltammetry

Torralba Encarnacion^{(a)}, Laborda Eduardo^(b), Molina Angela^(b), Cachet-Vivier Christine^(a), Bastide Stéphane^(a)*

^(a) Institut de Chimie et des Matériaux Paris-Est, UMR 7182 CNRS—UPEC, 94320 Thiais, France

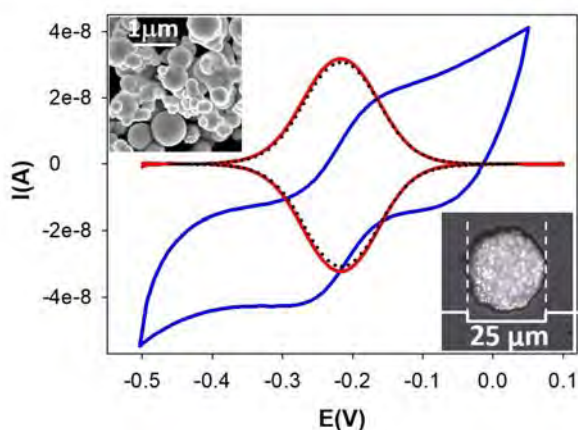
^(b) Depto. Química Física, Facultad de Química, Universidad de Murcia, 30100 Murcia, Spain

* encarnacion.torralba-penalver@cnrs.fr

Since their introduction in the 1990s, Cavity Microelectrodes (CMEs) have gained interest as practical tools for the electrochemical study of dispersed materials with application in several fields (*e.g.*, energy storage, catalysis, corrosion, etc. [1]). Despite their relatively wide use, the interpretation of voltammetric signals obtained with CMEs for redox species in solution often remains qualitative. Geometrical factors and physicochemical processes affecting the electrochemical response are still to be recognized, like for instance the accessibility of redox species to the electrocatalyst surface.

In this work, we combine experiments and theory to study the electrochemical response obtained in CV and CSWV with a CME densely filled with a metal powder (*e.g.*, Pt powder with particle sizes of ~ 15 and 250 nm, Fig.1). We focus on interpreting the intrinsic response of this electrode, *i.e.*, the fundamental diffusional and capacitive phenomena that occur between the powder in the CME and a redox probe in solution ($\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$), and on developing a theory allowing a rigorous exploitation of the signals. Thus, electrochemical processes uncomplicated by adsorption or slow reaction kinetics are considered. As far as we know, except for punctual works [3], there is no theory describing the voltammetric response of CMEs and its main underlying processes.

Fig. 1. Typical CV and SWV curves obtained with a CME ($25\ \mu\text{m}$ in diameter and $20\ \mu\text{m}$ in depth) filled with Pt powder (grain size $15\ \text{nm}$), in an aqueous solution of $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ $9\ \text{mM}$ and $0.5\ \text{M}$ in K_2SO_4 . Insets: SEM and optical images of Pt powders. From ref [2].



These experiments reveal faradaic responses similar to that of recessed or inlaid microdisks for which the electrochemical reaction occurs essentially on the first layer of the powder load. While CVs can be highly distorted by capacitive currents, the distortion is minimized in the case of SWV. Hence, this technique is better suited to discriminate faradaic processes. Accurate mathematical expressions describing the SWV response in these conditions are deduced and their evolution with key technique parameters (E_{sw} , f) are presented. We believe that these results will provide guidelines for the design and analysis of voltammetric measurements made with CMEs.

References

- [1] C. Cachet-Vivier, M. Keddari, V. Vivier, L. T. Yu, J. Electroanal. Chem. 688 (2013) 12-19.
- [2] E. Torralba, E. Laborda, A. Molina, C. Cachet-Vivier S. Bastide, ChemElectroChem 8 (2021) 735-744.
- [3] E. Guilminot, A. Corcella, M. Chatenet, F. Maillard, J. Electroanal. Chem. 599 (2007) 111-120.

Molecular catalysis of an electrochemical reaction with positive feedback: towards electrochemically driven autocatalysis

Calvet Corentin^(a), Limoges Benoît^(a), Mavr  Fran ois^(a), Branca Mathieu^(a)

^(a) Universit  Paris Cit , Laboratoire d'Electrochimie Mol culaire (LEM), CNRS UMR 7591, Paris

*corentin.calvet@u-paris.fr

An original concept of electrochemically driven molecular autocatalysis, in which the molecular redox-active catalyst of an electrochemical reaction positively feedbacks to activate itself, will be presented. Depending on the kinetics of the system, this self-activation process leads to highly nonlinear chronoamperograms, revealing the exponential nature of the molecular amplification. This concept will be illustrated through the 1,4-naphthoquinone-catalyzed electrochemical oxygen reduction reaction, which by producing hydrogen peroxide allows the deprotection of a pro-naphthoquinone diboronate ester probe (serving thus as molecular fuel to the system)^[1-3]. It will be shown that the success of the autocatalytic process results from the efficient coupling (through diffusion/reaction of the species) between the localized electrochemical reaction and the homogeneous feedback reaction. Therefore, this molecular amplification taking place in the vicinity of the electrode is very sensitive to hydrodynamic conditions. We will also discuss the importance of the choices to be made in the design of the electrochemical cell as well as in the nature of the working electrode if one wants to improve the kinetics and selectivity of this autocatalysis process.

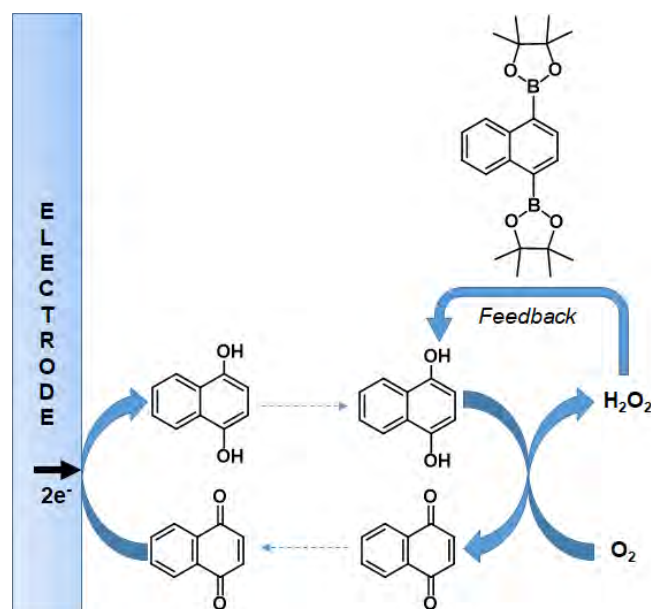


Figure 1. Principle of the electrochemically driven molecular autocatalysis

References

- [1] M. Branca, C. Calvet, B. Limoges, F. Mavr , *ChemPhysChem*, 22 (2021), 1611–21
- [2] J. Pallu, C. Rabin, P. Hui, T. Moreira, G. Creste, C. Calvet, B. Limoges, F. Mavr  and M. Branca, *Chem. Sci*, 13 (2022), 2764–2777
- [3] J. Pallu, C. Rabin, G. Creste, M. Branca, F. Mavr , B. Limoges, *Chem. Eur. J.*, 25 (2019), 7534–46.

Electrocristallisation aux interfaces liquide-liquide polarisées

Grégoire Herzog^{(a)*}, Magdalena Kaliszczak^(a), Nataly Rey Munoz,^(b) Micheál D. Scanlon,^(b) Franca Jones,^(c) Damien WM Arrigan^(c)

^(a) Université de Lorraine, CNRS, LCPME F-54000 Nancy, France.

^(b) Bernal Institute, University of Limerick, Limerick, Irlande

^(c) School of Molecular and Life Sciences, Curtin University, Perth, Western Australia

*gregoire.herzog@cnrs.fr

Des co-cristaux de la caféine et de l'acide 1-hydroxy-2-naphthoïque ont été formés à l'interface entre une phase aqueuse et une phase organique. La polarisation de l'interface permet le contrôle électrochimique de répartition des espèces de part et d'autre de l'interface et de manipuler le procédé de co-cristallisation (Figure 1). Un mélange des polymorphes I et II du co-cristal a été obtenu en absence de polarisation, tandis qu'une majorité de co-cristal de type I a été obtenue lorsque l'interface a été polarisée positivement [1].

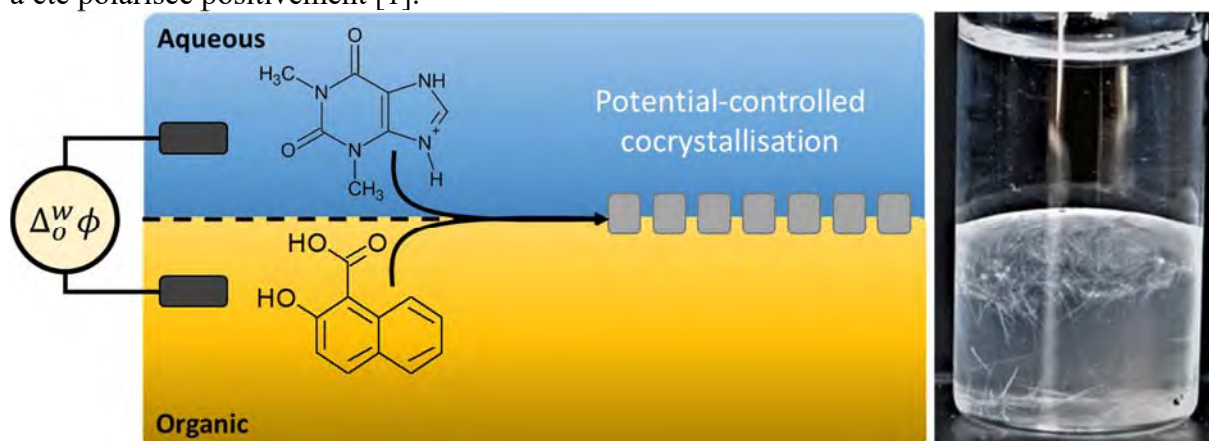


Figure 1 : De gauche à droite : Schéma de principe du procédé de co-cristallisation de la caféine et de l'acide 1-hydroxy-2-naphthoïque contrôlé par différence de potentiel interfacial, photographies des co-cristaux obtenus.

Afin d'étudier les paramètres qui influencent la formation d'un polymorphe plutôt qu'un autre, nous avons fait varier la composition chimique des phases liquides, la nature du solvant organique ainsi que le potentiel appliqué. L'effet de ces paramètres sur la tension interfaciale (déterminée par pendant drop analysis), la variation de distribution et de transfert de charge (par voltampérométrie en mode AC et par ampérométrie à résistance interne nulle) a été étudié.

Ce procédé d'électrocristallisation ouvre de nouvelles possibilités pour la formation de co-cristaux organiques mais pourraient être aussi utilisé pour l'étude de la formation de cristaux inorganiques.

References

- [1] M. Kaliszczak, P. Durand, E. Wenger, M. Dossot, F. Jones, D.W.M. Arrigan, G. Herzog, Electrochemically controlled cocrystallisation of caffeine:1-hydroxy-2-naphthoic acid, CrystEngComm. 24 (2022) 48–51.

Ferrocenyl-functionalized heteroleptic dirhodium(II) complexes for redox-responsive carbene C-H insertion catalysis

I. Ruzhylo^{(a)*}, *A. Sournia-Saquet*^(a), *A. Moreau*^(a), *T. Delord*^(a), *E. Manoury*^(a),
R. Poli^(a,b) and *A. Labande*^(a)

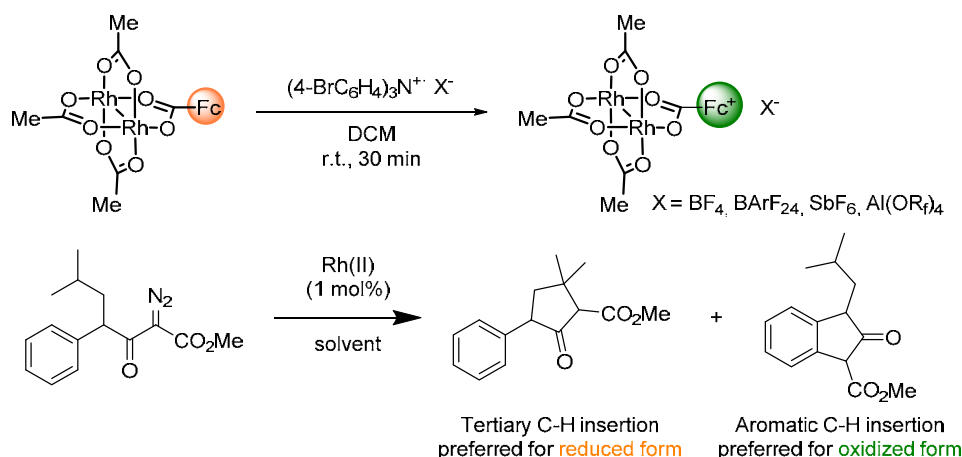
^(a) LCC-CNRS, Université de Toulouse, CNRS, INPT – 205 route de Narbonne, 31077 Toulouse

^(b) Institut Universitaire de France – 1, rue Descartes, 75231 Paris

*illia.ruzhylo@lcc-toulouse.fr

Switchable catalysis have shown its usefulness in altering the rate, the chemo- and the stereoselectivity of various types of chemical transformations. It can be triggered by a wide range of stimuli, including light, pH, coordination events and more importantly redox processes, such as oxidation or reduction.^[1] The vast majority of the redox-switchable catalysis examples relies on ferrocene^[2], the redox behaviour of which is well-known and can be finely tuned. There are numerous examples where ferrocene moiety was introduced into dirhodium(II) complexes^[3] but, surprisingly, the redox-active character of ferrocene has never been exploited in this chemistry.

We describe here the synthesis of several ferrocene-based carboxylic acids and of the corresponding heteroleptic $[\text{Rh}_2(\text{OAc})_3(\text{L})]$ complexes, where L is the ferrocenyl-functionalised ligand. Their electrochemical properties have been investigated, which allowed to find a suitable one-electron oxidant for selective oxidation of the ferrocenyl part. The dirhodium(II) complexes have been used in the catalysed intramolecular decomposition of a diazo substrate in both reduced and oxidized forms.



We showed that the oxidation of the ferrocenecarboxylate ligand has a strong effect on the electrophilicity of dirhodium core and respectively chemoselectivity of the dirhodium-catalysed diazo decomposition, and thus that the electronic properties of a complex can be tuned without actually exchanging ligands.^[4]

References

- [1] V. Blanco, D. A. Leigh and V. Marcos *Chem. Soc. Rev.*, **2015**, *44*, 5341.
- [2] R. Maity, B. S. Birenheide, F. Breher, B. Sarkar *ChemCatChem* **2021**, *13*, 2337.
- [3] Selected exaplexles: a) A. F. Noels, A. Demonceau, N. Petiniot, A. J. Hubert, P. Teyssié *Tetrahedron* **1982**, *38*, 2733; b) P. Vosáhlo, P. Harmach, I. Císařová, P. J. Štěpnička *Organomet. Chem.* **2021**, *953*, 122065.
- [4] I. Ruzhylo, A. Sournia-Saquet, A. Moreau, T. Delord, E. Manoury, R. Poli, A. Labande, *Eur. J. Inorg. Chem* **2022** e202200033.

Electrochemical formation and reactivity of a Mn peroxo complex bearing an amido N5 ligand

Kostopoulos Nikolaos^{(a),(b)}, Massie Allyssa A.^(c), Grotemeyer Elizabeth N.^(c), Jackson Timothy A.^(c), Noël Jean-Marc^(b), Anxolabéhère-Mallart Elodie^(a)*

^(a) Laboratoire d'Electrochimie Moléculaire, Université Paris Cité, CNRS – 15, rue Jean-Antoine de Baïf, Paris Cedex 13, France

^(b) ITODYS, Université Paris Cité, CNRS – 5, rue Jean-Antoine de Baïf, Paris Cedex 13, France

^(c) Department of Chemistry, University of Kansas – 1567 Irving Hill Road, Lawrence, KS, USA

*nikolaos.kostopoulos@u-paris.fr

Manganese ions are found in the active sites of several enzymes, such as Mn superoxide dismutase (MnSOD) that catalyzes the transformation of superoxide ion ($\text{O}_2^{\cdot-}$) to O_2 and H_2O_2 , the Mn catalase that transforms H_2O_2 to H_2O , and the Mn lipoxygenase that introduces -OOH groups to fatty acids. $\text{Mn}^{\text{III}}(\text{OO})$ (peroxo) and $\text{Mn}^{\text{II}}(\text{OOH})$ (hydroperoxo) species have been described as key intermediates in the catalytic cycles of such enzymes.¹ A Mn cluster is also present in the oxygen evolving center (OEC) of photosystem II.² In an effort to mimic those reactions and to gain mechanistic understanding, several mononuclear Mn-peroxo complexes have been reported in the literature for model systems.³ These complexes are commonly generated from the reaction of Mn^{II} or Mn^{III} precursors with KO_2 or H_2O_2 .

Herein we report for the first time the electrochemical generation of a mononuclear $\text{Mn}^{\text{III}}(\text{OO})$ (peroxo) complex supported on a dpaq ligand (dpaq = 2-(bis(pyridin-2-ylmethyl)amino)-N-(quinolin-8-yl)acetamide), and its reactivity in *N,N*-dimethylformamide. The formation of the $\text{Mn}^{\text{III}}(\text{dpaq})(\text{OO})$ complex is probed by low temperature electronic absorption spectro-electrochemistry experiments, and a structure is developed using DFT computations. An analysis of the reduction of the $\text{Mn}^{\text{III}}(\text{dpaq})(\text{OO})$ complex is carried out combining cyclic voltammetry (CV) and simulations. The involvement of a $\text{Mn}^{\text{II}}(\text{dpaq})(\text{OOH})$ complex is proposed based on CV data, and this proposal is corroborated by DFT computations. A comparison of this work with a case previously reported by some of us⁴ highlights the role of the supporting ligand on the reactivity of $\text{Mn}^{\text{III}}(\text{OO})$ unit upon electron transfer.

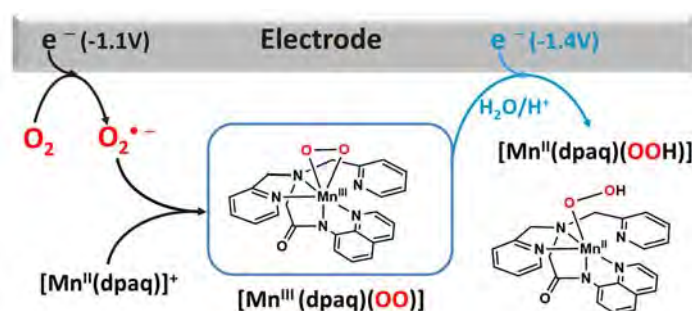


Figure 1: Representation of the electrochemical generation and reduction of the $\text{Mn}^{\text{III}}(\text{OO})$ complex.

References

- [1] D. F. Leto and T. A. Jackson, *J. Biol. Inorg. Chem.*, **19**, (2014), 1-15.
- [2] J. Yano, J. Kern, K. Sauer, M. J. Latimer, Y. Pushkar, J. Biesiadka, B. Loll, W. Saenger, J. Messinger, A. Zouni and V. K. Yachandra, *Science*, **314**, (2006), 821-825.
- [3] D. B. Rice, A. A. Massie and T. A. Jackson, *Acc. Chem. Res.*, **50**, (2017), 2706-2717.
- [4] H. Y. V. Ching, E. Anxolabéhère-Mallart, H. E. Colmer, C. Costentin, P. Dorlet, T. A. Jackson, C. Policar and M. Robert, *Chem. Sci.*, **5**, (2014), 2304-2310.

Covalently copolymers linked by dipyridinium spacers obtained from 5,15-ditolyl porphyrin of zinc and pyridyl-substituted porphyrin

Jiang Ning*, Bonnefont Antoine and Ruhlmann Laurent

(a) Université de Strasbourg, Laboratoire d'Electrochimie et de Chimie Physique du Corps Solide, Institut de Chimie de Strasbourg, UMR 7177, 4 rue Blaise Pascal, 67000, Strasbourg, France.

* ning.jiang@etu.unistra.fr

A series of stable porphyrin-isoporphyrin radical copolymers namely Poly-H₂Py₂Ph₂P-isoZnT₂P covalently linked by dipyridinium spacers via electropolymerization using 5,15-ditolylporphyrin of zinc (ZnT₂P) and free base di-, tri- or tetrapyridyl-substituted porphyrin (H₂Py_nPh_{4-n}P; n = 2 to 4, Figure 1a in the case of 5,15-dipyridyl-10,20-diphenylporphyrin). This electropolymerization process is based on a nucleophilic attack of the pyridyl groups onto electrogenerated ZnT₂P radical cation at their *meso*-positions. The electropolymerization of the copolymer was monitored by electrochemical quartz crystal microbalance (EQCM). The copolymer was characterized by UV-Vis-NIR spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), electrochemistry, electron spin resonance (ESR), and atomic force microscopy (AFM). The electrical properties have been studied by electrochemical impedance spectroscopy and the photovoltaic performances have been investigated by photocurrent transient measurements under visible-NIR light irradiation. In particular, interactions between pyridinium spacers will be thoroughly discussed [1-2]. Finally, 3D copolymer has been developed and will be also presented.

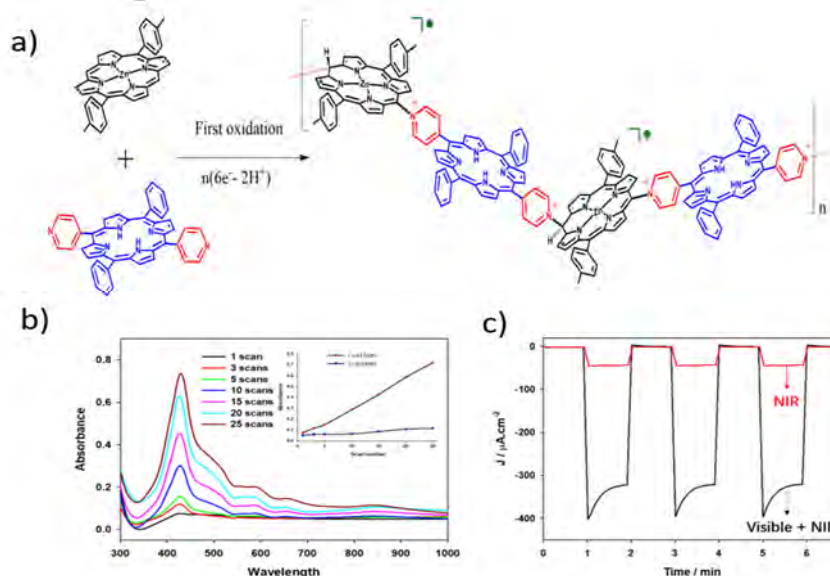


Figure 1. (a) Schematic representation of poly-ZnT₂P-trans-H₂Py₂Ph₂P synthesis. (b) UV-visible-NIR absorption spectra. (c) Photoelectrochemical response under visible and near infra-red illumination or only under near infra-red illumination.

References

- [1] Z. Huo, S. Yang, D. Zang, R. Farha, M. Goldmann, H. Xu, B. Antoine, G. Izzet, A. Proust, L. Ruhlmann, *Electrochimica Acta*, 2021, **368**, 137635.
- [2] Y. Liang, M. N. Sokolov, M. A. Mikhaylov, H. Ibrahim, M. Goldmann, S. Choua, N. Le Breton, C. Boudon, V. Badets, A. Bonnefont, L. Ruhlmann, *Electrochimica Acta*, 2021, **388**, 138493.

Rhenium-bipyridyl-carbonyl molecular catalyst heterogenization in LSH layered hydroxydes; characterization, redox properties and effect of the catalyst anchoring on CO₂ electroreduction activity

Guyot Mélanie^{(a)}, Lalloz Marie-Noëlle^(b), Aguirre-Araque Juan^(b), Rogez Guillaume^(b), Costentin Cyrille^(a,c) and Chardon-Noblat Sylvie^(a)*

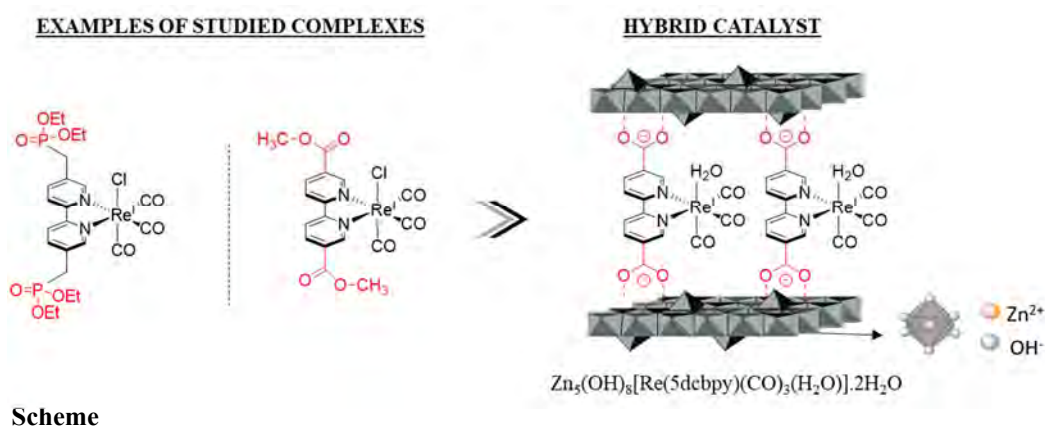
^(a) Univ. Grenoble Alpes - DCM UMR-5250, 301 rue de la chimie, CS 40700, 38058 Grenoble, Cedex 9, France

^(b) Univ. de Strasbourg – IPCMS UMR-7504, 23 rue du Loess, 67034, Strasbourg Cedex 2, France

^(c) Univ. de Paris 75013 Paris, France

*melanie.guyot@univ-grenoble-alpes.fr

Heterogenization of molecular catalysts on (photo)electrode surfaces is required to design devices enabling to store renewable energy in chemical bonds. Among the various strategies to immobilize molecular catalysts, direct chemical bonding presents some advantages due to the robustness of the linkage. ^[1] When the catalyst is, as it is often the case, a transition metal complex, the anchoring group has to be connected to the complex through the ligands and an important question is thus raised on the influence of this function on the redox properties and on the catalytic properties of the complex. Although the role of substituents present on ligands of molecular catalysts has been studied in many cases, ^[3] the question of the effect of anchoring groups has not been specifically reported. Herein we will illustrate this issue through the detailed investigation of rhenium tris-carbonyl bipyridine (bpy) complexes. We will show that the presence of methoxycarbonyl groups on bpy (cf. scheme), used as a mimic for covalent attachment of the Re complex on a material, such as LSH, dramatically decrease the potential of the formation of the catalytic active species for CO₂ electroreduction. A detailed study combining cyclic voltammetry and spectroscopies reveals the underlying reasons for such a drastic effect. Then, we will show that using different anchoring groups, such as diethylmethyl phosphonate ester not conjugated with the bpy ligand (cf. Scheme), allows preserving the catalytic activity toward CO₂ electroreduction at reasonable applied potential.



This work was supported by the ANR: CALHYCO2 ANR-19-CEO5-0015 Project

References

- [1] D.T. Whipple, P.J.A Kenis, J. Phys. Chem. Lett. 1 (2010) 3451-3458.
- [2] M. Boraghi, T.A. White, S. Pordel, H. Payne. ACS Appl. Energy Mater. 4 (2021) 13725-13734.

Capture and electroreduction of carbon dioxide to value-added chemicals in ionic liquids and deep eutectic solvents

Kristina Beliaeva^{(a)}, Vincent Faucheux^(a)*

^(a) Université Grenoble Alpes, CEA, LITEN, DTNM, – 38000 Grenoble, France

...
*kristina.beliaeva@cea.fr

The CO₂ greenhouse gas is an abundant and cheap C₁ feedstock and its conversion to different value-added molecules could be a solution in closing the carbon cycle and thus in preventing a global-warming. Electroreduction, combined with CO₂ capture system, is one of the possible way to transform carbon dioxide to useful chemicals with the help of the electricity produced from renewable sources (Figure 1). This technique allows to work in mild reaction conditions and to produce a wide range of products by controlling the applied potential and the catalytic materials. However, high reduction overpotential is a main challenge in the CO₂ electro-conversion because of the stable structure of CO₂ molecule.

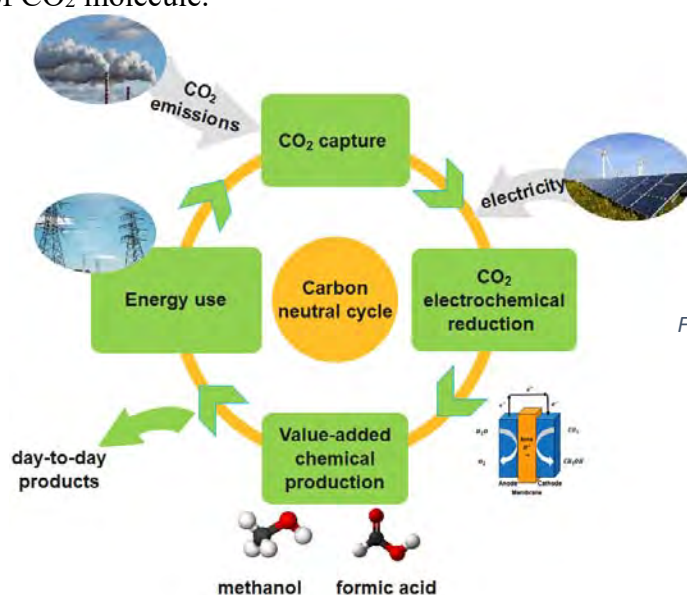


Figure 1. Carbon neutral cycle

A lot of attention was paid to the electrolyte composition to overcome the overpotential problem. For example, organic solvents such as room temperature ionic liquids (ILs) showed numerous advantages compared to conventional aqueous solvents: lower overpotential, higher CO₂ solubility, suppression of the parasitic hydrogen evolution reaction, wide electrochemical window. In addition, the role of the co-catalyst was attributed to some ILs as it could promote the carbon dioxide electroreduction. Along with ILs, novel deep eutectic solvents (DESSs) are another class of organic solvents that could act as electrolyte. DESSs share similar qualities with ionic liquids for CO₂ reduction and their additional advantages are in the simple synthesis (mixing of hydrogen bond donor and hydrogen bond acceptor) and cost. Nevertheless, the exact mechanism of the CO₂ electroreduction with ILs and DESSs needs deeper research.

Herein, we are using different ILs (ex. imidazolium-based) and developing different DESSs (ex. choline-based) to get a deeper insight in the reduction mechanism of carbon dioxide. The study is focusing on the electrolyte composition (mix ILs or DESSs with water) and pH of the solution. The cyclic voltammetry technique helps to study the electrochemical stability as well as the responses of redox-active molecules. While impedance spectroscopy allows to characterize the electrode-electrolyte electric double layer.

Comportement électrochimique de deux composés furaniques, le furfural et le 5-HMF dans le liquide ionique [BMPyrr][NTf₂]

Vander Steen Julien^{(a)}, Luhmer Michel^(b), Buess-Herman Claudine^(a), Doneux Thomas^(a)*

^(a) ChemSIN – Université libre de Bruxelles, Boulevard du Triomphe CP 255, 1050 Bruxelles, Belgique

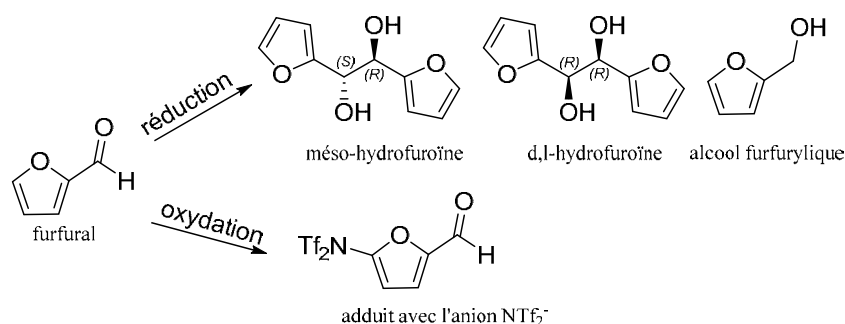
^(b) RMN-HR – Université libre de Bruxelles, Avenue F. -D. Roosevelt 50 CP 160/02, 1050 Bruxelles, Belgique

*julien.vander.steen@ulb.be

La nécessité d'une chimie plus verte n'est plus à démontrer. Dans ce cadre, le furfural et le 5-hydroxyméthylfurfural (5-HMF) sont deux composés pouvant être obtenus à partir de déchets agricoles et déjà massivement utilisés dans l'industrie chimique pour la synthèse de résines, produits pharmaceutiques ou agrochimiques. Ils sont qualifiés pour cela de « building-block »^{[1],[2]}. De nombreuses études se sont intéressées à leur réactivité électrochimique en milieu aqueux ou organique mais peu de recherches se focalisent sur leur comportement dans les milieux liquides ioniques.

Le liquide ionique [BMPyrr][NTf₂] a été sélectionné dans cette étude pour sa faible tension de vapeur, sa viscosité acceptable et sa conductivité intrinsèque permettant son utilisation pour des mesures électrochimiques sans ajout d'électrolyte support. De plus, sa limite en potentiel est plus négative que celle des équivalents imidazolium.

Le comportement du furfural a été étudié en fonction du matériau d'électrode (Au, Pt, C, Cu, Ag). En réduction, trois espèces ont été détectées après électrolyse potentiostatique par RMN haute résolution : la méso et d,l-hydrofuroïne et l'alcool furfurylique. Ces mesures ont été comparées à celles obtenues par le couplage de la spectroscopie FTIR in-situ durant des expériences de voltampérométrie cyclique. L'influence du matériau d'électrode, du potentiel d'électrolyse et de la concentration en furfural sera discutée. En oxydation, contrairement à ce que l'on pourrait s'attendre, on observe la formation d'un adduit entre l'anion du liquide ionique et le furfural. Un mécanisme réactionnel et des pistes de valorisation de cet adduit seront proposés. Ces résultats seront comparés avec ceux concernant le 5-HMF.



[1]Mariscal, R. *et al.* Furfural: A renewable and versatile platform molecule for the synthesis of chemicals and fuels. *Energy Environ. Sci.* **9**, 1144–1189 (2016).

[2]Van Putten, R. J. *et al.* Hydroxymethylfurfural, a versatile platform chemical made from renewable resources. *Chem. Rev.* **113**, 1499–1597 (2013).

Population distributions in adsorbed supramolecular structures revealed by cyclic voltammetry and impedance spectroscopy

Gabriel Boitel-Aullen^{(a)}, Jad Rabah^(a), Laure Fillaud^(a), François Huet^(a), Iwona Nierengarten^(b), Jean-François Nierengarten^(b), Béatrice Delavaux-Nicot^(c) and Emmanuel Maisonhaute^(a)*

^(a) Sorbonne Université, CNRS, Laboratoire Interfaces et Systèmes électrochimiques, UMR 8235, Barre 13-14 2^e étage, 4 place Jussieu F-75005 Paris, France

^(b) Ecole Européenne de Chimie, Polymères et Matériaux, CNRS, Laboratoire de Chimie Moléculaire, UMR 7509, 25 rue Becquerel, F-67087 Strasbourg 2, France

^(c) CNRS, Université de Toulouse - Paul Sabatier, Laboratoire de Chimie de Coordination, UPR 8241, BP44099, 205 route de Narbonne 31077 Toulouse, France

*corresponding author e-mail : g.boitelaullen@gmail.com

Understanding and controlling electronic transfer in supramolecular structures is a major challenge for the realisation of new molecular electronic devices, such as organic field effect transistors. The supramolecular building blocks chosen for this study are pillar[5]arene rotaxanes, which have been immobilised as self-assembled monolayers (SAMs) on a gold surface.¹ These systems incorporate ferrocene redox centres (Figure 1a), whose behaviour is probed by two complementary electrochemical methods : cyclic voltammetry (CV) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The very high kinetics of electron transfer in these systems requires working on ultramicroelectrodes and reaching high scan rates in CV as well as high frequencies in EIS.

This CV/EIS crossover approach, together with an adapted representation of the impedance data, using capacitance diagrams (Figure 1b), highlights the complexity related to the organisation of the SAM and the electronic transfers. More specifically, it reveals the existence of thermodynamic and kinetic population distributions associated with variations in structure and interactions within these systems.¹ These distributions are established by modelling equivalent electrical circuits in EIS, and reconstructing voltamograms in CV (Figure 1c).

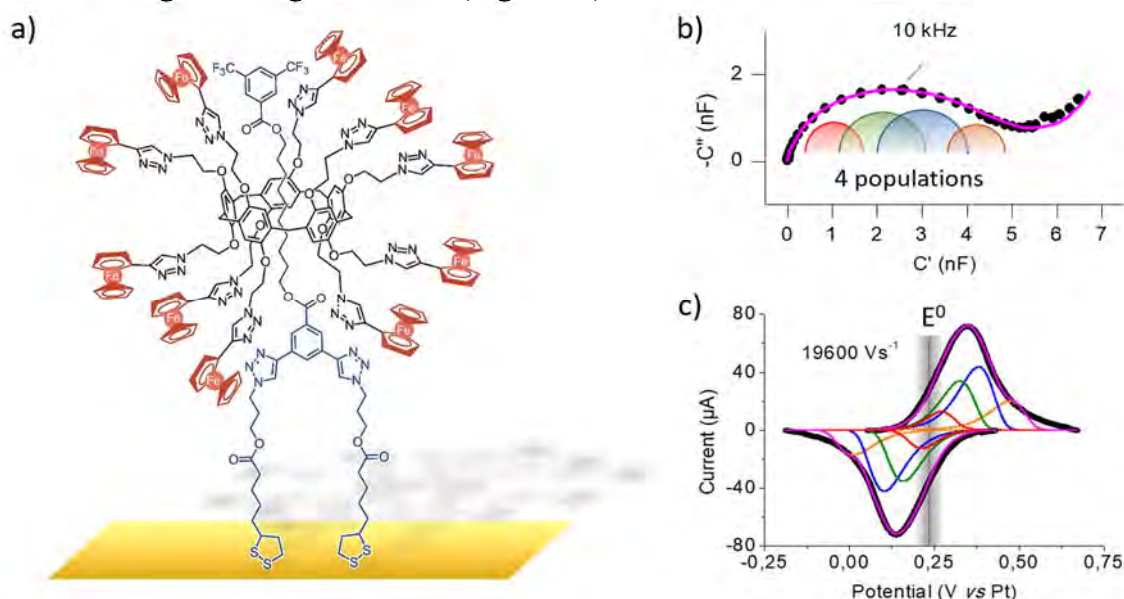


Figure 1. a) giant rotaxane bearing ten ferrocene redox centers ; b) Nyquist diagram of complex capacitance close to the E^0 of the ferrocene ; c) experimental voltamogram and corresponding simulation.

References

[1] G. Boitel-Aullen, L. Fillaud, F. Huet, I. Nierengarten, B. Delavaux-Nicot, J.-F. Nierengarten, E. Maisonhaute, *ChemElectroChem*, 8 (2021), 3506–3511.

Greffage de sels d'aryldiazonium : vers un contrôle de la composition de monocouches multifonctionnelles

Billon Julien^{(a)*}, *Levillain Eric*^(a), *Breton Tony*^(a), *Gautier Christelle*^{(a)*}

^(a) Univ Angers, CNRS, MOLTECH-Anjou, SFR MATRIX, F-49000 Angers, France

[*julien.billon@univ-angers.fr](mailto:julien.billon@univ-angers.fr)

Dans le but d'obtenir des dispositifs efficaces dans les domaines de la détection, de l'électronique organique ou du stockage d'énergie, il est souvent nécessaire de faire cohabiter sur une surface plusieurs composés organiques différents.¹ Mais, cette approche non triviale impose de maîtriser le processus de fonctionnalisation (stabilité et reproductibilité) et de caractériser finement les propriétés du matériau redox (épaisseur, structure, interface...).

Pour relever ce défi, nous avons eu recours à la réduction de sels d'aryldiazonium qui permet de fixer de manière covalente, et donc robuste, des composés organiques sur des matériaux conducteurs.² Un manque de contrôle est cependant induit par la variabilité des potentiels de réduction liée aux différences structurelles des précurseurs (le plus facilement réduit est souvent déposé en majorité) ainsi que par la nature radicalaire du processus de greffage (croissance anarchique menant à la formation d'une multicouche).

L'originalité de notre travail réside dans l'introduction d'un espaceur entre le groupement diazonium et le motif fonctionnel (Figure 1).

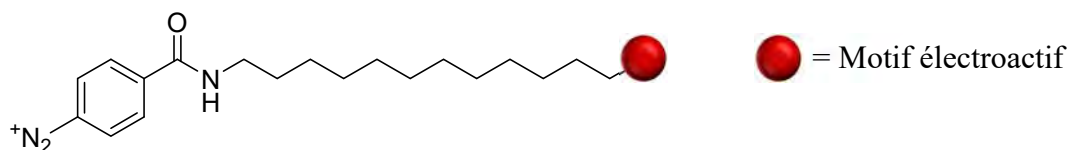


Figure 1. Structure des précurseurs diazonium utilisés.

Cette structure particulière a permis à la fois d'uniformiser leurs potentiels de réduction et de limiter la croissance des films, aboutissant ainsi à un contrôle simultané de l'épaisseur et de la composition des couches résultantes.

Les électrodes modifiées ont été caractérisées par voltampérométrie cyclique, spectroscopie d'impédance électrochimique, microbalance à cristal de quartz, microscopie à force atomique et spectroscopie photoélectronique X.

References

- [1] C. Jiang, M.T. Alam, S.G. Parker, N. Darwish, J.J. Gooding, *Langmuir*, 32. (2016) 2509–2517.
- [2] J. Pinson, F. Podvorica, *Chem. Soc. Rev.*, 34. (2005) 429.

Formation of organic bi-layers by stepwise electrochemical reduction of diazonium compounds: Bottom-Up Approach

Mingyang Liu, Cecile Huez, Quyen Van Nguyen, Sebastien Belynck, Philippe Decorse, Jean Christophe Lacroix, Pascal Martin*

Université de Paris, ITODYS, CNRS, UMR 7086, 15 rue J-A de Baïf, F-75013 Paris, France

Email: pascal.martin@u-paris.fr

This work describes an electrochemical bottom-up approach for modification of metallic electrode to modulate the electrochemical properties of the layer. The adopted strategy is based on two successive electroreductions of diazonium salt and was successfully used in the fabrication of molecular junction with specific behavior.¹ The deposited ultrathin layers consist of an electron donating oligo (bisthiénylbenzene) (BTB) and an electron acceptor namely oligo (phenyl methylbipyridium) (PMV²⁺). The generated bilayers are studied by AFM, XPS, XPS depth analysis and electrochemical techniques. The study demonstrates the possibility to graft one layer over the initial one to create strongly coupled donor-acceptor or acceptor-donor bilayer systems with minimal interpenetration and overall thicknesses between 5 and 20 nm. The electron transfer towards redox probe in solution and electron transfer in solid state molecular junctions are studied.^{2,3} The electrochemical response of several outer-sphere redox probes on such modified electrodes is close to that of a diode, thanks to the easily p-doped oligo (BTB) or easily reducible oligo (PMV) moieties. Moreover, the electron transport in solid state molecular junctions exhibits strong rectification with opposite sign depending on the order of the two layers. Our goal in this work was to control the electronic response through the structuration and the functionality of the organic layer.

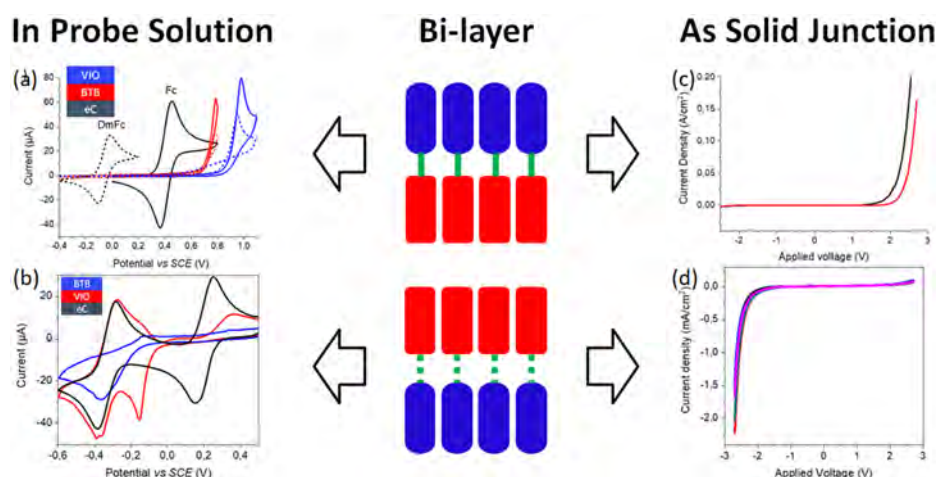


Figure 1: CVs of bare (black curve), single layer modified electrode (red curve) and bilayer modified electrode (blue curve) in Fc solution (5mM), DmFc(5mM) (a) and TCNQ(5mM)(b). Scan rate 100 mV.s⁻¹; J/V curves for Au/BTB/PMV/Ti(c) and Au/PMV/BTB/Ti (d) junctions.

References:

- ¹ V. Stockhausen et al., ACS Appl. Mater. Interfaces 9, 610 (2017).
- ² C. Barraud et al., Nanoscale Adv. 1, 414 (2019).
- ³ Q. Van Nguyen et al., J. Am. Chem. Soc. 140, 10131 (2018).



Manetco turns your technological ideas into reality.

We help researchers and engineers by creating
custom parts, sensors and equipment.



Field of applications

- New production and process development
- Scale down, at lab scale, existing processes
- Lab automation and real-time analysis
- Flow chemistry and mixing efficiency
- Creation of custom lab equipment
- Lab robotisation and real time analysis

Expertises

Digital (micro)manufacturing
Coating and surface modification

Microfluidic and Flow chemistry
Embedded electronic and automation

Fonctionnalisation d'électrodes en carbone vitreux par des polymères à empreintes moléculaires (MIP) pour la détection d'anthracène en concentration picomolaire dans l'eau

Oumayma LOURHZAL ^{a*}, Céline GRILLOT ^a, Jimmy NICOLLE ^a,
Valérie BERTAGNA ^a, Christine VAUTRIN-UL ^a

^(a) ICMN (Interfaces, Confinement, Matériaux et Nanostructures) UMR 7374, CNRS-Université d'Orléans, 1b rue de la Férollerie, CS 40059, 45071 Orléans, France

*oumayma.lourhzal@cnrs-orleans.fr

L'anthracène (ANT) est un micropolluant de l'eau pour lequel aucun capteur fiable n'est actuellement commercialisé. Cet hydrocarbure aromatique polycyclique (HAP) fait partie de la liste des micropolluants prioritaires visés par la Directive Cadre européenne sur l'Eau (DCE) avec une norme de qualité environnementale de $0.1 \mu\text{g.L}^{-1}$ (0.1 ppb). De nombreuses études ont montré que les capteurs électrochimiques permettent via la fonctionnalisation de l'électrode de travail d'obtenir une sensibilité et une sélectivité importante pour la détection de micropolluants organiques, toutefois très peu de recherches portent sur le développement de capteurs électrochimiques de l'ANT.

Les travaux présentés traiteront d'une fonctionnalisation des matériaux carbonés sous forme de nanocouche de type MIP (Molecularly Imprinted Polymer)[1], [2] pour l'analyse électrochimique d'eaux contaminées par l'ANT. Cette fonctionnalisation d'électrode carbonée est réalisée par électropolymérisation du pyrrole en présence du polluant (MIP) ou en absence de ce dernier (NIP). Après la phase d'extraction électrochimique du micropolluant, le capteur est capable de détecter, par reconnaissance de forme et interactions sélectives, la molécule cible à de très faibles concentrations, les résultats sur MIP sont comparés avec ceux sur NIP montrant clairement la plus-value apportée par les empreintes moléculaires du polymère. Nous aborderons les optimisations faites sur les conditions opératoires en vue d'une démarche verte minimisant l'impact environnemental tout en optimisant la sensibilité et la sélectivité du capteur.

Les caractérisations du film par différentes techniques telles que l'AFM, la microbalance à quartz EQCM, et le MEB permettent d'évaluer l'épaisseur du film polymérique et sa morphologie puis de les corrélérer à la sensibilité des capteurs. Les performances de détection (limite de détection, limite de quantification) du capteur carbone/MIP dans des conditions optimisées seront présentées, nous discuterons également de sa sensibilité et de sa sélectivité pour la détection d'ANT en concentration pico-molaire soit de l'ordre 1 ng.L^{-1} dans des eaux naturelles. Enfin la potentialité pour la détection de micropolluants d'électrodes fonctionnalisées par des MIP nanostructurés sera discutée. Nous montrerons quelques résultats obtenus pour la nanostructuration de la couche MIP sur des électrodes de carbone vitreux afin d'amplifier les performances de nos capteurs.

References:

- [1] E. Mathieu-Scheers *et al.*, « Trace anthracene electrochemical detection based on electropolymerized-molecularly imprinted polypyrrole modified glassy carbon electrode », *J. Electroanal. Chem.*, vol. 848, p. 113253, sept. 2019, doi: 10.1016/j.jelechem.2019.113253.
- [2] I. Sadriu *et al.*, « Molecularly imprinted polymer modified glassy carbon electrodes for the electrochemical analysis of isoproturon in water », *Talanta*, vol. 207, p. 120222, janv. 2020, doi: 10.1016/j.talanta.2019.120222.

Advanced investigations on the solid-liquid interaction between rGO films and aqueous electrolytes

Bernicola García, M. Pilar^{(a,b)*}, del Corro García, Elena^(b), Garrido, Jose A.^(b),
Debiemme-Chouvy, Catherine^(a), Perrot, Hubert^(a)

^(a) Sorbonne Université, CNRS, Laboratoire Interfaces et Systèmes Electrochimiques (LISE) – Paris
- France

^(b) Catalan Institute of Nanoscience and Nanotechnology (ICN2) – Bellaterra, Barcelona - Spain

...
*pilar.bernicola@icn2.cat

Reduced graphene oxide (rGO) has been studied in the recent years in different fields due a combination of physicochemical properties which can be engineered to prepare films exhibiting large electroactive surface area and high electrical conductivity. In the field of healthcare applications, rGO films have been widely studied because of their biocompatibility and their chemical and biochemical sensing capabilities [1]. In this respect, a fundamental understanding of key aspects such as the evolution of the functional groups of rGO during the reduction process and the role of ionic diffusion remains extremely relevant because their impact on the properties and the ultimate performance of rGO-based devices.

In this work, combining different electrochemical as well as other spectroscopy techniques, we investigate the solid-liquid interaction between rGO-based porous electrodes and aqueous electrolytes containing a variety of ionic species (Li^+ , K^+ , Na^+ and Cs^+) as well as to evaluate the impact of the reduction degree of the film on the ionic diffusion and kinetics. A combination of X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), contact angle, and Raman spectroscopy was used to characterize the evolution of functional groups upon the reduction degree of rGO [2]. Using scanning electron microscope (SEM) and quartz crystal microbalance with dissipation monitoring (QCM-D) we investigate parameters such as roughness and distance between the stacked rGO flakes in the porous films. The electrochemical properties of rGO are evaluated by cyclic voltammetry (CV) coupled with electrochemical quartz crystal microbalance (EQCM) techniques. To study the dynamics of the ionic transfer (charge and solvation effects) across the electrode-electrolyte interfaces we use the AC-EQCM technique. This technique combines electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and fast quartz crystal microbalance (QCM) to separate the contribution of different ionic species, thus complementing the classical EQCM results [3]. This work aims at expanding the current understanding of the properties of rGO-based porous films for their potential use as electrode material in healthcare and energy storage applications.

References

- [1] Nicholas V. Apollo, Matias I. Maturana, Wei Tong, David A. X. Nayagam, Mohit N. Shivdasani, Javad Foroughi, Gordon G. Wallace, Steven Prawer, Michael R. Ibbotson, David J. Garrett. *Soft, Flexible Freestanding Neural Stimulation and Recording Electrodes Fabricated from Reduced Graphene Oxide*. Adv. Funct. Mater. (2015), 25, 3551–3559
- [2] W. Gao, C. Debiemme-Chouvy, M. Lahcini, H. Perrot and O. Sel. *Tuning charge storage properties of supercapacitive electrodes evidenced by in situ gravimetric and viscoelastic explorations*. Anal. Chem. (2019), 91, 2885–2893.
- [3] Goubaa, H.; Escobar-Teran, F.; Ressam, I.; Gao, W.; El Kadib, A.; Lucas, I. T.; Raihane M.; Lahcini, M.; Perrot, H. and Sel, O. *Dynamic Resolution of Ion Transfer in Electrochemically Reduced Graphene Oxides Revealed by Electrogravimetric Impedance*. J. Phys. Chem. (2017), 121, 17, 9370–9380

Électrolyse quantitative du contenu de gouttes dans des canaux microfluidiques. Concept et validation expérimentale à l'échelle du nanolitre

Thouin Laurent, Abadie Thomas, Souprayen Christelle, Sella Catherine*

Département de chimie, Ecole normale supérieure, Université PSL, Sorbonne Université,
CNRS 8640 PASTEUR, 75005 Paris

*laurent.thouin@ens.psl.eu

La microfluidique de gouttes permet la génération et la manipulation de gouttelettes contenues dans un fluide porteur non miscible [1-2]. En particulier, l'immiscibilité est mise à profit pour créer des volumes discrets permettant de compartimenter des réactions chimiques et biologiques dans des microréacteurs individuels ou de très petits volumes de réaction adressables. Les gouttelettes peuvent ainsi être traitées individuellement et analysées en parallèle pour acquérir un grand nombre de données utiles lors de criblage à haut débit et la construction de bibliothèques [3]. Ces dernières années, la microfluidique de gouttes a été utilisée aussi avec succès notamment pour la synthèse de matériaux, l'analyse de cellules individuelles, le séquençage et la détection d'ADN/ARN et les immunodosages [2]. Le rôle de l'analyse quantitative dans le développement de systèmes à base de gouttelettes est donc décisif. Cependant, malgré les méthodes de détection utilisées aujourd'hui, des techniques analytiques sont encore nécessaires pour améliorer les performances de détection et élargir les champs d'application. Dans ce contexte, les méthodes électrochimiques apparaissent attractives car offrant des alternatives prometteuses pour la mise en œuvre de détections performantes dans les puces microfluidiques.

Dans cette approche, nous avons développé une stratégie pour réaliser des électrolyses du contenu des gouttelettes, de façon contrôlée et reproductible [4]. Les objectifs sont doubles : (i) évaluer ou fixer le contenu des gouttelettes sans effectuer de calibration, quelles que soient la vitesse et la taille des gouttelettes circulant dans le canal microfluidique, et (ii) électrolyser quantitativement leur contenu sans aucune influence de la contre-électrode sur la composition finale. En effet, le contact des gouttelettes avec la contre-électrode induit la génération d'espèces interférentes. Le premier objectif peut être atteint en établissant un régime de fonctionnement de type couche mince à l'électrode de travail. Le deuxième objectif peut être envisagé en réalisant une jonction entre deux microcanaux dans un réseau de canaux spécifique.

Les performances électrochimiques ont été évaluées à la fois théoriquement et expérimentalement en fonction des caractéristiques des gouttelettes et suivant le transport de masse au voisinage des électrodes. Les résultats ont montré que dans des conditions optimales, une électrolyse quantitative du contenu de gouttelettes de quelques nanolitres peut être réalisée. Ces résultats ouvrent la voie à de nouvelles stratégies permettant la mise en œuvre de détections électrochimiques en microfluidique de gouttes sans avoir recours à un étalonnage ou à la détermination simultanée de la taille et de la vitesse des gouttelettes avant détection.

Références

- [1] P. Zhu, L. Wang, Lab Chip 17 (2017) 34.
- [2] L. Shang, Y. Cheng, Y. Zhao, Chem. Rev. 117 (2017) 7964.
- [3] E. M. Payne, D. A. Holland-Moritz, S. Sun, R. T. Kennedy, Lab Chip 20 (2020) 2247.
- [4] T. Abadie, C. Souprayen, C. Sella, L. Thouin, Electrochimica Acta 393 (2021) 139017.

Microdispositif électrochimique pour l'évaluation de la capacité antioxydante et le dosage de biomarqueurs redox du stress oxydant

Lodato Guillaume*, Reynes Olivier, Evrard David, Latapie Laure,
Dustou Brigitte, Gros Pierre

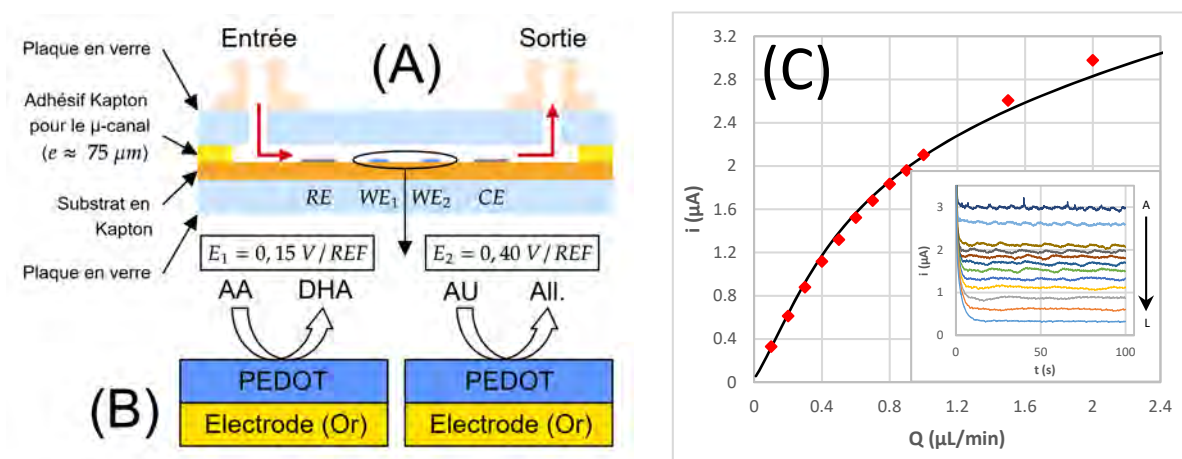
Laboratoire de Génie Chimique UMR CNRS/INP/UPS 5503, Université de Toulouse,
31062 Toulouse cedex, France

*guillaume.lodato@toulouse-inp.fr

Le stress oxydant est probablement l'un des processus biochimiques les plus étudiés. Il résulte d'un déséquilibre entre la production d'espèces hautement réactives de l'oxygène (ROS) et de l'azote (RNS) d'une part, et les mécanismes de défense antioxydants de l'organisme d'autre part. Ces derniers recourent principalement à des enzymes et des composés de faible poids moléculaire, tels que les acides ascorbique (AA) et urique (AU), qui présentent un intérêt particulier car ils sont présents dans de nombreux fluides biologiques (plasma, sérum sanguin, urine ou larmes).

Le dosage de ces biomarqueurs fait appel à des techniques coûteuses et non transportables, impliquant des protocoles opératoires complexes et nécessitant le plus souvent du personnel qualifié. Les méthodes électrochimiques, en revanche, sont simples à utiliser, moins coûteuses et produisent des résultats en temps réel. Elles permettent également la fonctionnalisation d'électrodes en or par un polymère organique conducteur biocompatible, le poly[3,4-éthylènedioxythiophène] (PEDOT), garantissant la détection sélective des acides ascorbique et urique [1]. En parallèle, le développement d'un microdispositif électrochimique intégrant des microélectrodes non fonctionnalisées assure une analyse quantitative sans calibration [2].

Dans ce contexte, un nouveau microdispositif électrochimique (fig. A) intégrant des microélectrodes fonctionnalisées par le PEDOT (fig. B) a été conçu et mis au point, permettant la consommation individuelle totale des deux biomarqueurs. Ce dispositif microfluidique innovant de type capteur est basé sur le régime de couche mince, dépendant de la géométrie du microcanal et du nombre de Péclet (Pe). Dans ces conditions, les intensités mesurées sont directement proportionnelles à la concentration des biomarqueurs, indépendamment de leurs coefficients de diffusion respectifs. La bonne correspondance des valeurs de courant obtenues entre les simulations, basées sur les équations de convection-diffusion, et les données expérimentales, a validé cette nouvelle procédure électroanalytique (fig. C).



(A) : Représentation schématique d'une vue en coupe du microdispositif électrochimique ;

(B) : Représentation schématique de l'oxydation des acides ascorbique et urique sur une électrode microbande OR/PEDOT, avec leur potentiel d'oxydation spécifique ;

(C) : Diagramme intensité-débit volumique : comparaison entre les valeurs expérimentales (symboles) et la simulation numérique (ligne pleine). Insert : courbes expérimentales obtenues en chronoampérométrie ($E = 0,4 \text{ V/REF}$) d'une solution tampon phosphate 0,1 M, pH 7, contenant 1 mM d'acide ascorbique, $Q = 2 \rightarrow 0,1 \text{ μL/min}$ (A $\rightarrow$ L).

Références

- [1] F. Sekli-Belaidi, P. Temple-Boyer, P. Gros, *J. Electroanal. Chem.* **2010**, 647, 159-168.
- [2] R. Oliveira, F. Bento, C. Sella, L. Thouin, C. Amatore, *Anal. Chem.* **2013**, 85, 9057-9063.

Conception of 3D-printed microfluidic electrophoretic device with integrated electrochemical detection

Brenda Da Castro^(a,b), Sophie Griveau^{(a)*}, Fanny d'Orlyé^(a), Fethi Bedioui^(a),
José Alberto Fracassi Da Silva^(b), Anne Varenne^(a)

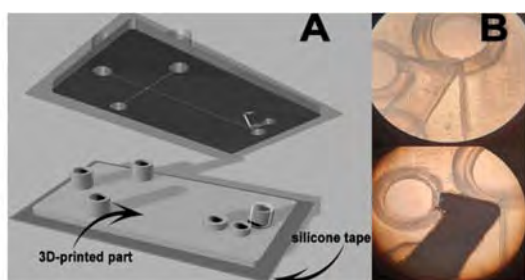
^(a) Institute of Chemistry for Life and Health Sciences, Chimie ParisTech-PSL/CNRS 8060, France

^(b) Chemistry Institute, State University of Campinas, Brazil.

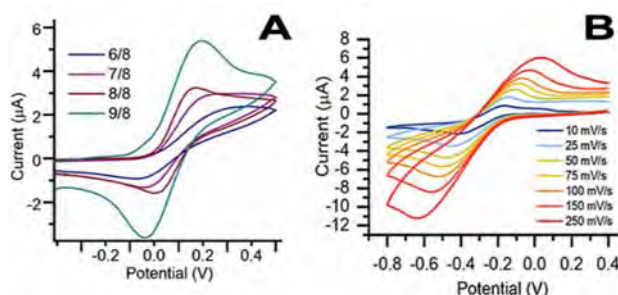
*sophie.griveau@chimieparistech.psl.eu

Electrochemical (EC) detection has been shown as a suitable alternative for analytical microfluidic devices due to high sensitivity by proper choice of detection potential and/or electrode material, and miniaturization of both the detector and control instrumentation. In this context, it can be relevant to integrate an upstream separation step of electrokinetic or hydrodynamic nature, in the total analysis process that would allow combining selective and sensitive measurements. However, manufacturing these systems faces many challenges such as possible electric field interferences between separation and detection, compatibility of the electrode composition with the device substrate, and the required alignment of the electrodes for detection [1].

We propose here a novel 3D-printed microfluidic chip, with cheap integrated electrochemical detection for microchip electrophoresis. We have thus created microdevices with electrode channels for EC detection, which overcome the risk of electrodes mis-alignment. The lab-made electrode composition, design and fabrication methodology were designed and optimized for easy handling and efficient electrochemical detection. The microchannels have been filled with the optimized custom formulation material as electrodes [2]. The integrated electrode was characterized by cyclic voltammetry under static and dynamic flow conditions using several redox probes. As a proof-of-concept, the coupling of this electrochemical detection with static hydrodynamic flow and electric field were also demonstrated using $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ as model analyte.



The proposed device (A) bottom and top view. (B) Electrode channel filled or not with the lab-made conductive material.



(A) CV on C/resin electrodes of FcMeOH in PBS and (B) $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ in PBS. wire.

References

- [1] Y.F. Yik, S.F.Y. Li, *Capillary electrophoresis with electrochemical detection*, Trends Analytical Chemistry (1992) , 9, 325.
- [2] B M de C. Costa, S. Griveau,, F. Bedioui, F. d'Orlyé, JAF da Silva, A. Varenne (2022), *Stereolithography based 3D-printed microfluidic device with integrated electrochemical detection* Electrochimica Acta, 407, Pages 139888.

Élimination locale de l'oxygène, principe et mises en œuvre pour l'électrochimie

*Hoareau Morgane**, Gajdar Julius, Herzog Grégoire, Etienne Mathieu

Université de Lorraine, CNRS, LCPME, F-54000 Nancy, France

*morgane.hoareau@univ-lorraine.fr

La présence d'oxygène dissous en solution provoque des perturbations dans la détection de certains analytes (composés azotés, CO₂, etc.) [1]. L'élimination de l'oxygène passe généralement par des méthodes difficiles à implémenter à grande échelle (purge avec un gaz inerte, piègeur à oxygène). Au LCPME, des systèmes électroanalytiques, intégrant une électrode poreuse à 200 µm de la surface du capteur, ont été développés afin d'éliminer l'oxygène uniquement à la surface du capteur et non plus dans l'intégralité de la solution [1,2]. Ce type de filtre électrochimique à oxygène a permis d'éliminer efficacement l'oxygène, menant à une meilleure détection du NAD(P)⁺ [3] ou des métaux [4].

Dans cette communication, nous rappellerons le principe de l'élimination de l'oxygène et présenterons différentes mises en œuvre expérimentales. La réduction de l'oxygène peut en effet être obtenue sur grilles de platine, ou sur papier de carbone modifié par des nanoparticules de platine. Nous montrerons que ce type de technologie a pu être développée à un niveau de TRL relativement élevé, jusqu'à TRL 7, dans le cadre du développement d'un capteur de sulfite dans le vin [5].

Enfin, nous présenterons une autre voie pour obtenir cette élimination sélective de l'oxygène, en explorant les possibilités offertes par les matériaux vivants d'ingénierie. Aujourd'hui, le développement des matériaux vivants d'ingénierie, à base de cellules vivantes, donne accès à un large éventail de propriétés (régénération, adaptation ou encore durabilité) et d'applications, notamment dans le domaine des capteurs [6]. L'enjeu est ici spécifiquement de développer un matériau éliminant l'oxygène interférent adaptable à différentes applications, capteur ou électrocatalyse.

La figure 1 illustre l'idée proposée. Avec une électrode en platine seule, la réduction de l'oxygène se produit à -0,50 V vs. Ag/AgCl (potentiel de demi-vague). Le recours à un matériau vivant permet en revanche une diminution drastique du courant mesuré lors de la voltammétrie cyclique (CV). Le signal de réduction de l'oxygène est alors imperceptible, signe que ce matériau vivant a donc bien agi comme un filtre et permis l'élimination locale de l'oxygène à la surface de l'électrode.

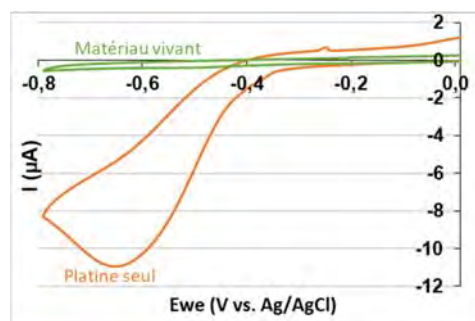


Figure 1 : CVs obtenues pour le platine seul et en présence du matériaux vivant d'ingénierie. Balayage à 2 mV/sec entre -0,8 et +0,2 V vs Ag/AgCl.

References

- [1] M. Etienne, T.X.H. Le, T. Nasir, G. Herzog, Anal. Chem. 92 (2020) 7425–7429.
- [2] M. Etienne, G. Herzog, T. Nasir, T.X.H. Le, WO 2021/018550 A1, 2021.
- [3] T.X.H. Le, M. Etienne, F. Lapique, A. Hehn, N. Vilà, A. Walcarius, Electrochim. Acta 353 (2020) 2–7.
- [4] E. Rotureau, J. Gajdar, G. Herzog, Y. Waldvogel, J.P. Pinheiro, M. Etienne, Anal. Chim. Acta 1167 (2021).
- [5] J. Gajdar, G. Herzog, M. Etienne, ACS Sensors (2022).
- [6] P.Q. Nguyen, N.M.D. Courchesne, A. Duraj-Thatte, P. Praveschotinunt, N.S. Joshi, Adv. Mater. 30 (2018) 1–34.

Développement de capteurs électrochimiques pour la détection des éléments traces métalliques dans les effluents aqueux

Levanen Gaël^(a,b), Dali Awatef^(a), Ababou-Girard Soraya^(c), Betelu Stéphanie^(d), Michel Karine^(d), Leroux Yann^(a), Razan Florence^(b), Geneste Florence^(a)

^(a) Univ Rennes 1, CNRS, ISCR-UMR 6226, F-35000 Rennes, France,

^(b) ENS Rennes, UMR CNRS 8029, Laboratoire SATIE, Campus de Ker Lann 35170 Bruz,

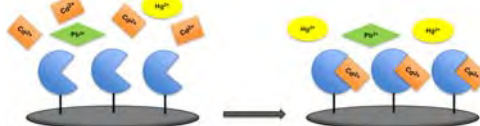
^(c) Univ Rennes 1, CNRS, IPR-UMR 6251, 35042 Rennes Cedex, France

^(d) BRGM, 3 Avenue Claude Guillemin, 45060 Orléans Cedex 2, France

*gael.levanen@univ-rennes1.fr

Dans une époque où les enjeux environnementaux sont de plus en plus mis en avant afin de garantir la pérennité de l'Homme et de la planète, la problématique des métaux lourds est toujours présente. Les éléments traces métalliques (ETM) sont aujourd'hui très bien connus, notamment dû à leur haut risque pour la santé publique même à de très faibles concentrations, et qui ont pour conséquences l'apparition de formes de maladies graves aux effets irréversibles. C'est dans ce contexte qu'apparaît la nécessité de les analyser, de les détecter et de les quantifier pour le bien commun, et plus particulièrement dans l'eau, source vitale de la vie humaine. Les techniques de contrôle utilisées à ce jour consistent à prélever l'effluent aqueux sur site avant de l'envoyer en laboratoire pour analyse par des techniques lourdes et coûteuses telles que l'ICP-MS. Il est pourtant indéniable qu'un suivi régulier en temps réel et *in situ* des sites hydrauliques surveillés serait une avancée considérable. Ainsi, les capteurs électrochimiques peuvent apporter une solution prometteuse, notamment du fait de leur facilité d'utilisation, de leur portabilité et de leur faible coût [1-2].

Dans ce travail, nous avons développé un capteur électrochimique constitué d'électrodes de carbone fonctionnalisées à l'aide d'un ligand spécifique afin d'assurer une sélectivité nécessaire à la détection de l'ETM ciblé. Cette fonctionnalisation consiste en l'électro-réduction d'un sel de diazonium afin d'effectuer un greffage covalent d'un espaceur à la surface de l'électrode. S'ensuit une réaction de couplage entre l'espaceur et le ligand afin d'immobiliser ce dernier sur l'électrode. Deux méthodes ont été étudiées. La première consiste à préparer et réduire le sel de diazonium *in situ*, ce qui conduit à un procédé multicouche dont l'épaisseur de couche d'espaceur n'est contrôlée que par les conditions de réduction. La seconde utilise une étape de protection-déprotection permettant d'obtenir une monocouche d'espaceur à la surface de l'électrode [3].



Dans le projet « EASCV-Sens », financé par l'agence nationale de recherche (ANR-18-CE42-0011, Programme AAPG 2018) et consacré au développement de ces capteurs, nous avons comparé un capteur développé par une technique de modification en monocouche avec un capteur fonctionnalisé en multicouche. Les surfaces d'électrodes seront caractérisées par spectroscopie XPS et Raman. Leurs performances respectives vis-à-vis de la détection du cadmium seront présentées.

References

- [1] I. Mazerie, P. Didier, F. Razan, P. Hapiot, N. Coulon, A. Girard, O. De Sagazan, D. Floner, F. Geneste, *ChemElectroChem*, 5 (2018) 144
- [2] I. Mazerie, F. Geneste, *Sensors*, 20 (2020) 1327
- [3] L. Lee, H. Ma, P. Brooksby, S. Brown, Y. Leroux, P. Hapiot, A. Downard, *Langmuir* 30 (2014) 7104

Enantiomeric discrimination by traditional electrochemistry and electrochemiluminescence (ECL) on chiral-encoded mesoporous Pt-Ir surfaces

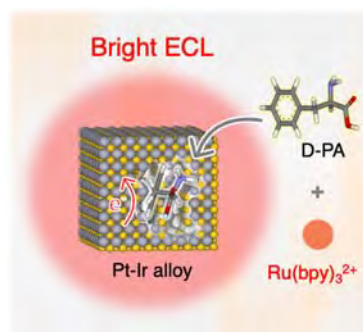
Butcha Sopon^{(a,b)}, Yu Jing^(b), Sojic Neso^(b), Wattanakit Chularat^(a), Kuhn Alexander^(a,b)*

^(a) Vidyasirimedhi Institute of Science and Technology, 21210, Rayong, Thailand

^(b) University of Bordeaux, CNRS, Bordeaux INP, ISM, UMR 5255, 33607, Pessac, France

*sopon.b_s17@vistec.ac.th

Enantiomeric discrimination plays a critical role in several areas of analytical, chemical, biological, and pharmaceutical sciences. Accordingly, the development of novel materials and technologies for enantioselective recognition of chiral compounds is a challenging task. Herein, chiral-encoded mesoporous Pt-Ir alloys have been successfully elaborated and employed as electrodes for chiral discrimination. The material was obtained by co-electrodeposition of Pt and Ir precursors in the simultaneous presence of an asymmetric molecular template (a chiral molecule) and a lyotropic liquid crystal forming a hexagonal phase (mesoporegen).^[1] Due to the excellent mechanical and electrochemical stability of the Pt-Ir alloy, compared to monometallic Pt,^[2,3] the alloy films exhibited significantly improved performance in enantioselective recognition of chiral molecules. For example, when using differential pulse voltammetry (DPV), a remarkable ability for enantioselective recognition between the two 3,4-dihydroxyphenylalanine (DOPA) enantiomers is observed.^[1] In order to further enlarge the spectrum of possible readout strategies, the alloy surface was also used as an electrode material for electrochemiluminescence (ECL) experiments for the discrimination between phenylalanine (PA) enantiomers. This model amino acid can simultaneously act as a target molecule and as a co-reactant, together with the luminophore (Ru(bpy)₃²⁺), for generating ECL signals of different amplitude, depending on the stereochemistry of the enantiomers. More than an order of magnitude higher luminescence signals are recorded in the presence of the “good” enantiomer, compared to the “wrong” enantiomer.^[4] The contribution illustrates the versatility of using these chiral metal alloys for efficient enantio-discrimination, not only *via* traditional electrochemical methods, but also with an opto-electrochemical readout, thus opening interesting perspectives for chiral sensing, bioassays, and eventually the mapping of asymmetric molecular environments.



References

- [1] S. Butcha, S. Assavapanumat, S. Ittisanronnachai, V. Lapeyre, C. Wattanakit, A. Kuhn, *Nat. Commun.*, 12 (2021) 1314.
- [2] C. Wattanakit, Y. B. S. Côme, V. Lapeyre, P. A. Bopp, M. Heim, S. Yadnum, S. Nokbin, C. Warakulwit, J. Limtrakul, A. Kuhn, *Nat. Commun.* 5 (2014) 3325.
- [3] S. Butcha, V. Lapeyre, C. Wattanakit, A. Kuhn, *Chem. Sci.*, 13 (2022) 2339-2346.
- [4] S. Butcha, J. Yu, B. Goudeau, C. Wattanakit, N. Sojic, A. Kuhn, (2022) *Submitted*

Operando monitoring of single Ag nanoparticles growth within a sub-micrometer electrochemical cell

Ciocci Paolo^{(a)*}, Valavanis Dimitrios^(b), Lemineur Jean-François^(a), Meloni Gabriel N.^(b), McPherson Ian J.^(b), Kanoufi Frederic^(a), Unwin Patrick^(b)

^(a) ITODYS – Université Paris Cité, Paris, France

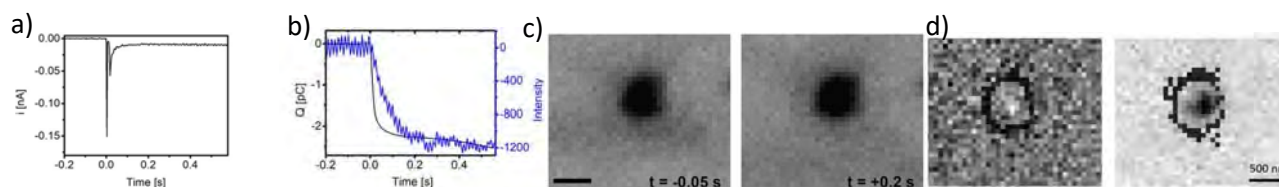
^(b) Department of Chemistry – Warwick University, Warwick, UK

*paolo.ciocci@u-paris.fr

Scanning electrochemical cell microscopy (SECCM) is a well-established electrochemical imaging technique, used for sample investigation at the micro- and nano-scale. During surface characterization, the region of interest is probed using the micro- or nano-sized droplet, hanging at the end of the pipette probe. Topography and activity can be recorded individually, with a spatial resolution dictated by the pipette aperture size, which is easily tuned. High throughput, high accuracy, and parameter customizability allow reproducing measurements at scale, on distinct spots over the electrode surface. The resolving capacity of SECCM relies on the averaged electrochemical current flowing across the whole region contacted by the electrolyte droplet. To study the electrochemical behavior of single nanoparticles (NPs), it is then mandatory to isolate them within a single droplet. If this is possible by controlling the deposition of NPs onto surface it may be an issue if the technique is to be employed to apprehend electrodeposition/electrodissolution processes. Such phenomena depend strongly on the density of active (nucleation or pitting) sites which can reach several sites per μm^2 .

In order to provide sub-droplet resolution imaging, we combine SECCM and interference reflection microscopy (IRM)^[1]. The optical microscopy technique is used to inspect the electrode region wetted by the electrolyte droplet and has been shown to highlight phase changes. It is used here to monitor, *operando*, the electrodeposition of Ag NPs within nano- to micro-droplets, 0.5–3 μm in diameter (Fig. 1). By using different image analysis strategies, including super-localization, it is possible to dynamically capture the appearance and growth of single NPs within the SECCM droplet cell^[2].

The high throughput of the optical microscopy technique enables us to dynamically identify evolution at multiple nucleation sites within a single droplet. Optical feature super-localization (e.g., of the dark feature in Figure 1d) allows the *in situ* tracking of NPs with an unprecedented resolution. It is shown that NP growth can be associated with lateral motion, in the order of tens of nanometers, suggesting an asymmetric growth, driven by heterogeneous Ag^+ ion delivery.



a) Current recorded in 5 mM AgNO_3 solution at -0.8 V vs Ag/AgCl; b) comparison between integrated charge and optical intensity associated to the electrodeposition of an equivalent 70 nm Ag NP. The associated d) treated optical images (obtained from the raw images in c)) taken at two different times show that a unique NP (dark feature) was formed close to the edge of the droplet (the dark circle).

References

- [1] J.-F. Lemineur, J.-M. Noël, A. Courty, D. Ausserré, C. Combellas and F. Kanoufi, JACS, 142, 2020, 7937-7946
- [2] D. Valavanis, P. Ciocci, G.N. Meloni, P. Morris, J.-F. Lemineur, I.J. MacPherson, F. Kanoufi and P. Unwin, Faraday Discuss., 233, 2022, 122-148

Detection of bacterial Rhamnolipid toxin by redox liposome single impact electrochemistry

Lebègue Estelle^{(a)}, Luy Justine^(a), Ameline Dorine^{(a)*}, Thobie Christine^(a),
Boujtita Mohammed^(a)*

^(a) Nantes Université, CNRS, CEISAM, UMR 6230, F-44000 Nantes, France

*estelle.lebegue@univ-nantes.fr

The detection of Rhamnolipid (RL) virulence factor produced by *Pseudomonas aeruginosa* involved in nosocomial infections is reported by using the redox liposome single impact electrochemistry. Redox liposomes based on 1,2-dimyristoyl-*sn*-glycero-3-phosphocholine (DMPC) as a pure phospholipid and potassium ferrocyanide as an encapsulated redox content are designed for using the interaction of the target toxin with the lipid membrane as a sensing strategy. The electrochemical sensing principle is based on the weakening of the liposomes lipid membrane upon interaction with RL toxin which leads upon impact at an ultramicroelectrode (UME) to the breakdown of the liposomes and the release/electrolysis of its encapsulated redox probe.

We present as a proof of concept the sensitive and fast sensing of a submicromolar concentration of Rhamnolipid which is detected after less than 30 minutes of incubation with the liposomes, by the appearing of current spikes in the chronoamperometry measurement.

Here, our work is based on the previous results where no current spike was observed in the chronoamperometry curve because the redox DMPC liposomes did not break during impact (or collision) onto the UME surface.[1,2] Hence, the electrochemical sensing principle is based on the weakening of the liposomes lipid membrane upon interaction with a destructive bacterial virulence factor which leads upon impact at an UME to the breakdown of the liposomes and the release/electrolysis of its encapsulated redox probe.[3] In the presence of RL toxin in solution (acting like a surfactant in the lipid membrane), current spikes corresponding to the electrolysis of the encapsulated redox probe released from weakened liposomes are detected (Figure).[3] Thanks to the redox liposome single impact electrochemistry, the highest detection limit of RL toxin (500 nM) has been reached.

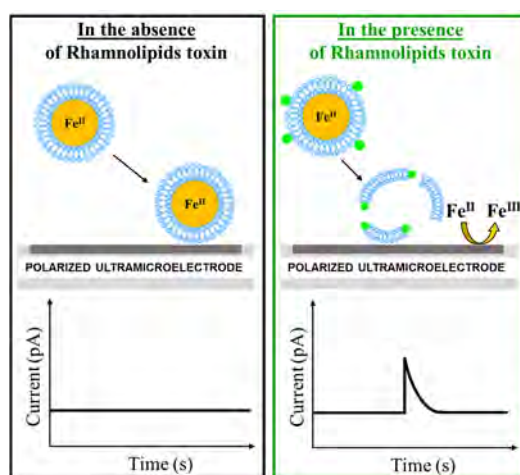


Figure. Principle of the bacterial Rhamnolipid toxin detection by redox liposome single impact electrochemistry

References

- [1] E. Lebègue, C. M. Anderson, J. E. Dick, L. J. Webb, A. J. Bard *Langmuir*, 31 (2015) 11734-11739.
- [2] E. Lebègue, F. Barrière, A. J. Bard *Anal. Chem.*, 92 (2020) 2401-2408.
- [3] J. Luy, D. Ameline, C. Thobie-Gautier, M. Boujtita, E. Lebègue *Angew. Chem. Int. Ed.*, 61 (2022) e202111416.

Étude *operando* de mécanismes électrochimiques complexes à l'échelle nanométrique par microscopie corrélative et analyse d'images automatisée

Lemineur Jean-François*, Godeffroy Louis, Ciocchi Paolo, Mathias Miranda Vieira, Noël Jean-Marc, Shkirskiy Viacheslav, Kanoufi Frédéric

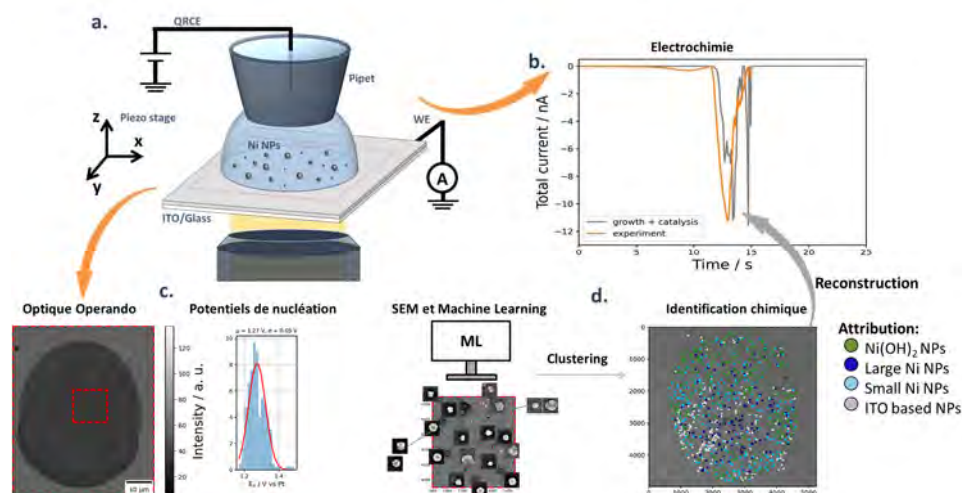
Université Paris Cité – ITODYS, CNRS, 75006 Paris, France.

[*jeanfrancois.lemineur@u-paris.fr](mailto:jeanfrancois.lemineur@u-paris.fr)

Les interfaces électrochimiques nano-structurées sont très utiles, notamment dans les dispositifs de conversion et de stockage d'énergie dans lesquels elles contrôlent l'activité et la sélectivité des réactions catalytiques. Ces interfaces sont également très compliquées à étudier à cause de leurs nombreuses hétérogénéités qui sont cachées à l'échelle nanométrique et qui évoluent au cours du temps.

Des techniques de microscopie avancées permettent d'enregistrer des images de grandes qualités qui renseignent sur la nano-structuration et les modifications structurales et chimiques des électrodes lorsqu'elles sont combinées à l'électrochimie classique. Malheureusement, ces techniques n'offrent souvent qu'un nombre limité d'informations si elles ne sont pas employées de façon synergique ! Le défi est donc de corréler les différentes approches microscopiques et l'électrochimie afin d'observer simultanément la structure, la topographie, la composition et la réactivité d'une même région d'électrode et d'extraire des séquences d'images des données quantitatives qui vont révéler les relations structures-activités.

Dans cette communication, une stratégie corrélative permettant de coupler *operando* l'électrochimie locale à la microscopie optique bénéficiant d'une haute résolution temporelle et *post-mortem* à des techniques de microscopies très résolues spatialement (SEM-EDX et AFM) est détaillée et illustrée au travers d'un exemple concret: l'électrodéposition du nickel sur ITO et les réactions de compétition qui en découlent. Cette stratégie est rendue possible grâce notamment à l'utilisation de concepts empruntés à la vision assistée par ordinateur.



References

- [1] L. Godeffroy, P. Ciocchi, A. Nsabimana, M. Miranda Vieira, J.-M. Noël, C. Combella, J.-F. Lemineur, F. Kanoufi. Deciphering Competitive Routes for Nickel-Based Nanoparticle Electrodeposition by an Operando Optical Monitoring. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 60. (2021) 16980-16983.

EGOFET et rotaxanes géants : suivi d'une ouverture moléculaire.

T. Petenzi^{(a)*}, C. Jubert Tomasso^(a), G. Boitel-Aullen^(a), B. Delavaux-Nicot^(c), I. Nierengarten^(b), J-F. Nierengarten^(b), E. Maisonhaute^(a), L. Fillaud^(a)

^(a)LISE – Sorbonne Université – 4 pl. Jussieu, 75005, Paris

^(b)LCMM, Université de Strasbourg, 25 rue Becquerel, 67087 Strasbourg Cedex 2

^(c)LCC, Université Paul Sabatier, 31062 Toulouse

*thomas.petenz@sorbonne-universite.fr

Les transistors organiques à effet de champ à grille électrolytique (EGOFET) sont des dispositifs électroniques et électrochimiques travaillant à basse tension (< 1 V), en raison de l'utilisation d'un semi-conducteur organique et d'un électrolyte ($\epsilon_r^{\text{solvant}} \gg \epsilon_r^{\text{solide}}$) comme diélectrique de grille.¹ Ainsi, il a été montré que ces dispositifs sont des outils analytiques pouvant être utilisés comme (bio)capteurs chimiques.² En effet, les propriétés de courant des EGOFT à la saturation dépendent directement des capacités interfaciales. C'est pour cela qu'une modification de la surface de la grille du transistor induit un changement dans ces propriétés de courants.³

En parallèle, il a été montré que les rotaxanes géants synthétisés par le groupe de J. F. Nierengarten à l'université de Strasbourg peuvent présenter une commutation conformationnelle et que ces édifices supramoléculaires peuvent être auto-assemblés sur surface d'or à l'aide de deux fonctions di-thiols.⁴ Cette commutation est assimilée à une ouverture moléculaire, telle l'ouverture d'une fleur, par l'ajout d'un ligand, le phényl-imidazole, dont l'interaction avec les groupements porphyrine de zinc sera en compétition avec les interactions intramoléculaires triazole – porphyrine de zinc. La rupture des interactions intramoléculaires peut être suivie par électrochimie ultrarapide avec un léger déplacement du potentiel de réduction des porphyrines de zinc oxydées ($\text{Porph}^{2+} \rightarrow \text{Porph}^+$).

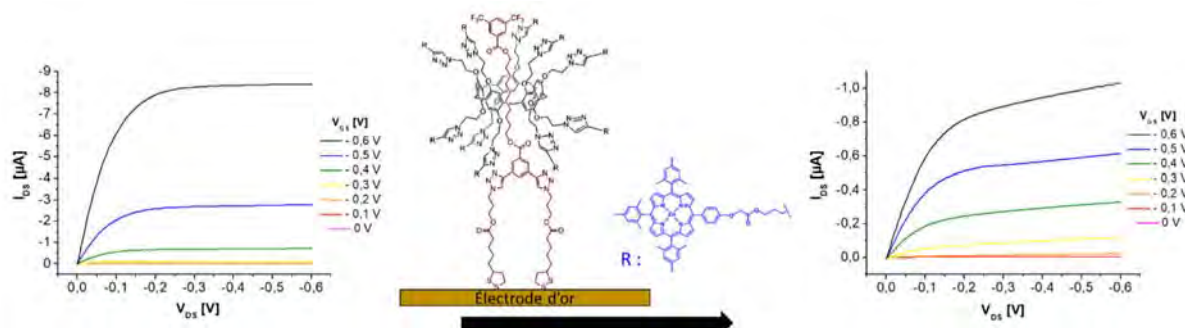


Figure 1 : Courbes de sortie et courbes de transfert d'un EGOFT (grille d'or $\varnothing = 500 \mu\text{m}$) avant et après fonctionnalisation par une couche auto-assemblée de rotaxane-10 porphyrine de zinc ; Diélectrique : TBu_4NPF_6 0.1 M / CH_3CN .

L'objectif de ce travail est ainsi d'utiliser cet EGOFT dont la grille du transistor en or est fonctionnalisée par ces rotaxanes contenant 10 groupements porphyrine de zinc, et de suivre le mouvement moléculaire de ces édifices lors de l'injection du phényl-imidazole dans l'électrolyte. Pour cela, une succession de courbes de transfert a été effectuée afin d'en extraire la tension de seuil V_{th} . Un contrôle de l'ouverture de la fleur est également effectué par électrochimie rapide.

¹ W. Huang, J. Chen, G. Wang, Y. Yao, X. Zhuang, R. M. Pankow, Y. Cheng, T. J. Marks and A. Facchetti, *J. Mater. Chem. C*, **2021**, 9, 9348

² N. Wang, A. Yang, Y. Fu, Y. Li and F. Yan, *Acc. Chem. Res.*, **2019**, 52, 277-287

³ L. Fillaud, T. Petenzi, J. Pallu, B. Piro, G. Mattana and V. Noël, *Langmuir*, **2018**, 34, 12, 3686-3693

⁴ G. Boitel-Aullen, L. Fillaud, F. Huet, I. Nierengarten, B. Delavaux-Nicot, J-F. Nierengarten and E. Maisonhaute, *ChemElectroChem*, **2021**, 8, 3506-3511

Coulométrie à potentiel imposé de haute exactitude : la quête du « pour dix mille »

Picart Sébastien^{(a)*}, Canciani Giacomo^(a), Davrain Ygor^(a), Crozet Marielle^(a),
Rivier Cédric^(a)

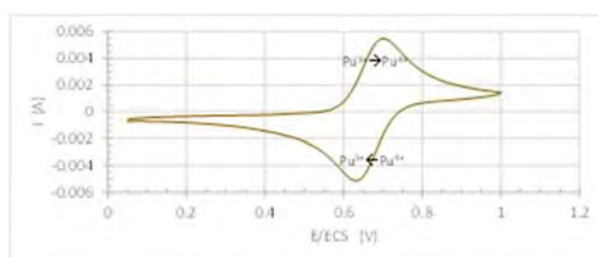
^(a) CEA, DES, DMRC, CETAMA, Univ. Montpellier, Marcoule, France

* sebastien.picart@cea.fr

Le Comité d'ETablissement des Méthodes d'Analyse (CETAMA) du CEA est producteur de matériaux de référence certifiés (MRC) à base d'actinides (uranium (U), neptunium (Np), plutonium (Pu), américium (Am)) pour les besoins des laboratoires nucléaires français et étrangers. Il répond à un besoin des laboratoires d'analyse du nucléaire de disposer de MRC pour étalonner leurs équipements analytiques et garantir l'exactitude des résultats de mesures rendus. Cet aspect est primordial pour les garanties nucléaires (safeguards) et la vérification quantitative de la comptabilité des matières fissiles dans les installations nucléaires des pays signataires du traité sur la non-prolifération des armes nucléaires.

Le Laboratoire de Métrologie des Matières Nucléaires (LAMMAN) de la CETAMA développe des méthodes d'analyse de haute exactitude pour valider les valeurs de référence de ces matériaux. Parmi elles, figure la coulométrie à potentiel contrôlé qui est exploitée au LAMMAN depuis plus de vingt ans pour mesurer la fraction massique de Pu dans des solutions pures de nitrate de Pu (avec une incertitude inférieure à 0,1% ($k=2$) [1,2]) et qui a été validée plus récemment pour la mesure de la fraction massique de Pu en solutions mixtes U & Pu à partir du premier MRC mixte fabriqué au laboratoire [3].

L'atteinte de telles performances est le fruit d'un certain nombre de précautions analytiques et instrumentales : pesée des échantillons avec correction de la poussée d'Archimède, mise à sec des échantillons pour éliminer certains interférents, procédure d'activation de l'électrode de travail en or et enregistrement de blancs, correction des effets des courants capacitifs et résiduels, prise en compte de la fraction non-électrolysée, isolation électrique du coulomètre du secteur par onduleur, conversion analogique-numérique de la tension représentative du courant sur 20 bits, etc. Elle exige par conséquent de s'intéresser aux incertitudes du niveau du « pour dix mille » à toutes les étapes du processus d'analyse.



- [1] A. Ruas, N. Leguay, R. Sueur, N. Vedel, V. Dalier, P. Moisy, Radiochim. Acta 102(8) (2014) 691-699.
- [2] S. Picart, M. Crozet, G. Canciani, Y. Davrain, L. Faure, D. Roudil, J. Radioanal. Nucl. Chem., 324(2) (2020), 747-758.
- [3] G. Canciani, Y. Davrain, M. Crozet, D. Roudil, S. Picart, Talanta, 222 (2021), 121490.

PassStat, le potentiostat low cost hautes performances

Emmanuel Maisonhaute^{(a)}, Gabriel Boitel-Aullen^(a), Mélicia Caux^(a), Kethsovann Var^(a), Anis Achit^(a), Sylvail Argentieri^(b), Agnès Aubouy^(c), Raymond Campagnolo^(a)*

^(a) Sorbonne Université, CNRS, Laboratoire Interfaces et Systèmes électrochimiques, 4 place Jussieu F-75005 Paris, France

^(b) Sorbonne Université, CNRS, Institut des Systèmes Intelligents et de Robotique, 4 place Jussieu, 75005 Paris, France

^(c) UMR152 PHARMADEV, Université de Toulouse, IRD, UPS, France

*mail de l'auteur correspondant : emmanuel.maisonhaute@sorbonne-universite.fr

L'électrochimie analytique est très sensible mais utilisée en dessous de son potentiel dans les pays moins avancés de par un manque de formation des acteurs et car les appareils restent coûteux et difficilement réparables sur place. Lors du confinement, pour permettre aux étudiants de réaliser des expériences@home, nous avons conçu un potentiostat à bas coût qui complète la gamme d'autres appareils déjà disponibles par ailleurs. Nous avons cherché, pour des raisons pratiques mais également par défi intellectuel à proposer les circuits les plus simples possible pour réaliser des expériences de voltammétrie (cyclique et à vague carrée pour le moment). Cela nous a amené à créer le PassStat présenté en Figure 1. 4 montages, dont une version Android pilotable en bluetooth sont proposés. La version rapide (310 €) utilise un module de pilotage Analog Discovery 2 et permet d'aller jusqu'à 8000 Vs⁻¹ tout en compensant la chute ohmique. Une version moins chère (50€, 70€ en bluetooth), utilise une carte Teensy et un pilotage via l'IDE Arduino et Python ou Android Studio. En adaptant la résistance d'amplification du courant, il est néanmoins possible d'atteindre des résolutions en courant de l'ordre du pA.

Ce potentiostat est actuellement utilisé en Afrique pour détecter des faux médicaments et analyser des concentrations en éléments traces métalliques. Nous présenterons le principe de fonctionnement de l'appareil ainsi que les principaux résultats. Tous les schémas et programmes sont open source comme indiqué dans la référence [1].

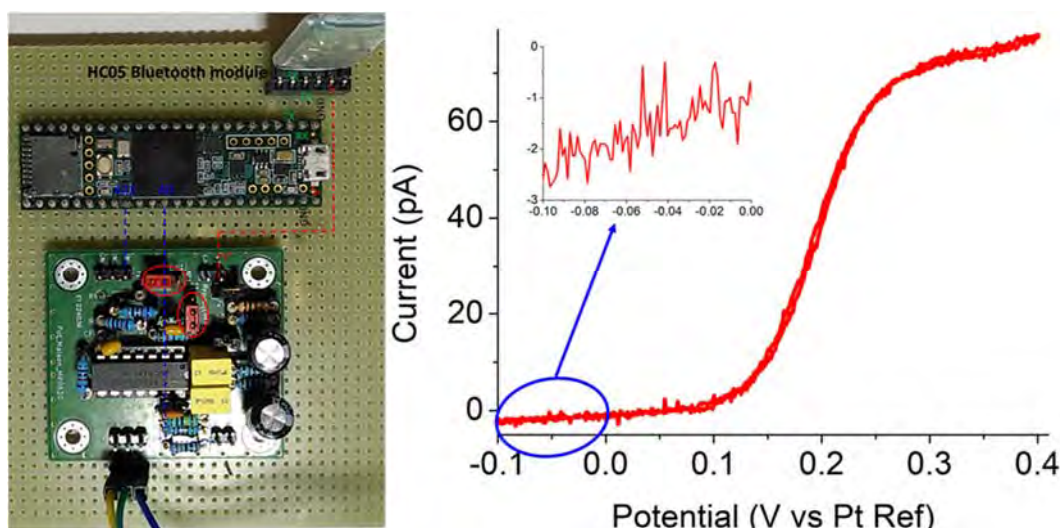


Figure 1. Photo du potentiostat PassStat 2.2 et mesures réalisées montrant un très faible niveau de bruit. Solution : Ferrocène 25 μM dans CH_3CN + 1 mM tetrabutylammoniumhexafluorophosphate.

Références

[1] M. Caux, A. Achit, K. Var, G. Boitel-Aullen, D. Rose, A. Aubouy, S. Argentieri, R. Campagnolo, E. Maisonhaute, *Hardware X*, 11 (2022), e00290, <https://doi.org/10.1016/j.ohx.2022.e00290>



Electrochem
Origalys



Pour mieux vous accompagner

Découvrez nos nouveaux locaux :
ORIGAFACTORY

555 chemin du Bois - Rillieux-la-Pape

ALL IN ONE POTENTIOSTAT
avec **EIS intégré** 5MHz - 10μHz

NEW



OGF 01A + OGF EIS



OGF⁺ OIR EIS

**DÉVELOPPÉ POUR
LA RECHERCHE**

GAIN DE PLACE : DE 25 À 15 CM
MEILLEURE PERFORMANCE
INTERACTIVITÉ

Disponible en version :

± 500 mA / ± 15V

± 1A / ± 15V

± 5A / ± 15V

± 10A / ± 15V

VENEZ EN DÉCOUVRIR PLUS SUR NOTRE STAND !



Recyclage de matériaux de batterie Li-ion en milieu sels fondus

Carré Ludovic^{(a)*}, Lair Virginie ^(a)

^(a) Chimie ParisTech, Université PSL, CNRS, Institut de Recherche de Chimie Paris – 11 rue Pierre et Marie Curie, 75005 Paris

...

*ludovic.carre@chimieparistech.psl.eu

Le recyclage de batterie lithium est déjà une réalité industrielle. On distingue deux processus principaux, la pyrométallurgie et l'hydrométallurgie. Ces deux processus sont généralement complémentaires et permettent d'optimiser la récupération d'un maximum de matériaux, généralement issus de la fraction métallique des batteries Li ion (cobalt, nickel, manganèse, lithium...). En effet, la criticité de ces métaux du fait de leur distribution géographique et leur abondance plus ou moins relative, font que ce sont les matériaux avec la plus forte valeur ajoutée du recyclage^[1]. Néanmoins les batteries contiennent une part importante de matières organiques, présentent dans les liants (polymères tels que PVDF, CMC), les séparateurs (polymères de type PE, PP), les électrolytes (LiPF₆ et solvants organiques de type carbonates) ou plus généralement dans leurs boîtiers. La pyrométallurgie et l'hydrométallurgie ne valorisent actuellement aucune de ces substances c'est pourquoi un nouveau milieu de recyclage des ces matières organiques est étudié : les sels fondus.

La dégradation des polymères par pyrochimie est étudiée ici dans des sels fondus de type hydroxydes et carbonates. Ces milieux fondus ont été sélectionnés pour leur caractère oxydant. Néanmoins, la séparation physique des éléments de batterie étant compliquée, le comportement des métaux doit lui aussi être étudié dans ces sels fondus. En particulier, les métaux d'intérêt sont-ils dissous ? Quel est leur comportement électrochimiques dans ces milieux et comment les récupérer éventuellement ?^[2] Ainsi des études électrochimiques et de solubilités en fonction du temps ont été réalisées sur les différentes compositions chimiques des cathodes classiques de batteries Li-ion (LCO, NMC et NCA), et en particulier, les comportements du cobalt et du nickel ont été étudiés.

References

- [1] Liu, C., Lin, J., Cao, H., Zhang, Y. & Sun, Z. Recycling of spent lithium-ion batteries in view of lithium recovery: A critical review. *J. Clean. Prod.* **228**. (2019) 801–813.
- [2] Zhang, B. *et al.* A green electrochemical process to recover Co and Li from Spent LiCoO₂-based batteries in molten salts. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **7**. (2019) 13391–13399.

Multiscale analysis of the kinetics of ferrocyanide, used as posolyte in redox flow batteries, with graphite felt electrodes

Ranine El Hage, Vincent Feynerol, Mariela Brites Helú, Liang Liu, Mathieu Etienne
Laboratoire de Chimie Physique et Microbiologie pour les Matériaux et l'Environnement, UMR 7564, CNRS, Université de Lorraine, 54600 Villers-lès-Nancy, France

Redox flow battery applications employing aqueous organic electrolytes are growing in interest due to their fast kinetics on carbon materials, among other reasons. A quantitative evaluation of their kinetic constants remains a necessity for a better understanding of their overall electrochemical behavior but also for a fine evaluation of the effect of surface activation and possible electrode aging during cycling in various electrolytes.

The electrode material of choice for these applications is carbon felt, owing to its high active surface area and overall stability. The first part of this work aims to evaluate the kinetic constant of ferrocyanide, used as a posolyte in aqueous organic redox flow batteries (AORFB), on non-activated and activated carbon felts by Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) measurements. The EIS spectra are quantitatively analyzed by a complex physical model adapted from the literature [1] to estimate the charge transfer kinetic constant.

Studies undertaken on carbon felts have shown a lack of accuracy due to their macro-porosity and complex geometry, even with very low electrolyte concentrations (10^{-4} M). Therefore, we propose in this study another system, allowing to shift from the macro to the micro scale: microelectrodes consisting of single fibers ($8 \leq \text{diameter } (\mu\text{m}) \leq 10$ and $2 \leq \text{length } (\text{mm}) \leq 4$) extracted from the corresponding graphite porous felt [2-3]. These micro-fiber electrodes allow the qualitative study of solutions at higher concentrations (up to 0.5 M in $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$), close to the RFB electrolyte conditions, and a quantitative analysis through EIS and CV modelling for solutions at 10^{-2} M with an accurate determination of kinetic constants on activated and non-activated single fibers. This approach allowed as well the screening of different activation techniques for the determination of the optimal treatment conditions of carbon felts for higher kinetics of the ferrocyanide and consequently a better performance of the battery.

Lastly, the analysis of porous electrode reactivity was studied even on a smaller scale using micro-gel probes and SECM. This approach allows to establish non-destructive electrochemical contact with the fibers from a macro-felt to perform an in-situ electrochemical analysis in an area of around $1\text{-}1.5 \times 10^{-7} \text{ cm}^2$. The comparison of the collected data from the three tested techniques allows to discuss the potential and limits of each different scale.

References:

- [1] Paasch, G., Micka, K., & Gersdorf, P. (1993). Theory of the electrochemical impedance of macrohomogeneous porous electrodes. *Electrochimica Acta*, 38(18), 2653-2662.
- [2] L. Landon-Lane, A. T. Marshall, D. A. Harrington, EIS at carbon fiber cylindrical microelectrodes, *Electrochemistry Communications*, 109 (2019) 106566
- [3] L. Landon-Lane, A. J. Downard, A. T. Marshall, Single fibre electrode measurements – A versatile strategy for assessing the non-uniform kinetics at carbon felt electrodes, *Electrochimica Acta*, 354 (2020) 136709

Acknowledgement:

This work has been supported by the European Union under HIGREEW, Affordable High-performance Green Redox Flow batteries (Grant Agreement no. 875613).

Anisotropic ionic transport properties in solid polymer electrolytes

Jeanne-Brou Roselyne^(a), Desseure Jonathan^(a), Bouchet Renaud^(a), Devaux Didier^{(a)*}

(a) Univ. Grenoble Alpes, Univ. Savoie Mont Blanc, CNRS, Grenoble INP**,
LEPMI, 38000 Grenoble, France.

** Institute of Engineering and Management Univ. Grenoble Alpes

* didier.devaux@grenoble-inp.fr

Dry Solid Polymer Electrolytes (SPEs) are promising materials to be used in lithium (Li) metal battery application as they combine mechanical properties high enough to limit Li dendrite growth, flexibility for thin film elaboration, and good ionic conductivity at temperatures typically higher than 60 °C. Therefore, the latter property is the limiting one to envision a large-scale application and the objective is to reduce the operating temperature down to room temperature. So far, many materials have been investigated mostly based on poly(ethylene oxide) (PEO) doped with a Li salt such as composites, block-copolymers, crosslinked and functionalized SPEs but their ionic conductivity remains lower than PEO homopolymer (acting as reference SPE).[1] Another strategy to optimize SPEs lies in the control of the chain conformation, *i.e.* developing an anisotropic electrolyte material enhancing ionic transport in a preferential direction.

In literature, many studies have been dedicated to better understand the ionic properties in SPEs in conventional cell configuration (*through-plane*: $\perp$) as depicted in **Fig. 1a**. Conversely, in the *in-plane* ($\parallel$) cell configuration (**Fig. 1b**) studies are limited to ionic conductivity of PEO homopolymer.[2] Consequently, understanding ionic transport in series of PEO based SPEs in *in-plane* configuration would help to better understand the effect of anisotropy ($\perp$ vs. $\parallel$) not only on ionic conductivity but also on the two other transport properties (transference number and diffusion coefficient).

In this work, series of PEO based SPEs (homopolymers, composites, binary conducting and single-ion conducting block copolymer electrolytes) are analyzed in term of their *through-plane* and *in-plane* ionic transports by the mean of electrochemical methodologies.[3-5]. In addition, simulations performed in COMSOL help to understand the potential and current profile in *in-plane* cells to *i)* establish rules to design electrochemical cells to get correct experimental results and *ii)* elucidate the anisotropy of the ionic conductivity and diffusion coefficient in the SPEs.

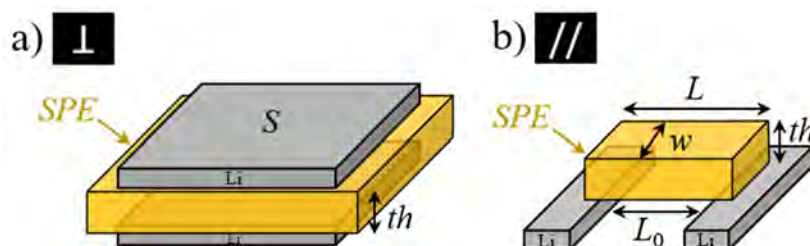


Figure 1. Schemes of the electrochemical cells in the
a) *through-plane* ($\perp$) and b) *in-plane* ($\parallel$) configuration.

References

- [1] R. Chen, W. Qu, X. Guo, L. Li, and F. Wu, *Materials Horizons*, 3 (2016) 487.
- [2] D. Golodnitsky and E. Peled, *Electrochimica Acta*, 45 (2000) 1431.
- [3] M. Watanabe, S. Nagano, K. Sanui, and N. Ogata, *Solid State Ionics*, 28-30 (1988) 911.
- [4] S. D. Thompson and J. Newman, *J. Electrochem. Soc.*, 136 (1989) 3362.
- [5] R. Bouchet, S. Lascaud, and M. Rosso, *J. Electrochem. Soc.*, 150 (2003) A1385.

Vers une électrode de référence pour la gestion de la charge des accumulateurs lithium-ion

Sylvie Genies^{(a)*}, Elise Villemin^(a), Pierre Balfet^(a), Olivier Raccurt^(a)

^(a) Grenoble Alpes Université, CEA-LITEN, 17 rue des Martyrs, 38054 Grenoble Cedex, France

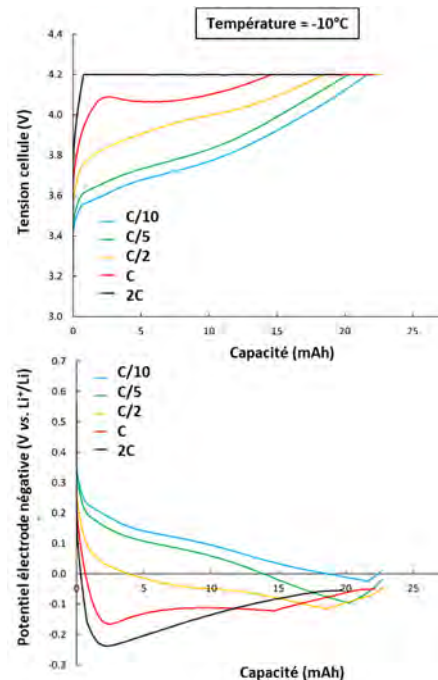
...

*sylvie.genies@cea.fr

La durée de vie d'une cellule lithium-ion est fortement dépendante de deux processus électrochimiques secondaires se produisant à l'électrode négative : (i) la croissance de la SEI (Solid Electrolyte Interphase), favorisée par des températures élevées et des états lithiés élevés et, (ii) l'apparition sous courant, en charge, d'un dépôt de lithium métallique (Lithium-plating), favorisé par des basses températures et des courants élevés. Ce dernier mécanisme se produit lorsque le potentiel de l'électrode négative en graphite passe en dessous de 0V vs. Li^+/Li et peut conduire à des pertes de capacité rapide. Il est détecté très fréquemment lors des analyses post-mortem réalisés sur des cellules lithium-ion cyclées suivant des profils d'usage de type véhicule électrique.

Le travail qui sera présenté a été réalisé dans le cadre du projet européen INSTABAT (H2020-LC-BAT-2020-3). Son objectif est de développer des capteurs aptes à surveiller *operando* les paramètres clés d'une cellule lithium-ion (états de charge, santé, puissance, énergie et sécurité). L'électrode de référence fait partie des capteurs développés car les profils électrochimiques fournis par l'électrode de référence, pourraient être utilisés *operando* pour contrôler la fin de charge, non plus par la tension de la cellule, mais par le potentiel de l'électrode négative. L'apparition de lithium métallique serait ainsi évitée conduisant, par suite, à des gains en durée de vie. Mais cela implique que l'électrode de référence soit apte à fournir une réponse fiable et stable dans le temps.

Une étude en stabilité du potentiel du couple $\text{FePO}_4/\text{LiFePO}_4$ (LFP) qui présente un plateau de potentiel sur une large gamme de lithiation, a été menée afin de déterminer la validité de sa réponse dans le temps. Nous présenterons la méthodologie utilisée pour évaluer la durée de fonctionnement de l'électrode de référence en LFP, basée sur le suivi du potentiel à circuit ouvert (OCV) de $\text{Li}_{0.5}\text{FePO}_4$ face au lithium au cours du temps et à différentes températures. La Figure présentée montre un exemple de profils en tension et en potentiel de l'électrode négative d'une cellule NMC622 / Graphite en charge à différents régimes de courant à -10°C . On observe la polarisation du potentiel de l'électrode négative pour des régimes de courant élevés vers des valeurs proches de 0V vs. Li^+/Li , valeur en dessous de laquelle l'apparition du lithium-plating peut se produire, associé avec une perte de capacité irréversible. Le contrôle de la fin de charge par le potentiel de l'électrode négative empêchera donc l'apparition de ce mécanisme dégradant.



Remerciements : Ce projet a reçu un financement du programme de recherche et d'innovation Horizon 2020 de l'Union européenne dans le cadre de la convention de subvention n° 955930.

Utilisation du Boron-Doped Diamond comme alternatif au support carboné pour l'évolution de l'oxygène ?

Gwénaëlle Kéranguéven¹, Ivan Filimonenkov², Elena R. Savinova¹

¹ ICPEES UMR7515-CNRS-Université de Strasbourg, 25 rue Becquerel, 67087 Strasbourg

² Technological Institute for Superhard and Novel Carbon Materials, 7A Tsentralnaya street, Troitsk, 108840 Moscow, Russia.

kerangueven@unistra.fr

Le développement d'énergies renouvelables représente un enjeu majeur de ce siècle. Récemment il a été mis en évidence un intérêt croissant vis-à-vis des catalyseurs sans métal noble pour la réaction d'évolution de l'oxygène (OER) au sein de pile à combustible, d'électrolyseur et de batterie métal-air. Les oxydes de métaux de transition ont récemment montré beaucoup d'intérêt comme catalyseur pour l'OER. Cependant pour des applications électrocatalytiques, ces derniers doivent être mélangés ou supportés avec/sur du carbone afin (i) d'augmenter la conductivité de la couche catalytique et (ii) d'améliorer la surface d'utilisation et donc l'activité électrocatalytique de ce dernier. Cependant l'instabilité des supports carbonés dans les conditions de réaction d'OER est un problème important à l'anode des électrolyseurs, empêchant l'industrialisation et la commercialisation de ce système. Ainsi la recherche de matériau ou de solution alternative, permettant d'augmenter la conductivité électronique des couches électrocatalytiques à base d'oxydes de métaux de transition est importante. Dans cette optique le boron-doped diamond (BDD), semi-conducteur dopé par du bore lui offrant des caractéristiques semi-métalliques, est utilisé dans de nombreux domaines comme l'électronique, l'électrochimie, etc. Les électrodes BDD offrent un grand intervalle de potentiel, une faible capacitance, une résistance à la corrosion à haute température et pression, et une grande stabilité anodique entraînant une réponse électrochimique rapide ^[1].

Dans cette étude, nous avons regardé si le BDD pouvait être un alternatif au matériau carboné conventionnel. Pour cela, nous avons préparé des composites Co₃O₄-BDD et -Sibunit (Co₃O₄ est connu pour être actif sur la réaction de l'OER ^[2]) par la méthode In Situ Autocombustion (ISAC). Nous avons démontré que la synthèse ISAC permet de préparer des nanoparticules de Co₃O₄ de 10-20 nm de diamètre supportées. Ensuite nous avons montré que le dépôt de Co₃O₄ sur BDD et Sibunit permet d'augmenter significativement leur pseudocapacitance due (i) à la diminution de leur taille comparée aux particules de Co₃O₄ non supportées et (ii) à l'amélioration de la conductivité électronique du composite comparée aux particules de Co₃O₄ non supportées, l'ensemble résultant de l'augmentation du nombre de sites de surface accessibles. Les composites 16 % massique de Co₃O₄ montrent une amélioration de l'activité de l'OER (dans 1M NaOH à 25°C) comparé aux particules de Co₃O₄ non supportées. De plus les activités de l'OER des composites 16 % massique de Co₃O₄ sont comparables voire supérieures à celles des composites observées dans la littérature en tenant compte de la corrosion du support carboné, alors que cette dernière n'est pas prise en compte systématiquement dans la littérature. L'étude de corrosion du carbone à haut potentiel anodique confirme significativement la grande stabilité du BDD comparée aux carbones VulcanXC72 et Sibunit. Suggérant que le BDD pourrait être un support prometteur pour des applications à l'anode d'électrolyseur alcalin ou à membrane échangeuse d'anion.

[1] Yasuaki Einaga, *Development of Electrochemical Applications of Boron-Doped Diamond Electrodes*, Bull. Chem. Soc. Jpn. 91 (2018) 1752-1762.

[2] Z. Xiao, Y.-C. Huang, C.-L. Dong, C. Xie, Z. Liu, S. Du, W. Chen, D. Yan, L. Tao, Z. Shu, G. Zhang, H. Duan, Y. Wang, Y. Zou, R. Chen, S. Wang, *Operando identification of the dynamic behavior of oxygen vacancy rich Co₃O₄ for oxygen evolution reaction*, J. Am. Chem. Soc. 142 (2020) 12087.

Ionic transport properties of lithium polysulfides within solid polymer electrolytes

Ahiavi Ernest^{(a)}, Phan Trang^(b), Priscillia Soudant^(a), Bouchet Renaud^(a), Devaux Didier^(a)*

(a) Univ. Grenoble Alpes, Univ. Savoie Mont Blanc, CNRS, Grenoble INP, LEPMI, 38000 Grenoble, France

(b) Aix Marseille Univ, CNRS, ICR, 13000 Marseille, France

*ernest.ahiavi@grenoble-inp.fr

Batteries are ubiquitous in daily life owing to their application in portable electronic devices, stationary storage and electric mobilities. Despite Li-ion battery's market domination, there is the growing demand for safer, better performing, affordable and environmentally friendly batteries, which calls for the need to pursue other battery chemistries.

Lithium sulfur polymer (Li/S polymer) battery which stems from the high-capacity sulfur cathode and Li metal, can theoretically deliver energy densities up to ten times (2500 Wh/kg) what the current Li-ion battery offers. However, this promising technology faces gross challenges; among them is the dissolution and diffusion of intermediate products (polysulfides, Li_2S_x , $2 \leq x \leq 8$) within the electrolyte in a process referred to as “redox shuttle-effect” to react with the Li metal and form an insulating layer thereby increasing the internal resistance of the cell and eventual fade in capacity. The “ Li_2S_x shuttle” could be mitigated using a functionalized solid polymer electrolyte (SPE) by capitalizing on the mechanical properties (triblock copolymer polystyrene-poly(ethylene oxide)-polystyrene (PS-PEO-PS)) as well as other functionalities (triblock copolymer single-ion conducting (PSTFSI-PEO-PSTFSI)) [1]. As the Li_2S_x shuttling effect is dependent on the nature of the electrolyte, it is of utmost interest to investigate the local interactions between the Li_2S_x and the SPE.

The transport properties of polysulfides within the SPE in this work have been characterized by electrochemical methods to derive important parameters such as the (i) ionic conductivity (ii) transference number and (iii) diffusion coefficient of the ions which allows to gain insight into the redox reactions at stake in Li/S polymer battery [2–4].

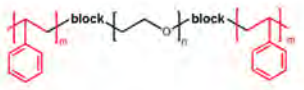
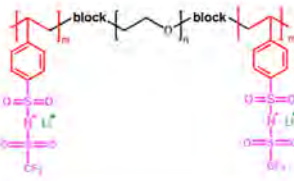
Polymer	PS-PEO-PS	PSTFSI-PEO-PSTFSI
Formula		

Table 1. List of solid polymer electrolytes PS-PEO-PS and PSTFSI-PEO-PSTFSI.

References

- [1] R. Bouchet et al., Nature materials 12, 5 (2013), 452–457
- [2] M. Watanabe et al., Solid State Ionics, 28-30 (1988), 911-917.
- [3] J. Newman et al., AIChE J. 19, 2 (1973), 343–348.
- [4] D. Wang et al., Macromolecules 48, 14 (2015), 4863–4873.

Pile à combustible à flux régénérable chimiquement : modification du médiateur redox TEMPO

^{(a)*}*Bacabe Rémi*, ^(b)*Cavaliere Sara*, ^(a)*Jones Deborah*, ^(a)*Rozière Jacques*, ^(a)*Donzel Nicolas*, ^(a)*Dupont Marc*, ^(a)*Lecoeur Frédéric*, ^(a)*Niebel Claude*,
^(a)*Blanchard Pierre-Yves*

^(a)ICGM, Univ. Montpellier, CNRS, ENSCM, 34095 Montpellier France

^(b)Institut Universitaire de France, 75231 Paris cedex 05

...

*remi.bacabe@etu.umontpellier.fr

Le stockage et la conversion de l'énergie électrique sont devenues des enjeux clefs pour réduire les émissions de gaz à effet de serre et la dépendance aux ressources fossiles. Les technologies de l'hydrogène trouvent tout leur intérêt dans le but d'utiliser ce dernier comme vecteur énergétique. Cependant, l'utilisation de catalyseurs à base de métaux nobles dans les piles à combustible à membrane est un problème majeur, risquant de limiter leur déploiement. Afin de pallier ce problème, la pile à combustible à flux régénérable chimiquement est un système alternatif de pile à hydrogène qui permet de s'affranchir de ces catalyseurs. Le système consiste à déplacer la réduction de l'oxygène *via* l'utilisation d'une molécule électro active en solution, le médiateur redox, qui est réduit à la cathode puis oxydée par le dioxygène dans un réacteur externe. Le médiateur doit être hautement soluble en solution aqueuse afin d'obtenir de hautes densités de courant, stable en milieu acide pour assurer une haute durabilité du système, et de taille suffisante pour ne pas migrer ni diffuser à travers la membrane. Ce système devrait permettre de réduire les pertes liées à l'activation catalytique, et de diminuer l'usage de platine dans les piles à combustible en supprimant celui présent à la cathode [1].

Ce travail a comme objectif de modifier une sonde redox dans le but d'être utilisé comme médiateur dans la pile à flux et caractériser les propriétés électrochimiques de ce composé. La sonde redox étudiée pour ses propriétés électrochimiques et sa capacité à être oxydée par le dioxygène est le (2,2,6,6-Tétraméthylpipéridin-1-yl)oxyl (TEMPO), [2]. Afin d'augmenter la solubilité de la molécule de TEMPO ainsi que sa taille, cette dernière est fonctionnalisée. Différentes molécules à base de TEMPO ont été synthétisées et caractérisées. Après caractérisations, des essais en pile à combustible à flux régénérable chimiquement ont été réalisés permettant d'accéder aux performances de ce système.

Ce travail a bénéficié d'une aide de l'Agence Nationale de la Recherche portant la référence ANR-20-CE05-0043 (projet ELMOROX)

Reference

- [1] D.B. Ward, T.J. Davies, Effect of temperature and catholyte concentration on the performance of a chemically regenerative fuel cell, Johnson Matthey Technology Review. 62 (2018) 189–203.
<https://doi.org/10.1595/205651318X696800>.
- [2] S.B. Han, D.H. Kwak, H.S. Park, J.Y. Park, K.B. Ma, J.E. Won, D.H. Kim, M.C. Kim, K.W. Park, A chemically regenerative redox fuel cell using (2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-yl)oxyl redox reaction in acid medium, Journal of Power Sources. 393 (2018) 32–36.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.05.009>.

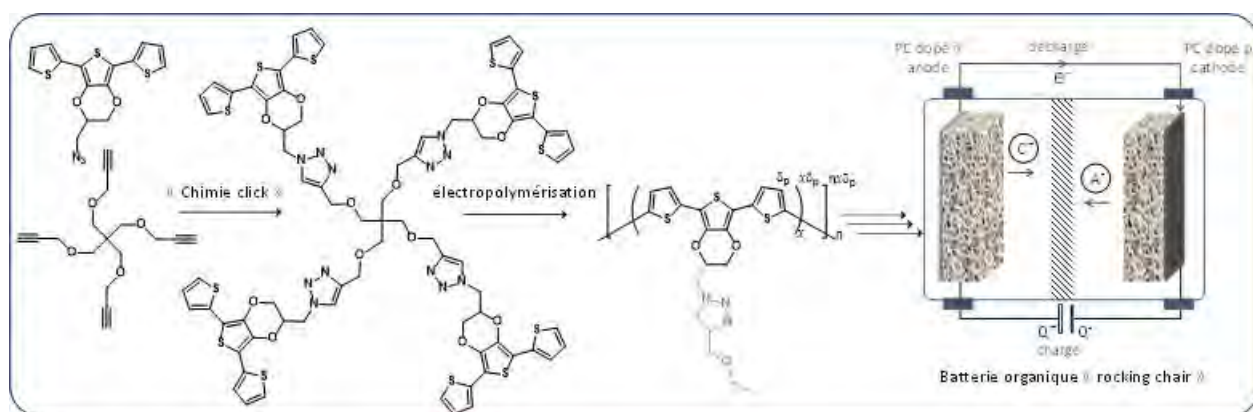
Synthèse de polymères conducteurs poreux par cycloaddition entre des monomères de type azidométhyl-EDOT et le tétrapropynyle de pentaérythritol, pour le stockage de l'énergie

Abdel Samad Rana^{(a)}, Gohier Frédéric^(a), Cougnon Charles^(a)*

(a) Univ Angers, CNRS, MOLTECH-ANJOU, 2 bd Lavoisier 49045 Angers, France

[*rana.abdelsamad@etud.univ-angers.fr](mailto:rana.abdelsamad@etud.univ-angers.fr)

Les dispositifs de stockage électrochimique de l'énergie font partie de l'arsenal indispensable pour sécuriser la transition énergétique. D'ici à 2030, la croissance verte voulue par l'Europe porte à 32% la part des énergies renouvelables dans la production globale d'énergie. Cela implique de stocker une part importante de cette énergie. Aujourd'hui, le stockage électrochimique stationnaire est au stade de l'expérimentation, et il apparaît déjà que les batteries ne permettront pas, en l'état, d'assurer la durabilité et la compétitivité d'un tel stock.^[1] En outre, une telle capacité de stockage par la technologie batterie épuiserait rapidement l'entière des ressources minérales du sol nécessaire pour leur fabrication,^[2] sans compter l'impact de cette exploitation sur l'environnement.^[3] Une alternative organique au stockage est donc cruciale. Dans cette perspective, les polymères organiques offrent des avantages indéniables en termes de modularité et de sécurité, comparés aux batteries Li-ion.^[4] Notamment, les polymères conducteurs poreux (PCP) allient stabilité et mobilité des ions, permettant de maintenir une bonne capacité spécifique aux grandes vitesses de cyclage.^[5] Malgré un engouement réel pour ces matériaux, les exemples de systèmes asymétriques tout organiques, seuls capables d'étendre le domaine de potentiel opérationnel en pleine charge à la fenêtre de stabilité optimale des interfaces électrode-électrolyte, sont rares. Dans cette étude, nous présenterons une stratégie de synthèse de PCPs simple et modulable et nous précisons les conditions particulières dans lesquelles ils polymérisent, comme illustré ci-dessous. Un premier dispositif organique symétrique est visé.



References

- [1] J.B. Goodenough, *Energy Environ. Sci.* 7 (2014) 14-18.
- [2] J.F. Peters, M. Weil, *Resources* 5 (2016) 46-60.
- [3] M.C. McManus, *Appl. Energy* 93 (2012) 288-295.
- [4] S. Muench, A. Wild, C. Friebe, B. Häupler, T. Janoschka, U.S. Schubert, *Chem. Rev.* 116 (2016) 9438-9484.
- [5] X. Liu, C-F. Liu, W-Y. Lai, W. Huang, *Adv. Mater. Technol.* 5 (2020) 2000154-2000173.

Elaboration of new polysiloxane based polymer electrolyte for application in solid state micro-supercapacitors

M. Deschanel⁽¹⁾, M. Dietrich^(2,3), P. Gentile⁽³⁾, S. Sadki⁽²⁾, C. Iojoiu⁽¹⁾ and F. Alloin⁽¹⁾

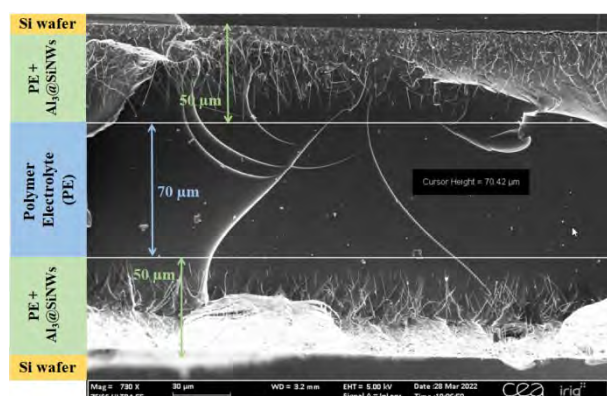
⁽¹⁾Univ. Grenoble Alpes, CNRS, Grenoble INP LEPMI, 38000 Grenoble, France

⁽²⁾Univ. Grenoble Alpes, CEA, CNRS, IRIG-SyMMES, 38000 Grenoble, France

⁽³⁾Univ. Grenoble Alpes, CEA-Grenoble, IRIG -PHELIQS, F-38000 Grenoble, France

Large-scale manufacturing of high-performance micro-supercapacitors is the cornerstone for the development of the next generation of miniaturized electronic devices. To be able to integrate these electrochemical devices into textiles for example, these systems must be flexible [1]. The development of solid state devices with the use of polymer electrolyte can meet this target. However, these systems suffer from low power density due to the low ionic conductivity of polymer electrolyte and the resistive solid/solid interface between electrodes and polymer. Polysiloxanes due to their low glass transition temperature allow to develop flexible systems operating over a wide temperature range and whose derived ionic polymer conductivities are acceptable [2].

In our study, a bi-functionalization is performed on polysiloxane with trimethylammonium and methyldiallylammonium moieties. The later ones enables the crosslinking of the polymer either by UV or thermal crosslinking in order to develop solid state electrolyte. To prepare the solid state device, the electrodes are wetted with the polymer electrolyte. The crosslinking is done by heating the sandwiched device at 80 °C for 48 hours. The compatibility of the polymer electrolyte with silicon nanowire electrodes has been shown by SEM image (fig. 1). Very good cycling stability for a cell potential of 3 V was observed with galvanostatic cycling of the device (fig. 2).



References :

Figure 1 : SEM image of the slice of the device with polymer electrolyte between the symmetric silicium nanowires electrodes coated with alumina.

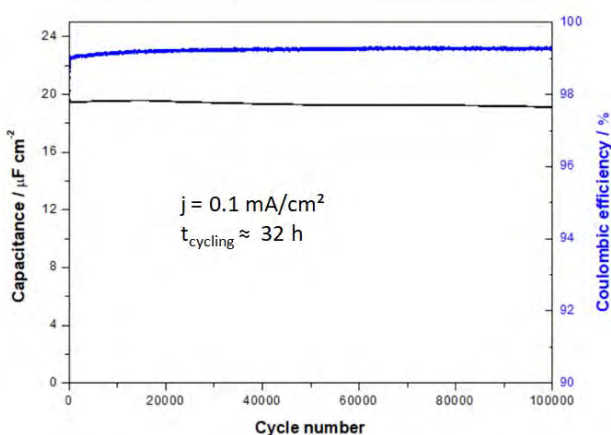


Figure 2 : Capacitance stability and coulombic efficiency over 100 000 galvanostatic cycles with a current density of 0.1 mA/cm²

[1] V. Bocharova; J. Phys. Chem. B; **2017**; 121, 11511-11519

[2] X. Peng; Nat. Commun.; **2016**; 7; 11782

[3] Z. Li; Macromol. Rapid Commun.; **2019**; 1800776

Novel 3D Microsupercapacitor Design for Electrochemical Energy Micro Storage

Bounor Botayna^{(a)}, Seenath Jensheer Shamsudeen^(a), Bourrier David^(a), Pech David^{(a)*}*

^(a) LAAS, Université de Toulouse, CNRS, 7 Avenue du Colonel Roche 31031 Toulouse, France

[*botayna.bounor@laas.fr](mailto:botayna.bounor@laas.fr), dpech@laas.fr

Microsupercapacitors ^[1,2] (MSCs) are considered as promising on-chip energy storage units owing to their high-power density and long-life span. Unfortunately, the low energy density and low technological readiness level of MSCs still remain challenging for their practical application. To develop high-performance MSC, it's imperative to have a rational choice of the electrode materials and proper designing of the device components. One promising approach to achieve MSCs with high areal energy density is by enhancing the surface area of the electrode material using high aspect ratio micro/nanostructured scaffolds. In this study, we developed highly porous metallic current collector substrates using dynamic hydrogen bubble templating (DHBT)-assisted electrodeposition process ^[3]. The developed 3D metal current collectors of Au, Pt or Cu exhibited highly porous interconnected morphology with dendritic nanowalls for the active material (hydrous ruthenium dioxide) loading ^[4,5]. To realize practical on chip integration-based application of MSCs, interdigitated and stacked configurations were developed with areal energy densities exceeding 330 mJ cm⁻² and 250 mJ cm⁻² in aqueous (0.5 M H₂SO₄) and solid-state electrolytes (PVA- H₂SO₄-SiWA), respectively.

Though interdigitated electrode pattern is very appealing for practical on-chip applications owing to reduced electrode interspace, it comes at the expense of low active material loading. On the other hand, stacked configuration can offer higher mass loading and higher areal energy performance, the power delivery is limited due to longer ion diffusion path. To address this challenge, we present novel designing of 3D MSCs combining the advantages of stacked and interdigitated configuration. This enabled a large 3D active surface area while ensuring low spacing between the electrodes.

References

- [1] P. Huang, et al., *Science*. 351, 691–695 (2016).
- [2] N.A. Kyeremateng, et al., *Nat. Nanotechnol.* 12, 7 (2017).
- [3] B. J. Plowman, et al., *Chem. Commun.* 46, 9182 (2010).
- [4] A. Ferris, et al., *Small*. 15, 1901224 (2019).
- [5] L. B. Karroubi, et al., *Energy Storage Materials*. 42, 134-140 (2022).

New Flexible and Ultra-Stable Microsupercapacitors Based on Alumina Protected Silicon Nanowires for Nanocomposite Electrodes

Marc Dietrich^{1,2}, Anthony Valero^{1,2}, Gunash Mammadova², Mathieu Deschanel³, Nicolas Pauc¹, Pascal Gentile¹, Saïd Sadki².

1 : Univ, Grenoble-Alpes, CEA, Grenoble INP, IRIG, 38054 Grenoble

2 : Univ, Grenoble-Alpes, UMR, CNRS, IRIG-SyMMES, 38054 Grenoble

3 : Université Grenoble Alpes, CNRS, Grenoble-INP, LEPMI, Grenoble 38000

Abstract

Dielectric materials are well-known for micro and nanoelectronics where their insulation and polarizability are critical properties. However, in the energy storage field, high-k dielectric layers in contact with an active material tends to be considered only as an insulating passivation layer. In microelectronics, this conception has been modified with the study of dielectrics at nanoscale level revealing interesting properties scarcely known by other fields [1]. We propose to reconsider the vision of high-k dielectric materials for energy at nanoscale for a micro-supercapacitor electrode application.

Based on microelectronic deposition techniques, a nanometric-scale layer of dielectric is deposited by Atomic Layer Deposition (ALD). Allowing us to create a nanometric, pinhole-free alumina (Al_2O_3) layer on complex architectures as Silicon nanowires (SiNW) grown by CVD [2]. Microelectronics measurements on a single SiNW is shown to display thickness dependent tunneling electrical conduction. This result brings a silicon based micro-supercapacitor (μSC) protected by a 3 nm alumina layer exhibits Electrical Double Layer Capacitance (EDLC) by means of tunneling current. This result in aqueous electrolyte is an unprecedented for this material, allowing an outstanding lifetime capacity and retaining almost 99% of its initial capacitance after 2 million cycles. [3].

This new approach of energy storage materials open the field of new possibilities and compatibility with aqueous media. It has been shown in this work that, the addition of a conductive polymer PEDOT-PSS is forming an homogeneous nano-composite that benefits from the properties of the protected SiNWs, enhancing it's stability during the cycling, reaching up to 500.000 cycles in aqueous media, while maintaing remarquable electrochemical performances [4], pushing forward the deposition of new conductive polymers to better understand this stability phenomenon.

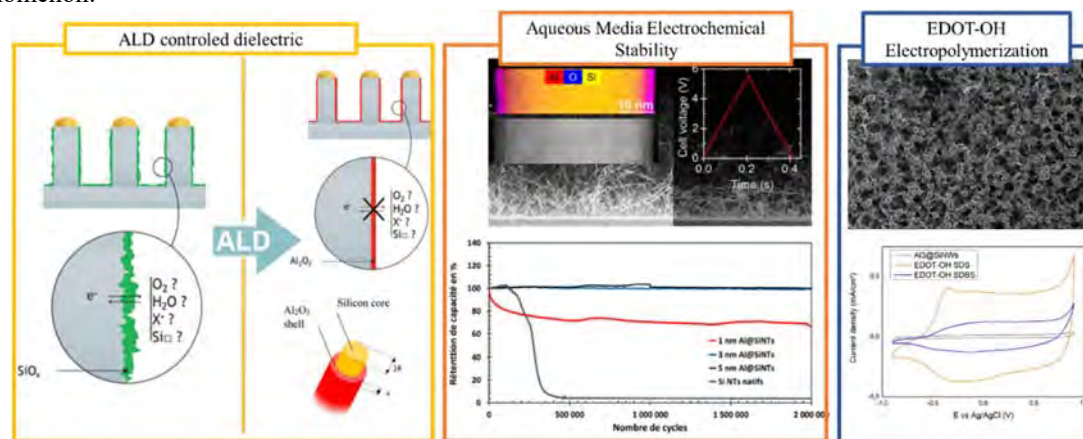


Figure 1 : Alumina protection with ALD treatment to cover homogeneously the surface and being able to cycle under in aqueous electrolyte for 2.10^6 cycles with over 99% capacity retention. This new protective shell allows depositing conductive polymers by EP in aqueous media, enhancing the energy density of the nanocomposite.

References

- [1] A. S. Asundi, et al. Opportunities for Atomic Layer Deposition in Emerging Energy Technologies, *ACS Energy Letters*. Mater. 4 (2019), 908-925
- [2] D. Gaboriau, et al. Atomic Layer Deposition Alumina-Passivated Silicon Nanowires: Probing the Transition from Electrochemical Double-Layer Capacitor to Electrolytic Capacitor, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 9 (2017), 13761-13769
- [3] A. Valero, et al. Redefining high-k dielectric materials vision at nanoscale for energy storage: A new electrochemically active protection barrier, *Electrochimica Acta*. 389 (2021) 138727
- [4] A. Valero, et al. One Step Deposition of PEDOT-PSS on ALD Protected Silicon Nanowires: Toward Ultrarobust Aqueous Microsupercapacitors. *ACS Appl. Energy Mater.* 2 (2019), 1, 436-447

Multi-scale models for a better understanding and performance prediction of carbon-carbon supercapacitors

Anouar Belhboub^(a,b), El Hassane Lahrar^(a,c), Anagha Sasikumar^(a,c), Patrice Simon^(a,c), Céline Merlet^{(a,c)*}

^(a) CIRIMAT, Université de Toulouse, CNRS, Université Toulouse 3 – Paul Sabatier, 118 Route de Narbonne, 31062 Toulouse cedex 9 – France

^(b) École Centrale Casablanca, Ville verte, Bouskoura, 27182, Casablanca, Morocco

^(c) Réseau sur le Stockage Electrochimique de l'Energie (RS2E), Fédération de Recherche CNRS 3459, HUB de l'Energie, Rue Baudelocque, 80039 Amiens, France

*celine.merlet@univ-tlse3.fr

Progress in the development of novel energy storage systems is hampered by our lack of understanding of the microscopic mechanisms that determine their performance. The key issue is that phenomena on the atomistic scale have consequences on macroscopic length and timescales. In particular, the effects of ionic confinement and diffusion are crucial for device performance, yet experiments that probe properties related to local structure and diffusion are challenging and difficult to interpret without a parallel modelling approach. In this talk, I will focus on carbon-carbon supercapacitors in which the energy is stored by ion adsorption at the electrode surface. In order to understand fundamentally the macroscopic properties of such systems, it is essential to characterise finely the porous materials used and the structural and dynamic properties of the fluid adsorbed. But, in order to screen materials for energy storage applications, it is necessary to develop computationally efficient methods. Here, I will present insights from different approaches. I will first describe molecular dynamics simulations which provide a microscopic understanding of the charging mechanisms in supercapacitors. I will then show the promising results we obtain with a mesoscopic model we develop, 10,000 times faster than molecular dynamics simulations, for the prediction of electrochemical performance in these systems.

References

- [1] E. H. Lahrar, P. Simon, C. Merlet. « Carbon–carbon supercapacitors: Beyond the average pore size or how electrolyte confinement and inaccessible pores affect the capacitance », *J. Chem. Phys.*, 155 (2021) 184703
- [2] A. Belhboub, E. H. Lahrar, P. Simon, C. Merlet. « On the development of an original mesoscopic model to predict the capacitive properties of carbon-carbon supercapacitors », *Electrochim. Acta*, 327 (2019) 135022
- [3] A. Sasikumar, A. Belhboub, C. Bacon, A. C. Forse, J. M. Griffin, C. P. Grey, P. Simon. « Mesoscopic simulations of the *in situ* NMR spectra of porous carbon based supercapacitors: electronic structure and adsorbent reorganisation effects, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 23 (2021) 15925

Elaboration des électrodes composites performantes à base de « graphène-polydopamine » pour les micro-supercondensateurs

Adnane Bouzina, Hubert Perrot, Ozlem Sel, and Catherine Debiemme-Chouvy*

Sorbonne Université, CNRS, Laboratoire Interfaces et Systèmes Electrochimiques, LISE, F-75005 Paris, France.

*adnane.bouzina@sorbonne-universite.fr

En raison de ses propriétés uniques : une grande surface spécifique ($2600 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), une capacitance théorique élevée ($550 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$) et une conductivité élevée, le graphène est considéré comme l'un des matériaux d'électrode les plus prometteurs pour les supercondensateurs à double couche électrochimique (EDLC) [1].

Parmi les différentes approches de synthèse du graphène, la voie la plus favorable est la réduction de l'oxyde de graphène, et plus particulièrement la réduction électrochimique du GO qui est considérée comme une méthode facile, rapide, économique et environnementale avec une possibilité de production à grande échelle [2,3]. Cependant, l'oxyde de graphène réduit (rGO) souffre d'une petite surface spécifique due au ré-empilement (p-stacking) des feuillets de graphène [4]. Il est donc nécessaire de développer une méthode efficace et réalisable pour réduire le ré-empilement des feuillets de graphène afin d'obtenir des électrodes avec des surfaces spécifiques élevées (capacitances spécifiques élevées) et une bonne stabilité.

Nous présentons ici des composites graphène-polydopamine (PDA), destinés pour les micro-supercondensateurs de type EDLC. Ces composites ont été préparés par une approche électrochimique facile et écologique [5]. Nous avons résolu ce problème de ré-empilement de rGO en utilisant le PDA comme un "espaceur" entre les feuilles de graphène. L'impact de la PDA sur les propriétés interfaciales et les performances en cyclage a été également étudié. L'électrode ERGO-PDA optimisée présente un excellent comportement capacitif avec une excellente stabilité en cycle. De plus, les analyses EQCM ont montré une compensation de charge cationique dominante et une amélioration de transfert de charges à l'interface électrode/électrolyte en présence de la PDA. De plus, une réponse de masse totalement réversible pendant le balayage cathodique et anodique a été observée en absence d'hystérésis pour l'électrode ERGO-PDA ce qui indique que les processus d'électroadsorption/désorption des espèces actives, se produisent à des vitesses très similaires.

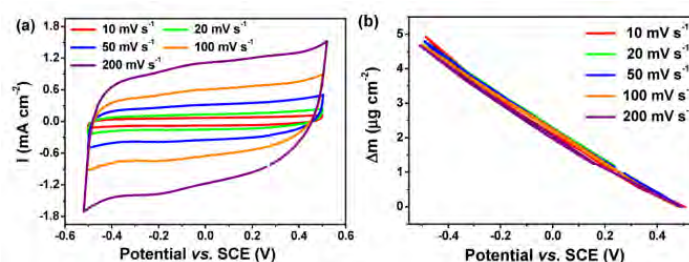


Figure 1. (a) CV et (b) variation de la masse d'ERGO-PDA en fonction du potentiel dans le Na_2SO_4 (0.5M).

1. Tan, Y. B.; Lee, J.-M., Graphene for supercapacitor applications. *Journal of Materials Chemistry A* 2013, 1 (47), 14814-14843.
2. Gao, W.; Debiemme-Chouvy, C.; Lahcini, M.; Perrot, H.; Sel, O., Tuning Charge Storage Properties of Supercapacitive Electrodes Evidenced by In Situ Gravimetric and Viscoelastic Explorations. *Analytical Chemistry* 2019, 91 (4), 2885-2893.
3. Guo, H.-L.; Wang, X.-F.; Qian, Q.-Y.; Wang, F.-B.; Xia, X.-H., A Green Approach to the Synthesis of Graphene Nanosheets. *ACS Nano* 2009, 3 (9), 2653-2659.
4. Banda, H.; Périé, S.; Daffos, B.; Taberna, P.-L.; Dubois, L.; Crosnier, O.; Simon, P.; Lee, D.; De Paëpe, G.; Duclairoir, F., Sparsely Pillared Graphene Materials for High-Performance Supercapacitors: Improving Ion Transport and Storage Capacity. *ACS Nano* 2019, 13 (2), 1443-1453.
5. Bouzina, A.; Perrot, H.; Sel, O.; Debiemme-Chouvy, C., Preventing Graphene from Restacking via Bioinspired Chemical Inserts: Toward a Superior 2D Micro-supercapacitor Electrode. *ACS Applied Nano Materials* 2021, 4 (5), 4964-4973.

Photoelectrochemical cell Based on Group III-V Nanowires Electrodes for H₂ Production

*FADEL Mariam^a, DURSAP Thomas^b, REGRENER Philippe^b, KOEPF Matthieu^a,
PENUELAS José^b and ARTERO Vincent^a*

^aLaboratoire de Chimie et Biologie des Métaux, Univ. Grenoble Alpes - CNRS - CEA, IRIG,
38000 Grenoble, France

^bUniv Lyon, CNRS, INSA Lyon, ECL, UCBL, CPE Lyon, INL, UMR 5270, 69130 Ecully,
France

*Mariam.fadel@cea.fr / Mariamfadel.mf@gmail.com

Photoelectrochemical cells (PEC) use solar energy and convert it directly into chemical energy, such as hydrogen from water reduction. While PEC demonstrators have already been described,¹ considerable efforts still need to be dedicated to development of stable and efficient photoelectrodes. Recently the introduction of highly structured semiconductors, such as nanowire arrays (NW), has been proposed for the design of improved devices.² To ensure the stability of the NWs in contact with the electrolyte, a protection layer of TiO₂ is often needed (Figure 1-A). In this study, we will discuss the great potential of III-V NW (GaAs) based photoelectrodes over the flat ones for proton (H⁺) reduction (Figure 1-B). In order to enhance the activity of the system, we integrated an abundant metal-oxide catalyst (CoO_x)³ by photoassisted electrodeposition on the NW arrays at 0V vs RHE. The performances of the different photocathodes were investigated in oxygen free 0.1 M phosphate buffer solution at pH 7, under 1 sun irradiation (100 mW/cm², AM1.5). We reached a 100% faradaic efficiency after the deposition of the metal oxide catalyst on the NWs. With the final goal of building standalone PEC device, we have been investigating the use of n-doped GaP NW based electrode, to design an efficient photoanode for water oxidation.

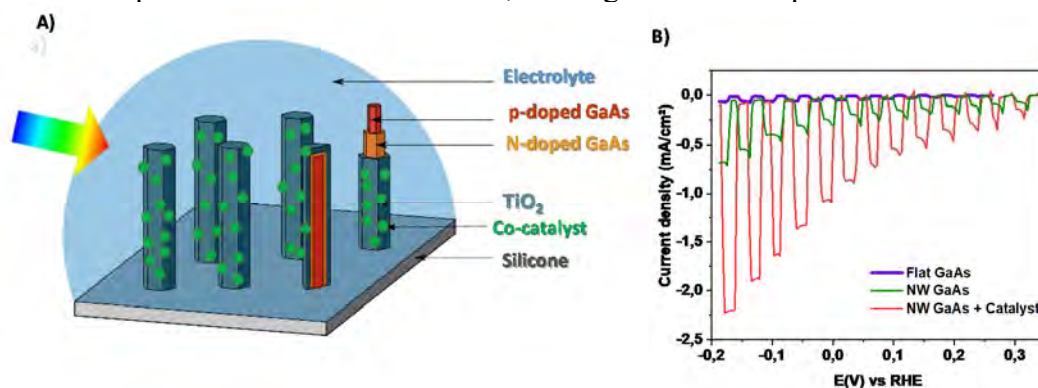


Figure 1: A) Schematic presentation of the nanowires based photocathode B) Comparison of the photo-electrochemical response between 2D layer (Flat) GaAs (in purple), NWs GaAs (in green) and NWs GaAs-catalyst (in red) in 0.1 M oxygen free potassium phosphate buffer solution (pH 7), as observed using linear sweep voltammetry (10 mV/s) under chopped light irradiation.

The authors acknowledge the French Agence Nationale de la Recherche (ANR) for funding (project BEEP ANR-18-CE05-0017-01).

References

- [1] J. Ager, M. R. W; Shaner, K. A. Walczak, I. D.; Ardo, S. Sharp,, *Energy Environ, Sci.*, 8, 2811–2824, (2015).
- [2] J. Deng, Y. S, D. Liu, P. Yang, B. Liu, C. Liu, *Chem. Rev.*, 119, 9221–9259, (2019).
- [3] S. Cobo, J. Heidkamp, P.A. Jacques, *et al*, *Nature Mater* 11, 802–807 (2012).

Electrochemical growth and dissolution of nanomaterials studied by high-throughput local electrochemistry.

J. Ustarroz, M. Bernal, D. Torres, S. Hussain, and L. Bertolucci Coelho

(Université Libre de Bruxelles)

Electrochemical nucleation and growth (EN&G) is key for many (nano)material growth routes and the main factor limiting battery durability. At the same time electrochemical dissolution (ED) is the main cause of material degradation in exposed environments (corrosion) or energy conversion and storage devices. The in-depth experimental assessment of both processes is very challenging. The reasons are the random nature of initiation events (nucleation), the heterogeneity of surfaces and the (very) fast kinetics of these processes across several length scales. For all that, our current understanding of the mechanisms involved is inaccurate and incomplete [1].

In this contribution, we present our recent work in which we combine high-throughput nanoscale resolved electrochemistry by Scanning Electrochemical Cell Microscopy (SECCM), with ex-situ and in-situ high resolution characterization, including electrochemical transmission electron microscopy (EC-TEM), to study the electrochemical nucleation, growth, and dissolution of metal (Cu, Au and Pt) nanoparticles (NPs) [2-4]. The spatially resolved electrochemical characterization by SECCM enables a one-to-one correlation between the electrochemical data and the local surface properties, which can be evaluated by different surface analytical tools.

Moreover, the confinement of the electrochemical cell to the SECCM meniscus enables us to resolve a diversity of events during the dissolution of electrodeposited NPs. EC-TEM experiments advocate that the nature of these events corresponds to the dissolution of individual NPs spanning a wide range of time [2]. The combination of SECCM and EC-TEM opens up new opportunities for the rational design of functional nanostructured materials by electrodeposition, and for the evaluation of their durability under electrochemical polarization. The ability to study these considering the heterogeneous nature of the supports and the differences within nanomaterial ensembles is essential for applications in electrochemical conversion and storage.

References:

- [1] Ustarroz, J. Current Opinion in Electrochemistry. 19 (2020) 144–152.
- [2] Bernal, M. et al. In revision (2022).
- [3] Torres, D. et al. To be submitted (2022)
- [4] Hussain, S. et al. To be submitted (2022).

Determination of the cathode catalyst layer limitations inside the PEM fuel cell

Tom Servais^{(a)}, Nathalie Job^(a)*

^(a) Chemical Engineering department, University of Liège – Allée du Six Aout 11, 4000 Liège

*tom.servais@uliege.be

The proton exchange membrane (PEM) fuel cell is a promising alternative to the current energy converters that work with fossil fuels. Despite valuable advantages, the PEM fuel cell is not yet fully commercialised. The main reason is its high manufacturing cost, due among other factors to the platinum used to catalyse the chemical reactions [1].

To decrease the amount of catalyst inside the device and, therefore, the cost of fabrication, the Pt is dispersed as nanometer-sized particles on a conductive carbon support to form the catalytic layers on each side of the PEM. The catalyst layer provides a high catalyst surface area but its structure is the origin of conductive and diffusive overpotentials [2]. While those sources of energy loss are well known, their importance is not yet quantified or predictable from the electrode structure.

This study aims at investigating the origin of the limitations in performance on the cathode side of the PEM fuel cell using different catalyst layer configurations. To discriminate between ionic and diffusive overpotentials, two cases are of particular interest (Fig. 1). In Fig. 1a, the catalyst is close to the membrane and the distance to be crossed by the protons is small. Oxygen is however forced to diffuse through the whole catalytic layer to reach the active sites. The distribution of catalyst displayed in Fig 1b has the opposite effect on the chemical species. The protons have to cross the whole width of the catalyst layer through the ionomer network. The diffusion process that channels oxygen to the active sites is however reduced to a smaller path. To evidence these issues, catalyst layers were prepared using a well-standardized spray coating technique and characterized on a 5 x 5 cm² fuel cell test bench. The results indicated a strong dependence of the performance with the ionic conductivity since the voltage-current curve drops as the proton pathway gets longer.

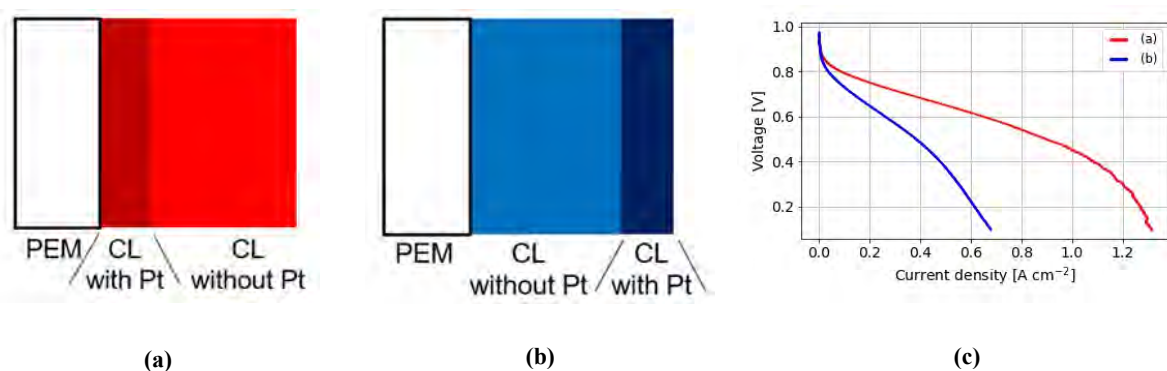


Figure 1 - Cathode catalyst layer (CL) configurations considered (a,b). Polarization curves related to the two configurations (c).

References

[1] D. Papageorgopoulos, "Fuel cells R&D overview, DOE hydrogen and fuel cells Program 2018 annual merit review and peer evaluation meeting" https://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/review18/fc01_papageorgopoulos_2018_o.pdf (2018)

[2] Rui Lin, Hong Wang, Yu Zhu, "Optimizing the structural design of cathode catalyst layer for PEM fuel cells for improving mass-specific power density", *Energy*, Volume 221 (2021), Article 119909.

Un nouveau regard sur le mécanisme de stockage de charge dans les batteries aqueuses Zn-MnO₂ à travers la microscopie optique

Godeffroy Louis^{(a)}, Aguilar Ivette^(b,d), Médard Jérôme^(a), Larcher Dominique^(c,d), Tarascon Jean-Marie^(b,d), Kanoufi Frédéric^(a)*

^(a) Université Paris Cité, ITODYS, CNRS, 75006 Paris, France

^(b) Collège de France, Chaire de Chimie du Solide et de l'Energie, 75005 Paris, France

^(c) Université Picardie Jules Verne, LRCS, 80000 Amiens, France

^(d) Réseau sur le Stockage Electrochimique de l'Energie (RS2E), 80000 Amiens, France

*louis.godeffroy@etu.u-paris.fr

Les batteries aqueuses Zn-MnO₂ pourraient représenter une alternative prometteuse aux batteries Li-ion, en particulier pour le stockage à grande échelle. Ce dernier constitue un verrou technologique majeur pour l'augmentation de la part des énergies renouvelables intermittentes telles que le solaire et l'éolien dans le mix énergétique. Bien qu'elle présente une plus faible densité énergétique que la technologie Li-ion, la technologie Zn-MnO₂ est beaucoup moins coûteuse. Le Zn et le Mn sont en effet beaucoup plus abondants dans la croûte terrestre que le Li et le Co par exemple. En qualité de technologie aqueuse, elle est également plus sûre car non-inflammable. Elle n'a cependant pas connu un déploiement massif à cause de la complexité du mécanisme qui régit le stockage de charge.¹ Malgré les centaines d'études publiées chaque année à ce sujet, celui-ci reste encore très controversé. En particulier, les étapes de charge et de décharge sont caractérisées par deux plateaux (Figure 1) dont l'origine physico-chimique est toujours contestée. Cette absence de consensus autour du mécanisme provient certainement des techniques de caractérisation utilisées, qui ne peuvent souvent pas, à elles-seules, avoir une vision globale du système. La diffraction des rayons X, qui a été très largement employée, n'est par exemple pas sensible aux composés amorphes qui seraient susceptibles d'intervenir dans le mécanisme.

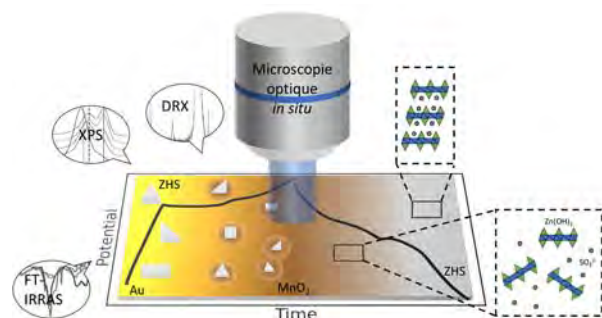
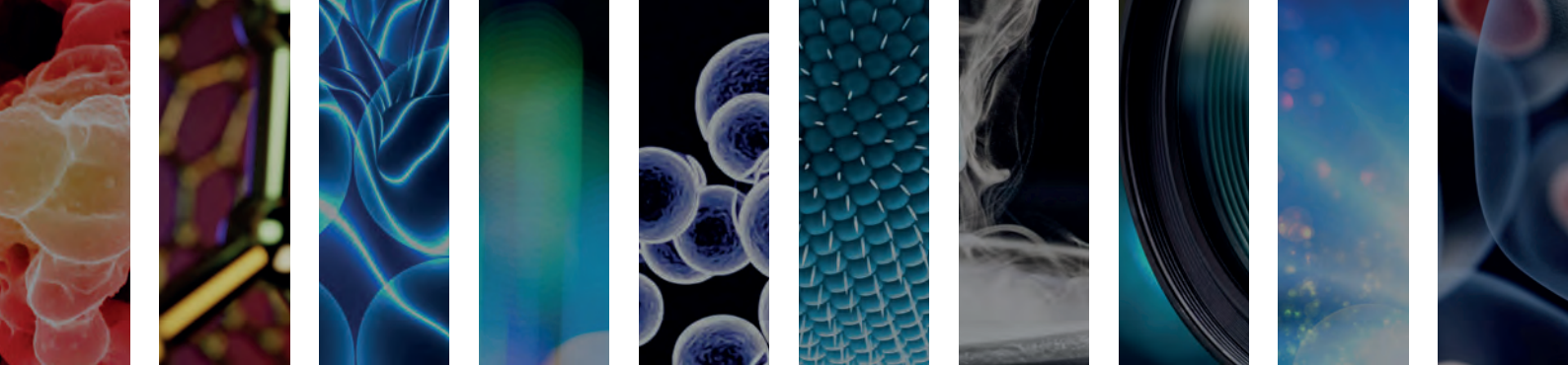


Figure 1. Représentation schématique du mécanisme sondé par réflectométrie optique *operando* durant un cycle de charge-décharge galvanostatique ainsi que par d'autres techniques *ex situ*. Adapté de ².

Notre objectif est donc d'apporter un nouveau regard sur ce système à travers une technique de microscopie optique permettant d'imager *operando* la réflectivité d'interfaces.² Nous avons ainsi pu mettre en évidence et quantifier la précipitation d'une forme amorphe d'hydroxy-sulfate de zinc (ZHS) durant le premier plateau en décharge, sa cristallisation pouvant ensuite être à l'origine du second plateau. Il est enfin possible d'imager l'étape de charge au voisinage de particules de ZHS et de montrer que leur dissolution locale permet d'accéder à deux régimes d'électrodéposition de MnO₂ qui, cette fois, pourraient être à l'origine des deux plateaux en charge.

Références

- [1] L. Liu, Y.-C. Wu, L. Huang, K. Liu, B. Duployer, P. Rozier, P.-L. Taberna, P. Simon. *Adv. Energy Mater.*, 11 (2021) 20101287.
- [2] L. Godeffroy, I. Aguilar, J. Médard, D. Larcher, J.-M. Tarascon, F. Kanoufi *Adv. Energy Mater.* (2022), en révision.



Depuis plus de 50 ans, Quantum Design Europe est l'un des principaux distributeurs de systèmes et de composants de haute technologie. Notre société est reconnue pour sa très grande sélection d'équipements scientifiques de pointe, provenant de fournisseurs établis, mais aussi de jeunes entreprises innovantes.

Depuis nos débuts en 1970 en tant que représentant de Oriol Instruments, un fabricant américain de composants et de systèmes pour les laboratoires optiques, nous avons beaucoup évolué. Quantum Design Europe compte aujourd'hui 120 employés répartis dans 20 pays européens et nous sommes fiers, au sein du groupe Quantum Design, de faire partie d'un des plus grands réseaux mondiaux de distribution d'instruments de haute technologie, doté de filiales dans le monde entier.

Parmi la variété de systèmes que nous offrons, nous souhaitons vous présenter les systèmes destinés aux milieux électrochimiques. Ces solutions, telles que les potentiostats, les QCMs ou encore les Tensiomètres sont parfaites pour la caractérisation électrochimique, mais elles peuvent aussi être utilisées pour l'analyse des matériaux, des batteries ou des surfaces et revêtements.



Quantum Design
1 avenue de l'Atlantique
Bâtiment Mac Kinley
91940 Les Ulis - France

Tél. : +33 1 69 19 49 49
france@qd-europe.com
www.qd-europe.com



Modelling of a hybrid bioelectrocatalytic flow reactor combining NADH cofactor regeneration by immobilized rhodium mediator for pyruvate bioconversion

El Housseini Wassim^{1,3}, Etienne Mathieu¹, Lojou Elisabeth², Walcarius Alain¹, Lapicque Francois³

¹ Université de Lorraine, CNRS, LCPME, 54000 Nancy, France

² CNRS and Université Aix Marseille, BIP, UMR 7281, 31 Chemin Joseph Aiguier, CS 70071, 13402 Marseille Cedex 09, France

³ Université de Lorraine, CNRS, LCPME, 54000 Nancy, France

wassim.el-housseini@univ-lorraine.fr

NAD⁺/NADH cofactor together with its phosphorylated derivative (NADP⁺/NADPH) are electron mediators in many enzymatic catalysed oxidations and reductions. For instance, pyruvate can be reduced by NADH upon lactate dehydrogenase (LDH) catalysis, to yield lactate and NAD⁺ species. Because of its high cost, NADH has to be regenerated. Different processes, amongst them, electrochemical ones, in competition with enzymatic ones, allowed high turnover number without the use of sacrificial electron donors. Since NAD⁺ cannot be directly reduced to NADH at an electrode surface, indirect reduction with a mediator e.g. coordination metal complexes or enzymes, is carried out. This technique was shown efficient with Rh bi-pyridyl complexes either in the electrolytic solution or immobilized on a carbon support in a hybrid flow reactor [1, 2]. The overall mediated reduction of pyruvate actually consists of various steps: (i) electrochemical reduction of Rh(III) complex to Rh(I), (ii) chemical (redox) reaction between NAD⁺ and Rh(I) to form NADH and Rh(III), (iii) enzymatic reduction of pyruvate to lactate, releasing NAD⁺, in addition to the various mass transfer processes to / from the electrode and the enzyme surface. High yields in current and matter were obtained by low amounts of immobilized rhodium with cofactor concentrations as low as 10 μ M for conversion of 25 mM pyruvate media with total turnover of the cofactor higher than 2500 [2]. For the design or the improvement of such processes, thorough investigation of its various steps is required, before a simulation tool was developed for (i) quantitative characterization of the various steps, (ii) adjustment of parameter values through fitting experimental data to the model prediction, (iii) identification of the rate-controlling step(s) in the overall process. We exploited data from cyclic voltammetry of Rh(I) formation, enzyme-free NADH production in the cell, electroless enzymatic pyruvate reduction by NADH, then finally long-term pyruvate reduction test with low NADH amounts. As described in the paper, the following facts were evidenced:

- Because of the Michaelis-Menten-like law for NADH regeneration with a K_m value near 9 μ M [3], the rate constant for this reaction is far larger for NADH in the order of 10 μ M than when the concentration is in the mM order. NADH regeneration thus appears as a fast reaction even at the μ M range.
- The max. enzymatic reaction rate, v_{max} , was shown to be in the order of 10^{-8} mol/s.mg LDH.
- Simulation of the overall process revealed that the pyruvate reduction rate is mainly governed by the enzymatic activity of LDH immobilized on CP-MWCNT electrode (area of 16 cm²). Enhancing the enzymatic activity upon more efficient enzyme immobilization would allow further improvements in the process performance.

[1] W. El Housseini et al., *Electrochem. Sci. Adv.* (2021) e2100012.

[2] W. El Housseini et al., submitted to *ChemElectroChem*.

[3] H.C. Lo, O. Buriez, J.B. Kerr, R. Fish, *Angew. Chem. Int. Ed.* (1999) 38(10) 1429-1432.

Functionalization of β -cyclodextrin decorated glyconanoparticles for enzymatic electrocatalysis and biosensing

Monica Brachi^{(a)}, Paulo Henrique M. Buzzetti^(a), Marie Carrière^(a,b), Karine Gorgy^(a), Redouane Borsali^(b), Serge Cosnier^(a).*

^(a) Univ. Grenoble Alpes, CNRS, DCM, F-38000 Grenoble, France.

^(b) Univ. Grenoble Alpes, CNRS, CERMAV, F-38000 Grenoble, France.

*monica.brachi@univ-grenoble-alpes.fr

Stable and spherical glyconanoparticles (GNPs) composed by a core of hydrophobic polystyrene chains and a hydrophilic shell of β -cyclodextrins have been obtained by self-assembly of an amphiphilic β -cyclodextrin-polystyrene copolymer. Cyclodextrin has an hydrophobic cavity that is able to form inclusion complexes with a large number of poorly water-soluble compounds allowing the post-functionalization of the GNPs via host-guest interactions. The functionalization of β -cyclodextrin-coated GNPs with redox mediators and fluorescent compounds such as bis-pyrene-2,2'-azino-bis(3-ethylbenzothiazoline-6-sulfonic acid) (bis-pyrene-ABTS) [1] and 2,5,8-tris((adamantan-1-yl)-methoxy)-heptazine (HTZ-Ad) [2] has been already described. Some of these functionalized GNPs have been successfully employed for the electrical wiring of enzymes for enzymatic biofuel cells applications [1]. The affinity interaction between β -cyclodextrin and adamantane can be exploited for anchoring the GNPs onto electrochemically generated poly(pyrrole-adamantane) films in a spatial controlled way [2]. Furthermore, GNPs have been used as nanostructured biomaterials for the specific immobilization of an adamantane-tagged glucose oxidase to develop an amperometric glucose biosensor [3]. This versatile approach will be extended in the near future for the immobilization of other biological macromolecules modified by adamantane or biotin groups, such as antibodies or aptamers as markers for immunosensors or aptasensors.

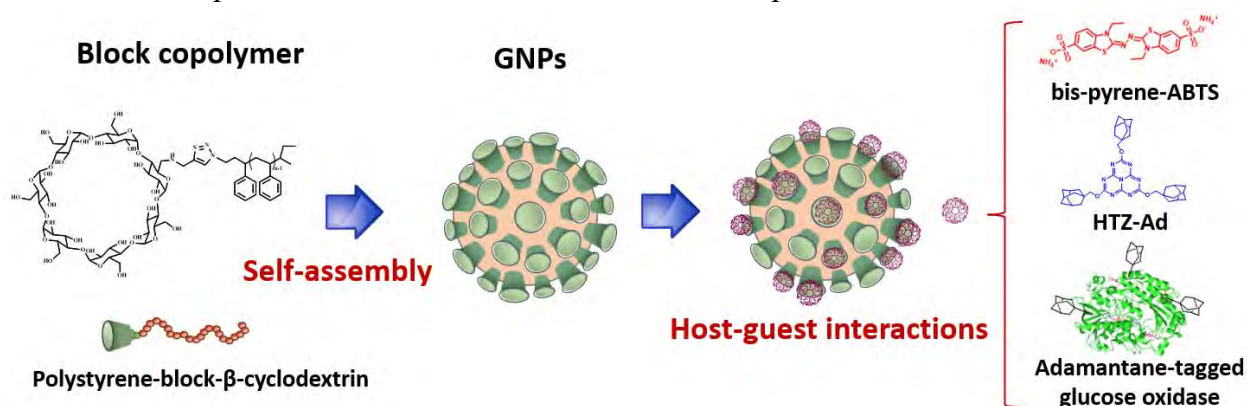


Figure 1: Formation of GNPs with a β -cyclodextrin shell by self-assembly of a polystyrene-block- β -cyclodextrin copolymer and post-functionalization of the GNPs via host-guest interactions between β -cyclodextrin and a variety of molecules.

References

- [1] A. J. Gross, X. Chen, F. Giroud, C. Travelet, R. Borsali, S. Cosnier. JACS. 139 (2017) 16076-16079.
- [2] M. Brachi, P. H. M. Buzzetti, K. Gorgy, D. Shan, P. Audebert, A. le Goff, R. Borsali and S. Cosnier. ACS Macro Lett. 11 (2022) 135–139.
- [3] P. H. M. Buzzetti, M. Carrière, M. Brachi, K. Gorgy, M. Mumtaz, R. Borsali, S. Cosnier. Small. 18 (2022) 2105880.

In-vivo detection of neurotransmitters with nanoelectrodes: How much one may rely on calibrations in bulk solutions?

*Pireddu Giovanni^(a), Dannaoui Reina^(a), Yang Xiao-Ke^(b), Zhang Fu-Li^(b),
Liu Yan-Ling^(b), Svir Irina^(a), Oleinick Alexander^{(a)*}, Huang Wei-Hua^(b),
Amatore Christian^(a,c)*

^(a) PASTEUR, Département de chimie, École Normale Supérieure, PSL University, Sorbonne Université, CNRS – 24 rue Lhomond, 75005 Paris, France

^(b) Key Laboratory of Analytical Chemistry for Biology and Medicine, College of Chemistry and Molecular Sciences, Wuhan University, Wuhan 430072, People's Republic of China

^(c) State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, People's Republic of China

...

*oleksandr.oliynyk@ens.fr

Micro- and nanoelectrodes are routinely used as sensors for in vivo measurements of transient releasing events of biologically active molecules such as neurotransmitter, hormones, reactive oxygen/nitrogen species, disease biomarkers etc. [1, 2]. In order to make these detections quantitative one generally relies on calibration curves measured in bulk solutions of the molecule of interest.

In this work we will show that this widely accepted practice could be misleading when release involve transient concentration pulses. The main reason for that surprising statement is that mass transport and kinetic conditions are not equivalent during calibration with semi-infinite diffusion conditions prevailing in bulk solutions and when the release of a transient point-like source is involved. In addition, the electrochemical response is commanded by the surface concentration of the redox species (that may significantly differ from its bulk value), which in some cases may spoil any straightforward interpretation based on bulk calibration curves. The above effects are even more emphasized when the nanosensor performance involves mediated electrochemistry (e.g. modified electrodes, indirect detection) or when inhibitory processes take place.

In this presentation we will exemplify this concept on the important practical case of glutamate (the most abundant neurotransmitter in mammals nervous system) detection with enzymatic electrode at the functional neuronal varicosity [3]. Since glutamate is an electrochemically inactive molecule under the in-vivo conditions of interest one has to rely on indirect detection principle. We relied on the monitoring of hydrogen peroxide, one of the products of glutamate conversion by glutamate oxidase. The latter was immobilized on Pt particles which in turn were deposited at the C@SiC nanoelectrode. Although the mechanism of glutamate oxidase action is not yet fully characterized but it has been shown to involve a complex kinetics with a bisubstrate / biproduct cascade [4]. This biochemical mechanism was consequently incorporated into the model. Results of the simulations juxtaposed with the experimental results under both calibration conditions and in vivo measurements will be presented, and the potential caveats in using the calibration curve for quantification of the transient release measurements will be discussed.

References

- [1] Y.-T. Li, et al. Angew. Chem. Int. Ed. 54 (2015) 9313–9318.
- [2] K. Hu, et al. Cur. Op. Electrochem. 22 (2020) 44–50.
- [3] X. Yang, et al. Angew. Chem. Int. Ed. 60 (2021) 15803–15808.
- [4] C.P. McMahon, et al. Analyst 131 (2006) 68–72.

Analyses Electrochimiques in situ d'Espèces Réactives Produites en Solution par les Plasmas Froids

Girard-Sahun Fanny,^{a,b} Badets Vasilica,^a Lefrançois Pauline,^a
Clément Franck,^b Arbault Stéphane ^{(a)*}

^(a) Univ. BORDEAUX, CNRS, Bordeaux INP, ISM UMR 5255 et CBMN UMR5248, Pessac, France

^(b) UPPA, IPREM, CNRS UMR 5254, Pau, 64000, France

*stephane.arbault@u-bordeaux.fr

Les plasmas froids sont des gaz très faiblement ionisés, souvent obtenus par application de décharges électriques dans des environnements gazeux (gaz purs ou mélanges de N₂, O₂, Ar, He, méthane etc.). Ils sont constitués de mélanges complexes d'espèces neutres, d'électrons, d'ions, d'espèces excitées (états radiatifs et métastables, radicaux...) et de photons émis (UV, Vis, IR). Lorsqu'ils sont générés dans des mélanges oxygène-azote (air), de multiples espèces réactives d'oxygène et d'azote (ROS, RNS) sont présentes dans la phase gaz. Du fait de leur réactivité et de leur production à Pression et T° ambiante, les plasmas froids suscitent un intérêt exponentiel pour des applications biomédicales. Ils sont utilisés pour exposer des fluides physiologiques, des cellules ou des tissus,[1] afin d'induire des effets bactéricides, fongicides, de stress oxydant ou bien de signalisation et activation redox (expression génétique, facteurs protéiques, etc.). Cependant, la nature des espèces ROS-RNS impliquées dans la bio-activation ou les effets biocides reste souvent non résolue, ce qui ne permet pas d'expliquer et de parfaitement contrôler les effets recherchés.

Dans ce but, nous développons des méthodologies d'analyse *in situ*, en phase gazeuse (spectroscopie d'émission)[2] et en phase liquide (spectroscopie UV-Vis, électrochimie)[3] soumises à des plasmas atmosphériques froids (He pur soumis à des décharges pulsées nanosecondes de 7.5 kV/cm). Les capteurs électrochimiques sont parfaitement indiqués pour déchiffrer la nature des espèces redox produites en solution.[4] Ainsi, nous avons développés des milli-cellules électrochimiques blindées,[5] dans lesquelles des ultramicroélectrodes sensibles aux ROS-RNS (surfaces nanoporeuses de noir de platine) sont insérées avec leurs contre-électrodes et électrodes de référence. Elles peuvent être positionnées en solution à quelques mm du plasma en interaction avec le liquide physiologique, sans perturbation des courants faradiques détectés (sensibilité : ~ 0,2 nA). Des analyses par voltamétrie cyclique et ampérométrie dans des tampons phosphates ont permis de suivre les cinétiques de production d'espèces s'accumulant en solution - H₂O₂, NO₂⁻ - et d'espèces transitoires - O₂^{•-}, ONOO⁻. [6] En particulier, l'anion superoxyde a été caractérisé et quantifié pour divers mélanges gazeux N₂/O₂ environnant le plasma, afin d'optimiser ses conditions d'obtention. En comparaison de méthodes indirectes, a posteriori et non sélectives (fluorescence, RPE), les analyses micro-électrochimiques permettent de dresser un nouveau tableau quant à la chimie en solution induite par les plasmas froids, et ouvrent de nouvelles perspectives pour des analyses *in vivo* (peau, sang, tumeurs, etc.) lors d'applications biomédicales.

References

- [1] Dezest M. et al. Scientific Reports, 7, (2017), 41163.
- [2] Girard F. et al. Physical Chemistry Chemical Physics, 20, (2018), 9198-9210.
- [3] Girard F. et al. RSC Advances, 6 (82), (2016), 78457–78467.
- [4] Badets V. et al. ChemElectroChem, (2016), 3, 2288-2296.
- [5] Girard-Sahun F. et al. Analytical Chemistry, 91 (13), (2019), 8002-8007.
- [6] Girard-Sahun F. et al. Analytical Chemistry, 94 (14), (2022), 5555-5565.

Shadow Electrochemiluminescence for Imaging Cells and Mitochondria

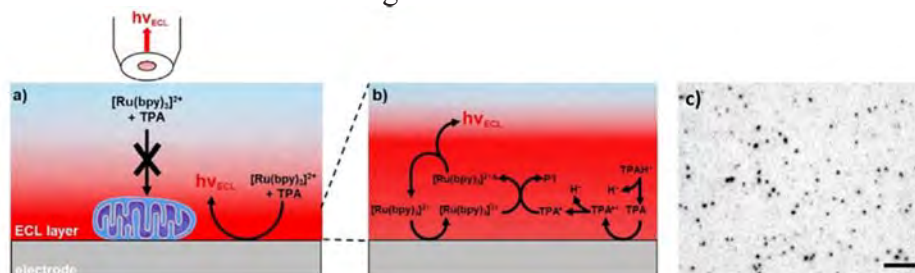
Descamps Julie^{1*}, *Ma Yumeng*¹, *Colin Camille*¹, *Goudeau Bertrand*¹, *Arbault Stéphane*^{1,2}, *Sojic Neso*¹

¹ University of Bordeaux, Bordeaux INP, ISM, UMR CNRS 5255, 33607 Pessac, France

² University of Bordeaux, CNRS, Bordeaux INP, CBMN, UMR 5248, 33607 Pessac, France

*julie.descamps@enscbp.fr

Electrochemiluminescence (ECL) is a light-emitting process generated by an electrochemical reaction at an electrode surface. This process describes an exergonic reaction where a luminophore is promoted to an excited state and relaxes by emitting a photon[1]. The most efficient ECL system involves $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ as a luminophore ($\lambda_{\text{em}} = 620 \text{ nm}$) with a sacrificial co-reactant tri-*n*-propylamine (TPA). ECL emission can be generated by oxidation of both reactants in aqueous solution at physiological pH. These conditions allow the use of ECL for bio-imaging. In general, the biologic objects are labeled with a luminophore[2]. We introduce in this communication a label-free imaging of biological entities by shadow ECL³. For that, the concept is inverted with the luminophore left free in the electrolyte. Since light appears at the vicinity of the electrode in the ECL-emitting layer, the shape of bio-objects deposited or cultivated on the electrode surface is imaged in silhouette.



Scheme 1. a) Side-view scheme of the label-free shadow ECL microscopy (SECL) of single mitochondria based on the spatial confinement of the ECL-emitting layer. b) The ECL mechanism involving the direct oxidation of both $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ and TPA restrains the spatial extension of the light-emitting layer (vide infra). c) Image of single mitochondria deposited on a GC electrode obtained by SECL. [3]

This strategy illustrated on Scheme 1 was first used for mitochondria imaging since these organelles can be deposited on glassy carbon electrodes and imaged in situ. SECL images were compared to photoluminescent (PL) pictures obtained with mitochondrial fluorescent biomarkers: MitoTracker Deep Red and the endogenous intramitochondrial NADH. This principle was secondly used for mammalian cell imaging (CHO-K1) and tested at different luminophore concentrations, until $10 \text{ pM } [\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$, allowing ultrasensitive ECL detections of biological entities.

References

- [1] M.M. Richter, Electrochemiluminescence (ECL), Chem. Rev. 104 (2004) 3003–3036.
- [2] G. Valenti, S. Scarabino, B. Goudeau, A. Lesch, M. Jović, E. Villani, M. Sentic, S. Rapino, S. Arbault, F. Paolucci, N. Sojic, Single Cell Electrochemiluminescence Imaging: From the Proof-of-Concept to Disposable Device-Based Analysis, J. Am. Chem. Soc. 139 (2017) 16830–16837.
- [3] Y. Ma, C. Colin, J. Descamps, S. Arbault, N. Sojic, Shadow Electrochemiluminescence Microscopy of Single Mitochondria, Angew. Chem. Int. Ed. 60 (2021) 18742–18749.

Le potentiel redox global comme biomarqueur du métabolisme cellulaire

Stephan Marion ^{(a), (b)*}, *Montané Rémi* ^(b), *Gros Pierre* ^(a),
Carrière Audrey ^(b), *Dray Cédric* ^(b), *Galinier Anne* ^(b)

^(a) Université de Toulouse, Laboratoire de Génie Chimique, UMR CNRS/UPS/INPT 5503,
Toulouse, France

^(b) Institut RESTORE, INSERM 1301, CNRS 5070, Toulouse, France

*marion.stephan@inserm.fr

Bien que depuis les années 1950, l'espérance de vie mondiale soit en constante progression (73 ans en 2019), les avancées thérapeutiques de ces dernières années, ne s'associent pas à une égale espérance de vie en bonne santé (63 ans en 2017). Le « vieillir en bonne santé » est donc un enjeu de santé publique majeur pour les décennies à venir ¹.

Les mécanismes cellulaires d'oxydo-réduction représentent une piste biochimique déjà bien explorée dans les phénomènes de vieillissement cellulaire. Par ailleurs les principales voies de signalisation de différenciation cellulaire dépendent de phénomènes d'oxydo-réduction. Certains métabolites cellulaires spécifiques, comme le couple ubiquinol/ubiquinone, témoignent des modifications redox des cellules ².

Notre hypothèse est que la mesure du potentiel redox global (E_{Redox}) permette d'évaluer les modifications redox dans l'environnement cellulaire, témoin des contraintes métaboliques exercées sur les cellules ³.

E_{Redox} est mesuré par un système électrochimique à deux électrodes. L'électrode indicatrice est une microélectrode "labmade" fil de 50 μm de diamètre tandis que l'électrode de référence est une microlélectrode Ag/AgCl. Des cellules de différentes lignées sont mises en culture en situation de contrainte pharmacologique sur la chaîne respiratoire mitochondriale pendant 48 heures. Les modifications de l' E_{Redox} obtenues montrent que la mesure globale est bien un marqueur de l'adaptation du métabolisme cellulaire lié à ces contraintes. Ces résultats sont corrélés aux mesures biochimiques complémentaires (activités enzymatiques, activité respiratoire mitochondriale et dosages de couples redox) afin d'obtenir une « cartographie redox » des cellules. Par ailleurs la cinétique d'adaptation du flux métabolique en situation de contraintes sur la chaîne respiratoire mitochondriale doit être évaluée par la mesure continue de E_{Redox} à partir d'un capteur adapté. Le *biofouling* est un facteur limitant cette mesure de E_{Redox} . Des travaux sont donc en cours pour caractériser et limiter ce phénomène.

Références

1. OMS 'Decade of Healthy Ageing'. <https://cdn.who.int>
2. Galinier, A. et al., FEBS Lett. **578**, 53–57 (2004).
3. Halliwell, B., Biomed. J. **37**, 99–105 (2014).

Hybridation directe d'une pile à combustible par des supercondensateurs pour une faible demande en ressources pour le transport urbain et peri-urbain

François Lapicque¹, Caroline Bonnet¹, Stéphane Raël²

¹ Université de Lorraine, CNRS, LRGP, 54000 Nancy, France

² Université de Lorraine, GREEN, 54000 Nancy, France

francois.lapicque@univ-lorraine.fr

Plus de la moitié des trajets en voiture en Europe sont inférieurs à 5 km et sont principalement dans les zones urbaines ou suburbaines. Pour de tels trajets, avec une demande de puissance de l'ordre de 30 kW/tonne, la plupart des véhicules équipés de moteurs ICE ou alimentés par batterie sont nettement surpuissants. Un constat similaire peut être fait pour les véhicules électriques équipés d'une pile à combustible. Par ailleurs, la pile à combustible d'une voiture ne peut pas répondre seule aux changements brusques de la demande de puissance, et ainsi, son hybridation à un système de stockage d'énergie, tels que batteries ou supercondensateurs (SC), peut être préférée. Cette solution permet en outre la récupération partielle de l'énergie de freinage qui rend les sources hybrides très efficaces dans les transports (sub)urbains avec des accélérations, décélérations ou en mode "stop and go". Les batteries ont généralement une capacité élevée mais apportent une puissance modérée, alors que les supercondensateurs permettent une puissance élevée mais sur de courtes durées. Les condensateurs sont à base de carbone avec très peu de métaux précieux/critiques, contrairement aux batteries Li-ion.

Initié à Nancy en 2019, le projet Hybridized Hydrogen Car (HY2Car) vise à développer une nouvelle solution de transport personnel en zones (peri)urbaines reposant sur l'hybridation directe d'une pile à combustible sous-dimensionnée à une ensemble de SC. Testée tout d'abord en vue d'améliorer sa durabilité, l'hybridation directe pile à combustible par des SC a montré son potentiel dans des tests de longue durée en cyclage NEDC en laboratoire, avec un partage de puissance facilité et une consommation d'hydrogène réduite [1]. Par ailleurs, l'analyse de la contribution en puissance des deux composants de la source hybride, montre que l'hybridation directe pourrait permettre un downsizing de la pile à combustible d'un facteur proche de 2,7, tant sur banc avec des piles à combustible allant de 50 W à 1,2 kW, que par simulation avec un logiciel dédié. Ce fut l'origine de du projet HY2Car avec une pile à combustible de 12 kW, un réseau de SC pour former une source hybride (max) de 30 kW pour la traction d'un véhicule d'une tonne dans le profil NEDC : un concept automobile à faible demande en Pt, de faibles émissions locales dans les zones urbaines surchauffées par des activités humaines plus denses. Le principe a été validé à l'échelle ½ sur banc avec une pile de 6 kW dans une source hybride de 15,6 kW pour la traction d'un véhicule fictif de 520 kg [2]. Un véhicule électrique équipé d'un prolongateur d'autonomie Renault Hydrogen ZE Kangoo a été réceptionné à Nancy comme véhicule de départ avant l'insertion des SC pour mise au point et essais - NB: le remplacement de la batterie de la voiture électrique par un autre système est loin d'être simple.

Bien que le projet HY2Car couvre divers aspects technologiques, scientifiques et humains, la communication se concentre sur les aspects "procédés électrochimiques" pour le transport péri-urbain avec les essais réalisés à forte puissance et sur les travaux prévus sur le Hydrogen ZE Kangoo.

[1] D. Arora et al. Electrochim. Acta 310 (2019) 213-220; Chicago meeting, Aug. 2019.

[2] C. Bonnet et al., AIMS Energy, 9(6) (2021) 1274-1298.

Remerciements : Les collègues des labos de l'Univ. Lorraine contribuant au projet HY2Car sont aussi co-auteurs. HY2Car est financé par l'agence ATMO pour la Qualité de l'Air, l'Union Européenne, l'Université d'Excellence de Lorraine, le Carnot ICEEL. Merci aussi au Pôle « Véhicule du Futur ».

Potential use of lunar soil (regolith) to produce oxygen and metals in the context of ISRU (In-Situ Resources Utilization)

Maes Maarten^a, Massot Laurent^a, Chamelot Pierre^a, Gibilaro Mathieu^{a,}*

^aLaboratoire Génie Chimique UMR CNRS-INPT-UPS 5503 – 118 Route de Narbonne – 31062
TOULOUSE CEDEX 9

*mathieu.gibilaro@univ-tlse3.fr

The main space agencies believe that extended missions on the Moon will serve as training ground for future spatial colonization. During the Apollo missions in 1969-1972, astronauts only stayed for a maximum duration of 75h (Apollo 17) on the Moon. In order to settle down and produce materials, it is mandatory to enhance the usage of in-situ resources such as lunar soil (regolith) which is made of metallic oxides (45 % wt oxygen and 55 % wt of metals). These local resources can be converted into useful life elements such as oxygen, metals, building materials, and tools. This concept is called In-Situ Resources Utilization (ISRU).

Since the seventies, ongoing researches have shown that different methods are available to extract oxygen and metals [1]. The main disadvantages of these processes are the need of chemicals from Earth (hydrogen, methane, salts...), a high working temperature entailing material compatibility difficulties and the management of a multi-steps process.

An original approach is proposed with a reusable fluoride-based solvent in which the regolith is dissolved at 800-1000°C. Then electrolysis is performed to obtain metals/alloys at the cathode ($M^{n+} + n e^- \rightarrow M$) and oxygen ($2 O^{2-} \rightarrow O_2 + 4 e^-$) at the anode. Due to the unavailability of lunar material, a lunar soil simulant called Ysson Peak (molar composition in Fig 1) was selected for the study.

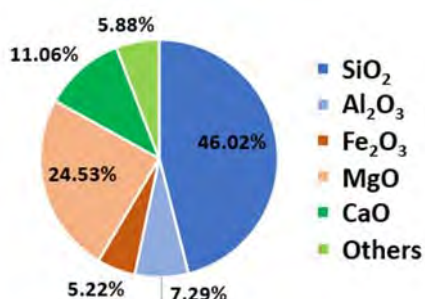


Figure 1: molar composition of the different metal oxides in Ysson Peak

The first step of the study is to determine the solubility of the simulant in the fluoride-based solvent. This measurement was done through ICP-AES analysis by salt sampling for which a dissolution method was created using a mixture of strong acids (HF, HCl, HNO₃, and H₂SO₄) to obtain homogeneous samples for the analysis. The next step is to select which materials can be used for the cathode and the anode in a harsh environment (fluorides, 1000°C, O₂). The final steps are to identify which metals/alloys can be produced at the cathode and to quantify the oxygen rate production at the anode. The metals/alloys deposit at the cathode will be

observed by scanning electron microscopy (SEM) coupled with EDX analysis. Oxygen rate production will be measured with an oxygen analyzer (Yokogawa OX400) using zirconia sensor technology.

First promising experiments showed that the dissolution method for ICP analysis works and that the solubility of each metallic elements of the stimulant can be measured. The cathodic study indicated the ability to deposit 1µm of silicon and iron on a molybdenum electrode with potentiostatic electrolysis of only 20min.

References

- [1] L. A. Taylor and W. D. Carrier, "Production of Oxygen on the Moon: Which Processes Are Best and Why," *AIAA Journal*, vol. 30, 1992, no. 12, pp. 2858–2863, doi: 10.2514/3.48974.

Technology readiness level evolution for the electrochemical reduction of nitrate on Sn electrodes

Fajardo Ana S.^{(a)}, Atrashkevich Aksana^(b), Leal-Duaso Alejandro^(a),
Westerhoff Paul^(b), Garcia-Segura Sergi^(b), Sanchez-Sanchez Carlos M.^(a)*

^(a) Sorbonne Université, CNRS, Laboratoire Interfaces et Systèmes Electrochimiques (LISE), 4 place Jussieu, F-75005, Paris, France

^(b) Nanosystems Engineering Research Center for Nanotechnology-Enabled Water Treatment, School of Sustainable Engineering and the Built Environment, Arizona State University, Tempe, AZ 85287-3005, USA

*anasofia.dossantosfajardo@sorbonne-universite.fr

Nitrate (NO_3^-) is considered one of the top 10 drinking water pollutants all around the world, with a restrictive maximum concentration of $10 \text{ mg NO}_3^- \text{ N L}^{-1}$ [1]. Above this level, human health can be highly threatened. Recently, the electrochemical reduction of nitrate (ERN) has showed promising results to reduce and transform NO_3^- into innocuous nitrogen gas (N_2) or decentralized ammonia (NH_3) for agricultural use [2]. However, most of the works reported so far use platinoid materials (expensive and endangered elements) as electrodes and are mainly linked to the study of the reaction mechanism; lacking research closer to real life applications like the one presented here, which is based on treating natural water sources using an earth-abundant material as cathode in a galvanostatic and membraneless system.

The first step in this study aimed to provide a framework for selecting promising earth-abundant elements against the platinum group elements to electrocatalytically convert nitrate under identical operating conditions [3]. Tin (Sn) was identified as the most encouraging material to convert NO_3^- to N_2 , outperforming Pt around 64x in terms of selectivity. A second step was to verify in what extent the most common anions/cations present in natural water sources (ground, brackish and brine waters) affect the ERN on Sn cathodes. The results showed that the co-existence of other ions besides NO_3^- in solution can cause a 4x decrease in the ERN activity in comparison with a solution only containing NO_3^- . This is due to inorganic scaling formation on the cathode surface. Brucite ($\text{Mg}(\text{OH})_2$), calcite (CaCO_3) and dolomite ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) formed on Sn cathode during the electrolysis promoted the decrease of the ERN efficiency by creating a physical barrier on the electrode surface. Half of the maximum ERN performance was recovered by employing a chemical softening pre-treatment to the solution prior to ERN. Finally, encouraging electrolysis results, on a bi-dimensional Sn cathode using an electrochemical flow reactor working in batch mode during 180 min were obtained: nitrate conversion ($\sim 50\%$), selectivity towards N_2 ($\sim 70\%$) and ammonia ($\sim 15\%$), and electric energy per order ($\sim 36 \text{ kWh m}^{-3} \text{ order}^{-1}$). These outcomes still show space for improvement that can be done by using nano-enabled three-dimensional Sn electrodes that specifically tailor the selectivity towards the desired by-products. This will boost the performance of the ERN systems, making them even more competitive.

References

- [1] World Health Organization (WHO), Nitrate and nitrite in drinking-water, (2016).
- [2] S. Garcia-Segura, M. Lanzarini-Lopes, K. Hristovski, P. Westerhoff, Appl. Catal. B: Environ. 236 (2018) 546-568.
- [3] A.S. Fajardo, P. Westerhoff, C.M. Sanchez-Sanchez, S. Garcia-Segura, Appl. Catal. B: Environ. 281 (2021) 119465.

Porous TiO_x electrodes for water treatment: application in flow-through mode and lifetime test

Jing Ma^(a), Clément Trellu^(a), Nihal Oturan^(a), Stéphane Raffy^(b), Mehmet A. Oturan^(a)

^(a) Université Gustave Eiffel, Laboratoire Géomatériaux et Environnement, EA 4508, 77454 Marne-la-Vallée, Cedex 2, France

^(b) Saint-Gobain C.R.E.E., 550 Avenue Alphonse Jauffret, 84300 Cavaillon, France

*jing.ma@univ-eiffel.fr

Introduction. Anodic oxidation (AO) is an effective electrochemical advanced oxidation process for the removal of recalcitrant organic compounds from water. Its high efficiency benefits mainly from the in-situ generated reactive oxygen species (e.g., hydroxyl radicals). Recently, TiO_x appeared as a suitable material for such application. Development of porous TiO_x materials for flow-through configuration is now required for improving mass transport conditions. Different materials have been synthesized in collaboration with Saint-Gobain Research Provence. The efficiency of TiO_x electrodes for electrooxidation has been investigated according to the synthesis method, porous structure and operating conditions. Meanwhile, lifetime of these materials, which is another concern for anode material development, was also tested in both mixed-tank and flow-through configuration.

Materials and methods. Different porous Ti/TiO_x and 100% TiO_x materials were provided by Saint-Gobain Research Provence. Terephthalic acid (TA) and oxalic acid (OA) were used as probe molecules for monitoring the effectiveness of the electrodes for $\cdot\text{OH}$ -mediated oxidation and direct electron transfer (DET), respectively. Degradation and mineralization rates were assessed as a function of flow rate. Accelerated lifetime tests were conducted at 5 and 50 mA cm⁻² and the reactivity of the electrode was assessed after passing different electric charges. Electrode materials were characterized using X-ray diffraction, Hg porosimetry and scanning electron microscopy.

Results and discussion. The reactivity of the electrodes was first assessed in mixed-tank configuration. Similar degradation kinetics of TA and OA were obtained. Application in flow-through mode strongly improved the effectiveness of both foams for DET and $\cdot\text{OH}$ -mediated oxidation. For example, the degradation rate of TA was multiplied by 2.2 and 4.3, thus reaching 4.1 and 9.1 g h⁻¹ m⁻² at 1200 and 1600 L h⁻¹ m⁻² for Ti/TiO_x and 100% TiO_x foams, respectively. This improvement was explained by reduction of diffusion limitation and convection-enhanced mass transport of organic compounds from the bulk to the electrode surface. The stronger enhancement for the 100% TiO_x compared to Ti/TiO_x foam was ascribed to (i) the presence of uncovered Ti surface within the Ti/TiO_x foam was not efficient for $\cdot\text{OH}$ generation, but inner pores of 100% TiO_x foam, which became available in flow-through mode can promote $\cdot\text{OH}$ generation (ii) the smaller pore size of 100% TiO_x foam, which allow for further reduction of diffusion limitation within pores.

Accelerated lifetime tests showed that empirical logarithmic correlations are obtained between the reactivity of the electrode (in terms of degradation rate of TA and OA) and the electric charge passed. The lifetime of the electrode is strongly improved when operating the process (i) at low current density and (ii) in flow-through configuration. In fact, local acidic pH conditions strongly enhanced TiO_x corrosion. The decrease of the reactivity was correlated with material characterizations. These data allow for identification of suitable operating conditions and assessment of long-term lifetime of the electrodes by extrapolation of logarithmic correlations.

Further work is currently focused on the application of these electrodes for industrial wastewater treatment with a focus on the removal of organic pollutants and evolution of chlorinated compounds.

VIONIC powered by INTELLO

Highest combined specifications in one single instrument



NEW

- Compliance voltage: ± 50 V
- Standard current: ± 6 A
- EIS frequency: up to 10 MHz

Apport des techniques électrochimiques locales et globales pour la caractérisation de la résistance à la corrosion du cuivre protégé par des couches minces nanométriques

Romain Haeffele^{1,2}, Sabrina Marcelin², Lucile Broussous¹, Lucie Mazet¹, Philippe Kowalczyk¹, Bernard Normand²

¹ STMicroelectronics, 850 rue Jean Monnet, 38920 Crolles, France

² Univ Lyon, INSA Lyon, Université Claude Bernard Lyon 1, CNRS, MATEIS, UMR5510, 69621 Villeurbanne, France

Le procédé de câblage par fil (où pontage) sur des plots de cuivre a toujours été un grand défi pour l'industrie des semi-conducteurs en raison de l'oxydation du cuivre. Une approche courante permettant d'améliorer l'intégrité du substrat de cuivre consiste à déposer une couche de protection nanométrique pour les isoler de l'environnement agressif [1,2]. Dans le cadre de cette étude, la couche doit protéger durablement les plots de cuivre contre la corrosion tout en restant compatible avec les étapes de procédé microélectronique.

Différents types de couches ultraminces (d'épaisseur de l'ordre de 10 nm) déposées par voies chimiques (dépôt en phase vapeur assisté par plasma et dépôt en couche atomique) ont été testées afin d'identifier la meilleure solution pour répondre à ce problème. L'usage de techniques électrochimiques globales telles que la spectroscopie d'impédance électrochimique ainsi que la voltampérométrie linéaire ont permis de caractériser l'efficacité des revêtements dans des milieux contenant des chlorures. Une technique d'analyse à haute résolution spatiale, la microscopie électrochimique à balayage (SECM), a été utilisée afin d'évaluer les revêtements directement sur les dispositifs électroniques et ainsi de confronter ces solutions à un cas réel.

La mesure électrochimique locale par le SECM est compatible avec le dimensionnement d'une puce électronique, et montre que la couche d' Al_2O_3 ne permet pas de réduire la réactivité locale des plots de cuivre (*Figure 1*). Les méthodes électrochimiques globales permettent de mettre en avant le caractère poreux des couches d' Al_2O_3 , jusqu'alors invisible en observation directe. D'autres solutions ont alors été testées comme l'application d'une couche supplémentaire d' HfO_2 pour renforcer l' Al_2O_3 ou encore l'utilisation d'un nitrure SiN_x . L'analyse poussée des diagrammes d'impédance permet de former des hypothèses sur l'évolution dans le temps de chacun des matériaux.

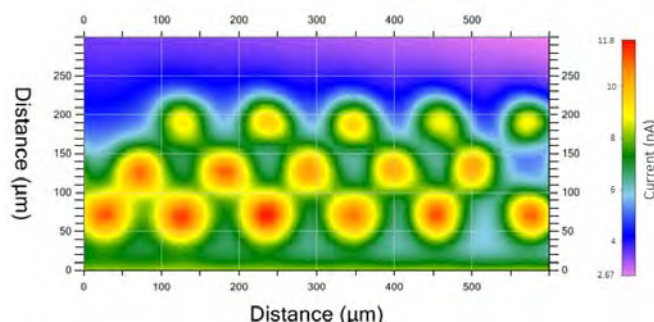


Figure 1 : Cartographie SECM d'une puce électronique immergée 2h dans une solution de NaCl 5Mm/Ferrocenemethanol 2mM contenant des plots en cuivre protégé par une fine couche d' Al_2O_3 de 5nm.

Références :

- [1] Mirhashemihaghighi et al. (2015), *Journal of the Electrochemical Society*, 162(8), C377.
- [2] Daubert et al. (2017), *ACS applied materials & interfaces*, 9(4), 4192-4201.

Mécanisme de corrosion de l'alliage AZ31 : Importance du pH initial de l'électrolyte et couches inhibitrices

Prince Loïc^{(a)}, Rousseau Marie-Aude^(a), Noirfalise Xavier^(b), Paint Yoann^(b)
Coelho Léonardo^(a), Olivier Marie-Georges^(a, b)*

^(a) Service de Science des Matériaux, UMONS, Place du parc 20, 7000 Mons Belgique

^(b) Materia Nova, Avenue Copernic 3, 7000 Mons, Belgique

*loic.prince@umons.ac.be

Les considérations relatives à la consommation d'énergie et aux questions environnementales ont convaincu les communautés scientifiques et économiques de se concentrer sur l'utilisation de métaux de faible densité qui permettraient de réduire le poids des voitures ou autres véhicules. Le résultat final mènerait à la limitation de la consommation de carburant et donc des émissions de gaz à effet de serre. Aujourd'hui, le magnésium a un fort potentiel industriel compte tenu de la demande croissante d'appareils portables légers et de transports (aérospatiale, automobile). Cependant, la réactivité chimique élevée et donc la faible résistance à la corrosion des alliages de magnésium dans les environnements agressifs limitent leurs applications.

Ce travail a tout d'abord permis de clarifier l'importance du pH initial de la solution sur les mécanismes de la corrosion, sa progression et la dégradation de l'alliage AZ31 lors de l'immersion en milieux aqueux avec ou sans ajout de chlorure. Ces recherches ont montré que l'évolution de la vitesse de corrosion ainsi que l'évolution des produits de corrosion dépendent fortement du pH et de la nature de l'électrolyte. Le pH et la nature de l'électrolyte sont des paramètres clés pour comprendre les mécanismes de corrosion du substrat. Cette étude montre que même les pH fortement alcalins, qui passivent la surface de l'échantillon, peuvent se dégrader très rapidement en présence d'ions agressifs. Cette étude souligne l'importance de trouver des inhibiteurs capables de renforcer sa couche de passivation qui reste trop sensible à la corrosion. Plusieurs électrolytes de pH différents contenant ou non des chlorures ont été utilisés. Les propriétés électrochimiques du substrat métallique dans ces électrolytes ont été étudiées en fonction du temps d'immersion par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE). La cinétique des réactions a été déterminée par polarisation potentiodynamique ainsi que par des mesures d'évolution du dihydrogène par eudiométrie. Pour obtenir des informations similaires sur la cinétique des réactions, tous ces tests ont été effectués alors que la surface de l'échantillon et le volume de l'électrolyte restaient constants. Les produits de corrosion générés à la surface de l'alliage ont été analysés par spectrométrie de photoélectrons X (XPS).

Le second objectif de cette étude consistait à développer des couches inhibitrices afin d'apporter une résistance à la corrosion suffisante par des solutions innovantes et éco-responsables. De nombreux inhibiteurs éco-responsables ont été testés. Les sels de lanthanide et le carbonate de sodium ont été retenus pour une étude approfondie de leurs mécanismes d'action. L'originalité principale de ce travail est de proposer l'utilisation de carbonate de sodium comme inhibiteur de corrosion efficace du magnésium. Cette efficacité a été démontrée par des mesures électrochimiques et étayée par des analyses de surface et des simulations thermodynamiques ¹.

References

1. Prince, L. *et al.* Inhibitive effect of sodium carbonate on corrosion of AZ31 magnesium alloy in NaCl solution. *Corros. Sci.* **179**, 109131 (2021).

Réactivité du béryllium en fonction du pH de solutions aqueuses et de matrices cimentaires

Cannes Céline ^{(a)*}, Pauline Bouhier ^(a, b), David Lambertin ^(b), Christian Grisolia ^(c), Davide Rodrigues ^(a), Sylvie Delpech ^(a)

^(a) Université Paris-Saclay, CNRS/IN2P3, IJCLab, 91405 Orsay, France

^(b) CEA, DES, ISEC, DE2D, SEAD, Université de Montpellier, Bagnols-sur-Cèze, France

^(c) CEA, IRFM, Saint Paul-lez-Durance, France

*celine.cannes@ijclab.in2p3.fr

Les déchets de béryllium sont produits par l'industrie nucléaire. Une façon de les gérer est leur encapsulation dans des ciments. Le risque principal de ce conditionnement est la corrosion aqueuse, qui conduit à la production d'hydrogène et à des fissures entraînant une perte de confinement de la radioactivité. La corrosion d'un métal dépend principalement du pH. La réactivité du béryllium a donc été étudiée en fonction du pH de solutions aqueuses ou de ciments pour sélectionner la matrice la plus adaptée pour conditionner ces déchets.

La corrosion peut être limitée par la formation de l'hydroxyde $\text{Be}(\text{OH})_2$. Le domaine de stabilité du béryllium a été calculé dans l'eau avec les données thermodynamiques les plus récentes. L'hydroxyde de béryllium est stable de pH 5,3 à 13,5 pour une concentration en béryllium de 10^{-4} M (Fig. 1).

La réactivité de Be a ensuite été étudiée dans des solutions aqueuses par spectroscopie d'impédance électrochimique. La simulation des spectres d'impédance confirme que la corrosion de Be est plus faible pour des pH compris entre 6 et 13,5 environ (Fig. 1). De plus, les résultats montrent que cette passivation est plus grande vers pH 12.

La réactivité de Be a finalement été étudiée dans des matrices cimentaires ayant des solutions porales de différents pH. La simulation des spectres d'impédance confirme que la corrosion de Be est faible dans un ciment phosphomagnésien de pH neutre (MPC) et un ciment de type Portland de pH basique (OPC) (Fig. 1). Dans ces milieux, la passivation de Be est également plus grande dans le ciment le plus basique (OPC).

Un ciment de type Portland semble donc la matrice la plus adaptée pour conditionner les déchets nucléaires de béryllium.

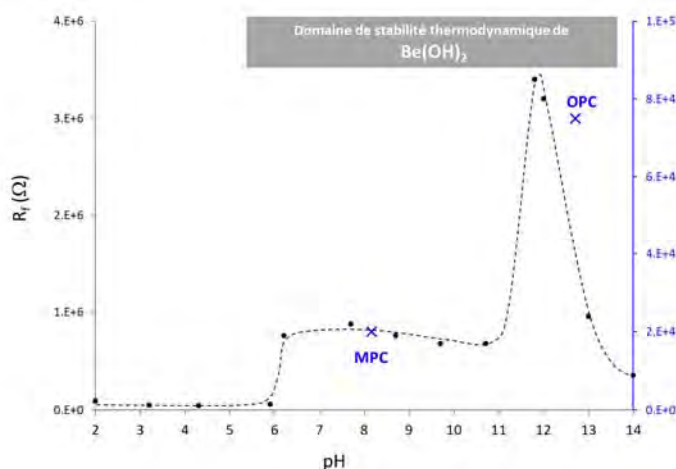


Figure 1 : Superposition du domaine de stabilité thermodynamique de $\text{Be}(\text{OH})_2$ avec les courbes de variation en fonction du pH de la résistance faradique (R_f) du béryllium en solution aqueuse ou dans les ciments phosphomagnésiens (MPC) et Portland (OPC).

Electrochemical determination of solubility product of metal oxides in liquid metals by oxygen coulometric titration

Gregori Giacomo^{(a),(b)}, Aerts Alexander^(a), Doneux Thomas^(b), Lim Jun^(a)*

^(a) Chemistry and Conditioning Program (CCP), Advanced Nuclear System (ANS), Belgian Nuclear Research Centre, SCK•CEN – Mol-2400, Belgium.

^(b) Chemistry of Surfaces, Interfaces and Nanomaterials (ChemSIN), Université libre de Bruxelles (ULB) – Boulevard du Triomphe 2, CP 255, B-1050 Bruxelles, Belgium.

*giacomo.gregori@sckcen.be

Heavy liquid metals, such as Pb and Bi alloys, are considered promising candidates for several energetic purposes. Specifically, lead alloys are intensively studied in nuclear applications as a primary coolant for the GEN IV lead fast reactors (LFRs). The Belgian Nuclear Research Centre (SCK•CEN) is active in the development of MYRRHA (Multi-purpose hYbrid Research Reactor for High-tech Applications), which is an accelerator driven nuclear system cooled by liquid lead-bismuth eutectic alloy (LBE). The application of lead alloys on the industrial scale is hindered by their corrosiveness towards the structural steels of the reactor components. Corrosion products dissolved in the liquid metal could react with dissolved oxygen to form oxide particles, which could result in fouling of critical flow channels, such as the core or the heat-exchanger. Therefore, the understanding of the corrosion product chemistry in lead alloys is required for the long term safe operation of the liquid metal cooled reactors. The solubility limit and the solubility product of corrosion oxides are key physico-chemical properties to be measured accurately. Nevertheless, the lack of analytical methods in liquid metal matrices makes the data available in literature too scarce and scattered each other.

In this study, we developed a new electrochemical method aimed at measuring the solubility product of metal oxides in a liquid metal or alloy, based on oxygen coulometric titration. After dissolving a metallic element in a liquid metal close to its solubility limit, the addition of a known amount of oxygen in the melt by a coulometric titration with an electrochemical oxygen pump system results in a typical trend of the dissolved oxygen concentration change. By measuring and analysing the evolution of the oxygen concentration, the solubility product of the metal oxide can be determined. Combining the measured value with thermochemical databases, such as Sieverts' constant of oxygen and Gibbs free energy of formation of the metal oxide, the solubility of the metallic element in the liquid can be derived as well. In this work, we successfully validated the method by measuring the solubility product of magnetite (Fe₃O₄) in molten LBE, in the thermal range of 826-723 K. The solubility of Fe in LBE was derived within the same thermal range. The iron solubility data obtained in this study are in excellent agreement with the experimental data reported in literature, and moreover this method could measure for the first time the iron solubility in LBE below 823 K.

Comportement électrochimique de l'or, du palladium et du platine dans $\text{CaCl}_2\text{-CaO}$ fondus : application à la production de $\text{O}_{2(g)}$ à haute température

Pertuiset Julien ^{(a)(b)}, *Gibilaro Mathieu* ^(a), *Lemoine Olivier* ^(b), *Chamelot Pierre* ^(a), *Massot Laurent* ^(a)

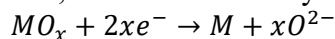
^(a) Laboratoire de Génie Chimique UMR CNRS 5503, Département Procédés Électrochimiques, Université de Toulouse

^(b) CEA, DAM, VALDUC, F-21120, Is-Sur-Tille, France

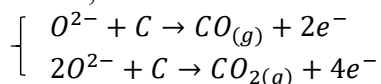
*julien.pertuiset@cea.fr

Les procédés FFC (Fray, Farthing, Chen) [1] et OS (Ono, Susuki) [2] ont été développés au début des années 2000 pour permettre la production d'un métal à partir d'un de ses oxydes en une seule étape par électrolyse en milieu de chlorures $\text{CaCl}_2\text{-CaO}$ fondus (850 °C).

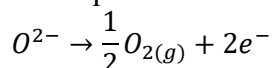
La cathode, constituée de l'oxyde, est réduite en métal et libère des ions oxyde :



Ces ions sont transportés dans le solvant jusqu'à une anode en carbone pour participer à l'oxydation de celle-ci, conduisant à la formation de gaz $\text{CO}_{(g)}$ et $\text{CO}_{2(g)}$:



Ces gaz sont problématiques d'un point de vue environnemental et peuvent être responsables d'une pollution par le carbone du produit cathodique. Une alternative à cette anode réactive consiste à utiliser une anode inerte sur laquelle les ions O^{2-} sont oxydés directement en $\text{O}_{2(g)}$ sans consommer le matériau qui la constitue :



Ce cas est bien plus intéressant mais est confronté à un verrou technologique majeur : il n'existe, à ce jour, pas de matériau connu qui permette de réaliser un dégagement de dioxygène sans se dégrader sous polarisation dans $\text{CaCl}_2\text{-CaO}$ à 850°C. Les candidats possibles sont des matériaux métalliques ou céramiques, et cette étude s'est focalisée sur les métaux suivants : or, palladium et platine.

Leur comportement anodique a été étudié expérimentalement dans $\text{CaCl}_2\text{-CaO}$ (0 à 2 % massique CaO) par électrochimie analytique (voltammétrie linéaire et cyclique, coulométrie, ...).

Des électrolyses à intensité imposée ont aussi été conduites en utilisant un capteur oxygène pour détecter et quantifier les dégagements de $\text{O}_{2(g)}$. L'étude des mécanismes anodiques a été complétée par des mesures de variations de masse et des caractérisations microstructurales.

Ce travail a permis d'identifier les réactions qui peuvent se produire sur des anodes en or, en palladium et en platine et de statuer quant à la possibilité de l'utilisation de ces matériaux en tant qu'anode à dégagement de dioxygène dans $\text{CaCl}_2\text{-CaO}$.

Références

[1] G.Z. Chen, D.J. Fray, T.W. Farthing, *Nature*, 407 (2000) p.361

[2] K. Ono, R.O. Susuki, *J. of the Minerals Metals and Materials Society*, 54(2) (2002) p.59

Influence de la concentration en chlorure sur l'électropolissage de l'or dans un électrolyte à base de glycérol

Rodriguez Julymar^{(a)}, Doche Marie-Laure^(a), Hihn Jean-Yves^(a)*

^(a) Utinam UMR6213, Univ Bourgogne-Franche-Comté/CNRS, Besançon, France

[*julymar.rodriquez@univ-fcomte.com](mailto:julymar.rodriquez@univ-fcomte.com)

Le polissage électrochimique ou électropolissage (EP) est un procédé d'ultrafinition qui confère aux surfaces traitées un aspect décoratif tout en améliorant certaines propriétés techniques et fonctionnelles grâce à la diminution de la rugosité de la surface. Ce procédé consiste en une dissolution anodique de la pièce à travers des réactions d'oxydation. La formation d'une couche visqueuse à la surface permet de contrôler la dissolution en attaquant préférentiellement les micro-aspérités les plus exposées, ce qui conduit au nivellement de la pièce et à l'augmentation de sa brillance. Ce procédé sans contact ne perturbe pas la métallurgie de la couche superficielle, contrairement aux techniques de finition mécaniques conventionnelles. Il permet également de traiter des pièces de géométries relativement complexes et d'obtenir des résultats reproductibles¹. De fait, l'électropolissage est couramment utilisé dans un grand nombre de secteurs industriels (médical, pharmaceutique, alimentaire, nucléaire, automobile, horlogerie...).

Un électrolyte d'électropolissage est souvent composé d'un agent oxydant pour activer la dissolution anodique (acides forts, peroxyde d'hydrogène), d'un agent dépassivant pour éviter que le film d'oxyde ne devienne trop stable (halogénures, alcools) et un agent viscosant promoteur de la couche visqueuse (glycérol, acides organiques). Dans le cas de l'or, la présence d'un complexant permet d'abaisser le potentiel d'oxydation et de faciliter la dissolution². Cependant, la plupart des électrolytes utilisés pour l'EP des métaux précieux présentent une toxicité liée à la présence de cyanures ou de thiourée³. De plus, il est nécessaire de modifier la formulation des électrolytes ainsi que les paramètres du procédé pour l'adapter à chaque alliage. La complexité des mécanismes impliqués et les risques environnementaux associés rendent difficile le déploiement de cette technique dans l'industrie du luxe et de la joaillerie.

Il existe très peu de travaux dédiés à l'étude de l'effet spécifique de chaque composant sur le mécanisme d'EP. Une meilleure compréhension de leurs rôles pourrait permettre d'optimiser la formulation des électrolytes et de proposer d'autres options ayant un impact environnemental plus faible. Dans le cadre de cette étude, nous avons choisi un électrolyte à base de glycérol et d'acide chlorhydrique en raison de l'action oxydante et dépassivante de cet acide. Le but est de faire varier sa composition et d'évaluer l'impact de la concentration en chlorures sur le mécanisme d'EP par des mesures électrochimiques. Ces résultats seront corrélés aux propriétés de surface obtenues après traitement, en termes d'abattement de rugosité (macro/micro) et de brillance.

References

- [1] Rotty, C. Etude de l'électropolissage d'alliages horlogers issus de fabrication additive en milieu aqueux et solvant non-conventionnel. Thèse de doctorat, Bourgogne Franche-Comté, 2018.
- [2] Doche, Marie-Laure, Hihn, Jean-Yves. Revue des électrolytes et procédés pour le traitement des pièces de fabrication additive. Tech. Ing. 2021, No. M1635 V1.
- [3] Jones, T. Electropolishing of Precious Metals. Met. Finish. 2004, 102 (7), 45–57. [https://doi.org/10.1016/S0026-0576\(04\)84698-1](https://doi.org/10.1016/S0026-0576(04)84698-1).

Accélération du cloquage de tôles prélaquées par la température : analyse par spectroscopie d'impédance électrochimique

Nadine Pébère^{(a)*}, Pierre Bonin^{(a), (b)}, Aurélien Roggero^{(a), (c)}, Dominique Thierry^(b),
Nathalie Le Bozec^(b), Nicolas Caussé^(a)

^(a) Université de Toulouse, CIRIMAT-ENSIACET, 4 allée Emile Monso, 31030 Toulouse

^(b) Institut de la Corrosion / French Corrosion Institute, 220 rue Pierre Rivoalon, 29200 Brest

^(c) Université de Lyon, INSA Lyon, UCBL, CNRS, IMP UMR5223, 69621 Villeurbanne

*nadine.pebere@ensiacet.fr

Dans ce travail, le comportement d'une tôle prélaquée industrielle à base de polyester a été caractérisée par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) lors d'immersion dans une solution de NaCl 0,5 M. Les diagrammes ont été obtenus à différentes températures (30 °C, 40 °C, 50 °C et 60 °C) pour identifier des marqueurs de vieillissement (polymère, interface) et observer leur comportement lors du cloquage.

La prise en eau a été suivie à l'aide de la variation de la partie réelle de la permittivité à haute fréquence. En appliquant le formalisme de la permittivité diélectrique aux données d'impédance [1, 2], la signature de la mobilité moléculaire (manifestation diélectrique de la transition vitreuse) a été mise en évidence. Les essais de SIE en température ont montré une accélération drastique de l'augmentation de la prise en eau et de la diminution du temps de relaxation associé à la manifestation diélectrique de la transition vitreuse (effet plastifiant de l'eau). Ils ont aussi permis de montrer que, sur le système très capacitif à 30°C, des mécanismes de conductivité (comportement résistif) pouvaient être déclenchés dans des gammes de fréquence observables par SIE. Ces mécanismes, qui correspondent à un transport de charges électriques à travers le revêtement polymère, sont en effet activés thermiquement, et également favorisés par la prise en eau et l'augmentation de la mobilité moléculaire. L'augmentation de la température en isotherme permet une accélération suffisante du vieillissement du système pour permettre le déclenchement du cloquage dans des délais raisonnables. L'apparition de cloques est assimilée à l'apparition de la corrosion, qui est détectée sur les spectres d'impédance par une chute brutale du module à basse fréquence. Les résultats de SIE à 60 °C montrent que les cloques se développent rapidement sur toute la surface lorsque le temps d'immersion augmente. L'analyse des diagrammes par un circuit électrique équivalent a permis d'estimer la surface corrodée au cours du temps. Celle-ci est en bon accord avec celle mesurée par l'analyse d'images des cloques. Ceci montre un lien étroit entre corrosion et développement de la cloque, sans pouvoir dire si la corrosion est la cause ou une résultante du cloquage.

Une originalité de ce travail est de proposer une analyse par SIE en température pour accélérer le vieillissement, déclencher le cloquage, et identifier les lois de comportement en température des différentes propriétés suivies.

References

- [1] A. Roggero, N. Caussé, E. Dantras, L. Villareal, A. Santos, N. Pébère, *Thermal activation of impedance measurements on an epoxy coating for the corrosion protection: 2. Electrochemical impedance spectroscopy study*, Electrochim. Acta 305 (2019) 116-124.
- [2] A. Roggero, L. Villareal, N. Caussé, A. Santos, N. Pébère, *Correlation between the physical structure of a commercially formulated epoxy paint and its electrochemical impedance response*, Prog. Org. Coat., 146 (2020) 105729.

Effet des fluorures et de la teneur de l'électrolyte sur la résistance à la corrosion des couches PEO obtenues sur AZ31 pour des applications biomédicales

Tournay-Dufrenne Isis^{a,}, Dangreau L.^b, Olivier M.-G.^{ab}*

^aService Science des Matériaux, Faculté Polytechnique, Université de Mons, 20, Place du Parc, Mons, Belgium

^bMateria Nova Research Centre, 3, Avenue N. Copernic, Parc Initialis, Mons, Belgium

* Isis.TOURNAY-DUFRENNE@umons.ac.be

Aujourd'hui, de nombreux chercheurs sont à la recherche d'un matériau qui pourrait être utilisé comme implant résorbable afin de réduire le nombre d'interventions chirurgicales sans affaiblir l'os. Les alliages de magnésium sont des candidats prometteurs en raison de leurs bonnes propriétés mécaniques (par exemple, un module d'élasticité proche de celui de l'os), mais leur taux de dégradation est encore considéré comme trop élevé, ce qui pourrait entraîner la perte de l'intégrité mécanique de l'implant et sa défaillance précoce. Par conséquent, un compromis entre la dissolution du magnésium et une durée de vie suffisante est nécessaire. Dans ce contexte, il est intéressant de développer des couches aux propriétés mécaniques renforcées mais également poreuses pour favoriser l'ostéointégration et limiter dans une certaine mesure la dissolution de l'implant. Ce double effet peut être atteint par l'élaboration par procédé plasma d'oxydation électrolytique de couches d'oxydes. Les couches formées présentent une couche interne dense (pour maintenir la résistance) et une couche externe poreuse (pour améliorer l'interaction cellulaire). La couche interne peut être améliorée par l'ajout de fluorure dans le bain d'électrolyte PEO. Cette étude se concentre sur l'effet du contre-ion fluorure sur la couche barrière formée par le procédé PEO sur l'alliage AZ31.

Les fluorures testés sont NaF, KF, LiF et Na₂SiF₆. Les propriétés des échantillons ont été analysées dans une solution de chlorure de sodium et des électrolytes physiologiques en utilisant la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS). En outre, la surface et la section transversale des échantillons ont été analysées par microscopie électronique à balayage (MEB) afin de corrélérer les performances des échantillons avec leur morphologie.

Keywords : PEO, AZ31, applications biomédicales, fluorures, EIS, SEM.

Corrosion behavior monitoring of galvanized steel wires in soil in faction of chlorides and sulphates presence.

Stefano Rossi, Massimo Calovi, Mattia Pinamonti

Department of Industrial Engineering, University of Trento, Via Sommarive 9, 38123 Trento Italy.

*Corresponding author: Stefano.rossi@unitn.it Tel.: +39-0461-282403

The study of the corrosion behaviour of steel structures in the soil is more and more current.

There are numerous uses of steel components to stabilize soils or in the use of foundations to be build in a very short time. The use of hot dip deposited zinc and zinc-aluminium coatings is one of the most promising methods for ensuring a very long service life.

Soil corrosion is a very complex process and hence it is difficult to predict the corrosion resistance of a specific component because many factors can directly influence the behaviour of material immersed in soil. During time, the chemical composition, the presence of water, the soil granulometry, the presence of oxygen could be changed. It is therefore not easy to predict the long-term behaviour of underground structures is therefore not easy to predict the long-term behaviour of these structures. The aim of this work is to evaluate the influence of chlorides and sulphates concentrations on the corrosion of hot-dip galvanized steel wires buried in soil. Electrochemical techniques, as open circuit potential, electrochemical impedance spectroscopy and potentiodynamic polarization are carried out to monitor the corrosion behaviour of studied materials. A particular testing geometry is used to simulate a corrosion behaviour. Microscopical analysis at end of testing permitted to individuate the corrosion morphology. The analysis evidenced that the effect of chlorides and sulphates is very severe, producing a great degradation of the zinc coating. In particular, the synergistic effect connected with the presence of sulphate and chlorides is highlighted.

Le comportement à la corrosion des fils en acier galvanisé dans le sol en présence de chlorures et de sulfates.

L'étude du comportement à la corrosion des structures en acier dans le sol est de plus en plus courante. Il existe de nombreuses utilisations des composants en acier pour stabiliser les sols ou dans l'utilisation de fondations à construire. L'utilisation de revêtements de zinc et de zinc-aluminium déposés par immersion à chaud est l'une des méthodes les plus prometteuses pour assurer une très longue durée.

La corrosion du sol est un processus très complexe. La prédiction de la résistance à la corrosion d'un composant est donc difficile de prédire car de nombreux facteurs peuvent influencer directement le comportement du matériau immergé dans le sol. Au cours du temps, la composition chimique, la présence d'eau, la granulométrie du sol, la présence d'oxygène peuvent être modifiées. Il n'est donc pas aisé de prédire le comportement à long terme des ouvrages souterrains. L'objectif de ce travail est d'évaluer l'influence des concentrations de chlorures et de sulfates sur la corrosion de fils d'acier galvanisés à chaud enfouis dans le sol. Des techniques électrochimiques, telles que potentiel de corrosion dans le temps, la spectroscopie d'impédance électrochimique et la polarisation potentiodynamique, sont utilisées pour évaluer le comportement à la corrosion des matériaux étudiés. Une géométrie d'essai particulière est utilisée pour simuler le comportement à la corrosion d'un fil d'acier immergé dans le sol. L'analyse microscopique en fin d'essai a permis d'individualiser la morphologie de la corrosion. L'analyse a mis en évidence que l'effet des chlorures et des sulfates est très sévère, produisant une grande dégradation du revêtement de zinc. En particulier, l'effet synergique lié à la présence de sulfate et de chlorures est mis en évidence.

Développement d'une approche expérimentale pour caractériser la corrosion caverneuse de la nuance à base nickel 825

*Hugo Klinklin^{*a,b}, Sabrina Marcelin^b, Benoît Ter-Ovanesian^b, Bernard Normand^b, Martin Monnot^a*

^a Industeel, CRMC, 56 Rue Clemenceau, 71200 Le Creusot, France

^b Univ Lyon, INSA Lyon, UCBL, CNRS, MATEIS UMR5510, 69621 Lyon, France

...
**hugo.klinklin@insa-lyon.fr*

La nuance à base nickel (NBA) 625 est actuellement utilisée pour le plaquage des pipelines dans l'industrie pétrochimique. Ce matériau présente une bonne résistance à la corrosion en eau de mer et sous H₂S, mais est coûteux. La NBA 825, moins coûteuse mais sensible à la corrosion caverneuse [1] peut être envisagée en solution de remplacement après avoir diminuer sa sensibilité aux joints de grains. Pour mieux évaluer le comportement de la nuance 825 en situation de corrosion caverneuse, une méthodologie est proposée. Elle est basée sur la connaissance des processus ayant lieu lors de la corrosion caverneuse et sur le développement d'une cellule à couche mince. Du fait de la géométrie particulière du milieu, une modification de la composition de l'électrolyte a lieu au cours du temps : une déplétion en dioxygène dissous, une augmentation de la concentration en chlorure et une diminution du pH à l'intérieur de la zone confinée (phase d'incubation). Lorsque les conditions deviennent suffisamment sévères, le film passif rompt ce qui conduit à un amorçage puis à une propagation de la corrosion. Le comportement électrochimique du matériau peut être suivi grâce à l'implémentation d'un montage à trois électrodes. Une sonde à oxygène et à pH sont ajoutée au sein de la couche-mince. Elles permettent de suivre les modifications chimiques du milieu contenu dans le milieu confiné et de valider le montage.

L'évolution du potentiel de corrosion indique une transition de l'état passif à l'état actif mettant en évidence la fin de la période d'incubation de la corrosion caverneuse. Pour aller plus loin dans l'analyse des propriétés du film passif, des mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique ont été réalisées au potentiel de corrosion au cours du temps. Deux paramètres significatifs, la résistance de film passif et la résistance de transfert de charge, agissant comme indicateurs de la progression de la corrosion ont été extraites grâce à l'utilisation d'un circuit électrique équivalent pertinent. Une attention particulière a été accordée à la suppression de la distribution des propriétés 2D sur la partie haute fréquence des diagrammes d'impédance [2] en raison de la géométrie de la cellule à couche mince. L'utilisation d'une cathode déportée a été étudiée puis implémentée pour réduire la période d'incubation de la corrosion caverneuse. La séparation des réactions anodique et cathodique a permis de diviser par quatre la durée d'incubation pour des conditions similaires. Cette méthodologie sera adoptée pour proposer une classification de la résistance à la corrosion de la nuance 825 et proposer un matériau de remplacement de la NBA 625.

References

- [1] A. Al-Odwani, J. Carew, et A. Al-Hashem, Paper no. 326 CORROSION 99 San Antonio, Texas, p10.
- [2] O. Gharbi, A. Dizon, M. E. Orazem, M. T. T. Tran, B. Tribollet, et V. Vivier, *Electrochimica Acta*, vol. 320, p. 134609, (oct. 2019)

Détermination de la structure cristalline des alliages CuZn électrodéposés : stabilité thermique, et quantification par affinement de Rietveld et dissolution potentiodynamique couplée à la DRX.

Amina Dridi^{(a)}, Jean-Yves Hihn^(a), Leila Dhouibi^(b), Patrice Berçot^(a),
El Mustafa Rezrazi^(a), Virginie Moutarlier^(a).*

^(a) Institut UTINAM UMR 6213 Univ. Bourgogne Franche Comté/CNRS, UFR Sciences & Techniques, 16 Route de Gray, Besançon, France.

^(b) Équipe COPROMET, LRMAI, Université de Tunis El Manar, Campus Universitaire Farhat Hached, B.P. n° 94 - ROMMANA, Tunis, Tunisie.

* amina.dridi@univ-fcomte.fr

Les propriétés et les performances des matériaux découlent directement des proportions relatives des phases qui le composent, et ces différences sont exacerbées lorsqu'il s'agit d'alliages électrodéposé ou issu de fonderie. Dans le cas des laitons, les alliages sont répartis en plusieurs catégories, en fonction de leurs microstructures et de leurs teneurs en zinc. En effet, le système Cu-Zn est riche en phases d'équilibre et de non-équilibre en fonction de la teneur en zinc. Le diagramme de phases d'un alliage CuZn issu de fonderie révèle la présence de deux solutions solides terminales : le corps simple de cuivre, un système cristallin cubique à faces centrées (phase α), et le zinc compact hexagonal. Les solutions solides intermédiaires sont : β' (base centrée cubique), β'' (base centrée cubique ordonnée), γ (complexe cubique), δ et ε (hexagonale) [1].

Dans, le présent travail on traitera principalement la caractérisation structurale d'une gamme de laitons électrodéposés présentant une teneur en zinc allant de 33% à 45%. Dans un développement très récent [2], un électrolyte non cyanuré a été proposé pour l'élaboration d'électrodépôts CuZn ouvrant la possibilité d'une plage étendue de teneurs en éléments d'alliage. Ces revêtements présentent souvent une structure cristallographique différente de celle prédite par Le diagramme de phase de l'alliage, établi pour des produits de fonderie à l'équilibre thermodynamique. Le présent travail concerne l'évolution cristalline de ces électrodépôts en fonction de leur teneur en zinc.

L'identification et la quantification des phases des dépôts, avec et sans traitements thermiques, ont été extraits soit par diffraction des rayons X, soit par une méthode de déconvolution des courbes de dissolutions anodiques. Les diffractogrammes traités par raffinement de Rietveld permet d'identifier les phases et de les quantifier. Dans la plage de teneur étudiée, on observe principalement la phase α cubique face centrée et β' cubique centrée. La déconvolution des courbes de dissolution potentiodynamiques permet de confirmer la part relative de chaque phase présente dans le dépôt. L'étude est complétée par une étude de la microstructure et de la texture des différents cristaux de CuZn.

Mot-clé : Cu-Zn, électrodépôts, oxydation potentiodynamique, DRX.

Référence

- [1] M. Kowalski and P. J. Spencer, "Thermodynamic reevaluation of the Cu-Zn system," J. Phase Equilibria, vol. 14, no. 4, 1993, 432–438.
- [2] A. Dridi, L. Dhouibi, J.-Y. Hihn, E. M. Rezrazi, P. Berçot, and W. Sassi, "CuZn Electrodeposition in Cyanide-Free Electrolytes : Influence of Citrate / Metal ratio and pH on Simultaneous Copper and Zinc Reduction Kinetics and Alloy Composition Control," J. Electrochem. Soc., vol. 167, no. 6, 2020, 1-20.

Experimental of organic inhibitor compounds: calculations, Molecular dynamic, and conceptualization of molecule–surface bonding in H₂SO₄ solution

Alahiane Mustapha^{(a)*}, Ait Albrimi Youssef^(a), laouini Elmahjoub^(a), Z. Azzallou Nizar^(b), Ayssar Nahlé^(c), Mohamed Hamdani^(a)

^(a) Applied Chemistry-Physic Team, Faculty of Sciences, Department of Chemical, Ibn Zohr University, Agadir, Morocco.

^(c) The University of Sharjah, College of Sciences, Department of Chemistry, Sharjah, PO Box 27272, United Arab Emirates.

^(b) The Pennsylvania State University, College of Engineering, The Harold and Inge Marcus Department of Industrial and Manufacturing Engineering, University Park, PA, USA. Applied Materials Inc, MDP Module Test, Austin, TX, USA.

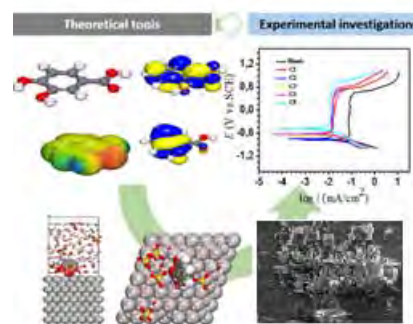
*mustapha.alahiane@edu.uiz.ac.ma

This work consists of examining the inhibitory effect of some benzoic acid derivatives on the corrosion of 316L stainless steel in 1.0 M sulfuric acid. This study was performed using potentiodynamic polarization (PP) such as Tafel polarization curves (TPC), electrochemical impedance spectroscopy (EIS), and scanning electron microscopy (SEM) coupled with energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX), and contact angle technique. The Tafel curves indicated that all five compounds acted as anodic corrosion inhibitors without changing the hydrogen release mechanism. These curves showed Tafelian, passivation, and transpassivation domains. The parameters related to corrosion inhibition, E_{corr} ; I_{corr} ; E_{pic} ; I_{pass} ; β_c ; R_p ; and % IE, were determined and discussed. The corrosion inhibition efficiency increased with increasing the inhibitor concentration. An appropriate equivalent electrical circuit model was used to calculate the electrochemical impedance parameters. The adsorption study showed that these compounds are adsorbed on the surface of 316L stainless steel according to the Langmuir adsorption isotherm. The effect of temperature was also studied and the activation parameters were evaluated. Herein, Density Functional Theory (DFT) calculations, Molecular dynamic (MD) and Monte Carlo (MC) simulations, were investigated to explore the adsorption and the reactive regions of these organic compounds on Fe (110) surface. In addition, these quantum calculations revealed the donor-acceptor interactions at the iron surface (110). However, the results obtained from the theoretical study showed a good correlation with the experimental calculations.

References

[1] M. Alahiane, R. Oukhrib, A. Berisha, Y.A. Albrimi, R.A. Akbour, H.A. Oualid, H. Bourzi, A. Assabbane, A. Nahlé, M. Hamdani, Electrochemical, thermodynamic and molecular dynamics studies of some benzoic acid derivatives on the corrosion inhibition of 316 stainless steel in HCl solutions, *Journal of Molecular Liquids*. 328 (2021) 115413.

[2] M. Alahiane, R. Oukhrib, Y.A. Albrimi, H.A. Oualid, H. Bourzi, R.A. Akbour, A. Assabbane, A. Nahlé, M. Hamdani, Experimental and theoretical investigations of benzoic acid derivatives as corrosion inhibitors for AISI 316 stainless steel in hydrochloric acid medium: DFT and Monte Carlo simulations on the Fe (110) surface, *RSC Adv.* 10 (2020) 41137–41153.



Protection contre la corrosion des aciers au carbone : suivis cinétiques de l'adsorption d'une amine filmante par spectroscopie d'impédance électrochimique

Deni Jero^{(a), (b), (c)}, Olivier Marsan^(a), Fabrice Chaussec^(b), Amaury Buvignier^(b),
Marion Roy^(c), Nicolas Caussé^(a), Nadine Pébère^(a)*

^(a) CIRIMAT, Université de Toulouse, CNRS, INP- ENSIACET, 4 allée Emile Monso - BP44362, 31030 Toulouse cedex 4 - France

^(b) ODYSSEE Environnement-Service R&D, Belle Croix, 72510 Requeil, France

^(c) Université Paris-Saclay, CEA-Service d'Etude du Comportement des Radionucléides, 91191, Gif-sur-Yvette, France

*deni.jero@toulouse-inp.fr

Les inhibiteurs organiques tels que les amines filmantes sont très utilisés pour protéger les surfaces métalliques contre la corrosion afin de garantir l'intégrité des circuits d'eau dans les installations industrielles et allonger leur durée de vie. La molécule d'intérêt dans le présent travail est la N-Oleyl-1,3-propanediamine (OLDA). L'OLDA est constituée d'une chaîne alkyle aliphatique de 21 atomes de carbone (queue hydrophobe) et de deux fonctions amine (tête hydrophile). Lors d'injection dans les installations industrielles, les molécules d'OLDA s'auto-organisent sur les surfaces métalliques et/ou sur les oxydes / hydroxydes de fer. Celles-ci s'adsorberaient via le(s) groupement(s) amine(s) sur les surfaces métalliques tandis que la chaîne alkyle formerait la barrière protectrice. Bien qu'il ait été démontré que les amines filmantes forment des barrières protectrices contre la corrosion, leurs interactions avec le métal et / ou les oxydes de fer ne sont pas bien comprises. En outre, les propriétés protectrices sont liées à divers paramètres, tels que le pH, la température, la concentration [1,2]. Ces paramètres influent sur la formation des produits de corrosion ainsi que sur la structure de la barrière, et donc sur son efficacité.

Le but de ce travail est d'étudier les étapes initiales de la formation de la barrière protectrice d'amines sur d'un acier au carbone pour diverses conditions physico-chimiques. Ainsi, la cinétique d'adsorption de l'OLDA a été investiguée par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) à deux températures (25 °C et 50 °C) dans une solution de NaCl à 200 mg.kg⁻¹ contenant 100 mg.kg⁻¹ d'OLDA.

Les spectres d'impédance ont été enregistrés en fonction du temps à des intervalles de 2 minutes pour suivre le processus d'adsorption. Les mesures d'impédance ont été réalisées au potentiel de corrosion sous régulation potentiostatique sur une gamme de fréquence comprise entre 100 kHz et 90 mHz. Dans ces conditions expérimentales, une compétition entre la corrosion de l'acier au carbone et l'adsorption des molécules de l'OLDA a été observée et quantifiée. Cette étude électrochimique permet d'établir une méthodologie pour l'étude cinétique *in situ* de la formation de la barrière protectrice contre la corrosion. Afin de confirmer une éventuelle formation de couches mixtes OLDA / produits de corrosion, le travail a été complété par des mesures *ex situ* par spectroscopie Raman.

[1] J. Baux, N. Caussé, J. Esvan, S. Delaunay, J. Tireau, M. Roy, D. You, N. Pébère. Impedance analysis of film-forming amines for the corrosion protection of a carbon steel. *Electrochimica Acta* **2018**, 699–707.

[2] Y. Zhu, M.L. Free, R. Woollam, W. Durnie. A Review of Surfactants as Corrosion Inhibitors and Associated Modeling. *Progress in Materials Science* **2017**, 159–223.

Communication chimique des particules et ses implications sur la corrosion des alliages d'Al

*SHKIRSKIY Viacheslav**, GODEFFROY Louis, KANOUI Frédéric

Université Paris Cité, ITODYS, CNRS, F-75006 Paris/France

*viacheslav.shkirskiy@cnrs.fr

La corrosion des alliages d'aluminium est un processus fortement localisé, impliquant la formation de cellules galvaniques à proximité de phases intermétalliques, d'inclusions et d'impuretés dont la taille peut atteindre quelques nm.¹ Une caractéristique particulière de la formation des nanocellules galvaniques est leur regroupement et leurs interconnexions coopératives qui jouent supposément un rôle essentiel dans l'ensemble des mécanismes de corrosion.^{2,3} Si ces processus sont discutés de longue date, ils sont encore peu étudiés en raison des enjeux expérimentaux liés à leur quantification. Dans ce travail, nous utilisons une microscopie par réflexion optique (MRO) à haute résolution pour aborder ces questions contemporaines.

La MRO est une technique d'imagerie optique sans marqueur qui se base sur la détection de changement local de l'indice de réfraction et qui est donc très sensible à diverses conversions de phases chimiques.^{4,5} Elle produit des images super-résolues (sub-0.1 µm) de matériaux en conditions opératoires et s'apparente aux imageries super-résolues optiques utilisées dans les domaines des batteries⁴ et de l'électrocatalyse.⁵ Son utilisation dans le domaine de la corrosion est pour autant marginale. Nous l'avons appliqué pour suivre *operando* les premières étapes de la corrosion de l'Al6061 dans 10 mM H₂SO₄. Des modèles optiques ont été employés pour convertir les changements relatifs de la lumière réfléchi en évolution locale de l'épaisseur du film passif avec une sensibilité de 0,5 nm. On révèle ainsi une cartographie dynamique de la précipitation/dissolution locale des films passifs. Elle est en particulier comparée à des cartographies structurales du matériau (microscopie électronique au même endroit) permettant de corréler structure chimique et distribution spatiale des particules à leur activité individuelle. Ceci montre le rôle clé joué par ces particules dans la dégradation globale du matériau. En particulier, les agglomérats de quelques particules favorisent la formation de films tandis qu'au-delà d'une certaine valeur critique, les agglomérats de particules favorisent la dissolution des films. Les observations ont été rationalisées par la superposition des flux de diffusion d'OH⁻ générés sur particules individuelles, démontré numériquement par des simulations d'éléments finis de ces effets locaux. Le modèle mécanistique développé permet des prédictions quantitatives de la transformation des films protecteurs à partir de la taille et de la distribution des particules dans la matrice d'Al.

References

- [1] Y. Shu, K. Sun, G. S. Frankel, J. Electrochem. Soc., 165 (2018) C807-C820
- [2] A.E. Hughes, A. Boag, A. M. Glenn, D. McCulloch, T. H. Muster, C. Ryan, C. Luo, X. Zhou, G. E. Thompson, Corros. Sci., 53 (2011) 27-39
- [3] P. J. Denissen, A. M. Homborg, S. J. Garcia, J. Electrochem. Soc., 166 (2019) C3275–C3283
- [4] A. J. Merryweather, C. Schnedermann, Q. Jacquet, C. P. Grey, A. Rao, Nature 594 (2021) 522–528
- [5] J. F. Lemineur, P. Ciocci, J. M. Noël, H. Ge, C. Combellas, F. Kanoufi, ACS Nano, 15 2 (2021) 2643-2653

Lamellar anodizing: an in-situ electrochemical study

Gasco-Owens Ana^{(a)}, Veys-Renaux Delphine^(a), Rocca Emmanuel*

^(a) Université de Lorraine, CNRS, IJL, Campus Artem, 2 allée André Guinier, F-54000

*ana.gasco-owens@univ-lorraine.fr

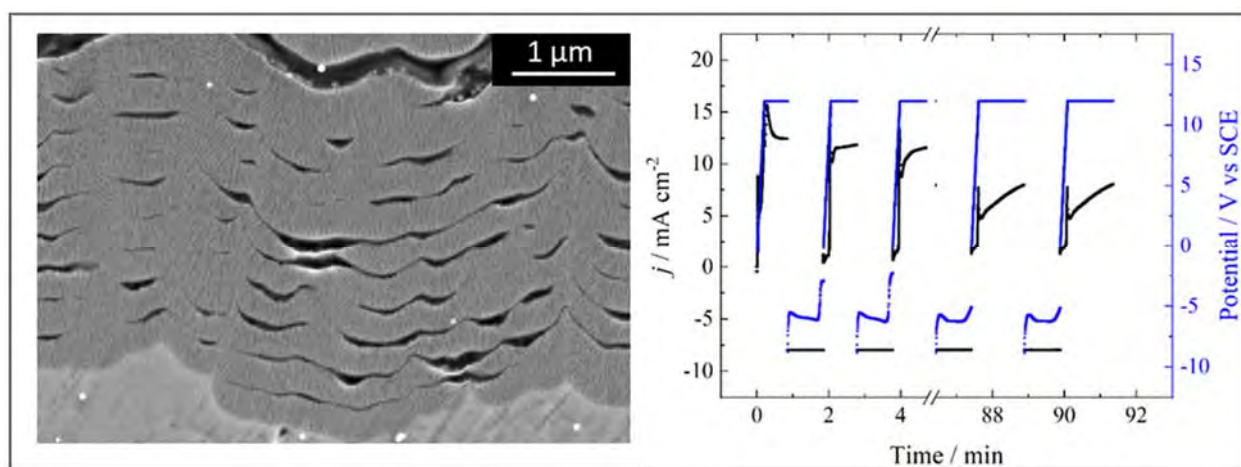
The “Surfaces et Interfaces : Réactivité Chimique des Matériaux” (SIRCM) group has been developing pulsed anodizing processes for several years to form oxide layers in a liquid medium for corrosion-resistant, tribological or decorative applications. Nevertheless, the configuration of these processes, which must be according to the desired layer properties, is still largely empirical.

The present work aims to study the anodic aluminum oxide (AAO) formation on pure aluminum in sulphuric acid by applying a pulsed bipolar anodizing process focused on the cathodically induced effect. Understanding the basic mechanisms during the process is essential to improve the procedure and eventually use this technology for more complex alloys.

The correlation between the pulse design (characterized by in-situ electrochemical measurements), the obtained morphology (determined by cross-section scanning electron micrographs), and the optical properties (analyzed by the reflectance spectra of the surfaces) were under examination.

From the results, cathodic hydrogen gas evolution seems to proceed at the interface metal/oxide, leading to localized detachments of the AAO layer. During the following anodic step, the oxide advancing surface tends to be more and more tortuous, leading to the generation of light scattering areas through the anodic layer. Finally, partial or complete exfoliation of the oxide layer may occur when the galvanic cathodic polarization is “rough” (high currents for prolonged times).

Briefly, a bipolar anodizing process makes possible to fabricate lamellar structures with light scattering areas on pure aluminum. Furthermore, samples with a white glossy aspect, from a macroscopic point of view, can be obtained by selecting the electrochemical conditions carefully.



Elaboration, anodisation et caractérisations de microélectrodes en aluminium

Cicutto Ludovic^(a), Roche Jérôme^{(a)*}, Arurault Laurent^{(a)*}

^(a) CIRIMAT, Université de Toulouse, CNRS, UT3 Paul Sabatier, Bât. CIRIMAT, 118 Route de Narbonne, 31062 Toulouse Cedex 9, France

* jerome.roche@univ-tlse3.fr, laurent.arurault@univ-tlse3.fr

L'aluminium a la propriété de former spontanément une couche protectrice d'oxyde au contact de l'air. Mais il est possible de faire croître artificiellement cette couche en appliquant à l'aluminium un traitement de surface anodique, nommé usuellement "oxydation anodique" ou "anodisation". Dans certaines conditions, l'anodisation d'une pièce d'aluminium mène à la formation d'un film anodique poreux. Si l'élaboration de telles structures a été étudiée de manière extensive à l'échelle macroscopique, c'est à dire sur des surfaces dont les dimensions vont du cm² au m², les études à l'échelle locale (de l'ordre du mm² ou moins) sont étonnamment peu nombreuses. Les quelques travaux existants peuvent être classés en deux catégories. La première regroupe des procédés mettant en jeu un masque isolant sur un substrat d'aluminium macroscopique, ce masque pouvant être un polymère [1], une monocouche auto-organisée de microsphères en polystyrène [2] ou encore de la silice [3]. La seconde catégorie met en œuvre lors de l'anodisation, des cathodes de petites dimensions, afin de concentrer les lignes de courant sur de petites zones d'un substrat macroscopique, ici l'aluminium métal à anodiser [4]. Cependant, de par la nature isolante des films anodiques, ces techniques électrochimiques locales, telle que la SECM (scanning electrochemical microscopy), conduisent à un étalement progressif des lignes de courant et empêchent finalement la croissance d'un film anodique d'épaisseur significative. Afin de remédier à ce problème, l'anodisation locale peut être mise en œuvre dans une goutte d'électrolyte. Cependant, ces deux types d'approches utilisent des substrats d'aluminium macroscopiques sur lesquels un film anodique de petite dimension est créé.

Notre étude a consisté dans un premier temps à élaborer, et ce pour la première fois à notre connaissance, une microélectrode de géométrie disque-plan en aluminium [5]. Ce type de microélectrode est généralement fabriqué à base d'or ou de platine, en chauffant et en étirant un capillaire en quartz ou en borosilicate contenant un microfil de métal. Or, l'aluminium présente une température de fusion inférieure à la température de transition vitreuse des capillaires empêchant ainsi la mise en œuvre de cette approche habituelle. La présente étude a permis de pallier cette problématique et donc de mettre au point une approche innovante d'élaboration de microélectrodes en aluminium.

Les microélectrodes ainsi élaborées ont ensuite été anodisées puis caractérisées en termes d'épaisseurs, vitesse de croissance, facteur d'expansion, porosité. Notre étude a consisté dans un second temps à montrer et à comprendre l'influence des paramètres opératoires sur les caractéristiques des films anodiques poreux, et surtout à mettre en évidence les spécificités du changement d'échelle, c-à-d. de l'anodisation locale vis-à-vis d'une anodisation macroscopique usuelle.

[1] Smith, L. W.; Pingel, V. J. A micro solution-potential measuring technique, *J. Electrochem. Soc.*, **1951**, 98, 48-50. [<https://doi.org/10.1149/1.2778104>]

[2] Asoh, H.; Uchibori, K.; Ono, S. Structural features of anodic oxide films formed on aluminum substrate coated with self-assembled microspheres, *Corr. Sci.*, **2009**, 51, 1496-1500. [<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2008.11.018>]

[3] Pribat, D.; Cojocaru, C.S.; Gowtham, M.; Marquardt, B.; Wade, T.; Wegrowe, J.E.; Kim, B.S. Organisation of carbon nanotubes and semiconductor nanowires using lateral alumina templates, *C.R. Physique*, **2009**, 10, 320-329. [<https://doi.org/10.1016/j.crhy.2009.05.007>]

[4] Badets, V.; Loget, G.; Garrigue, P.; Sojic, N.; Zigah, D. Combined local anodization of titanium and scanning photoelectrochemical mapping of TiO₂ spot arrays, *Electrochimica Acta*, **2016**, 222, 84-91. [<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.10.151>]

[5] Cicutto, L.; Roche, J.; Arurault, L. Local anodizing of a newly prepared aluminum micrometric disk, *Nanomaterials*, **2022**, 12, 845. [<https://doi.org/10.3390/nano12050845>]

Quantification of UV filters using a spectroelectrochemistry-assisted deconvolution method

Gandar Aude^{(a)(b)}, Noguier Thierry^{(a)(b)}, Stien Didier^(b), Calas-Blanchard Carole^{(a)(b)}*

^(a) Université de Perpignan Via Domitia, BAE – 52 Avenue Paul Alduy, F-66860 Perpignan Cedex, France

^(b) Sorbonne Université, CNRS, Laboratoire de Biodiversité et Biotechnologie Microbienne, USR3579 – Observatoire Océanologique, Avenue Pierre Fabre, Banyuls-sur-mer, France

*aude.gandar@univ-perp.fr

UV filters are ubiquitous in our modern world. They are used in plastics [1] and other materials as well as in many personal care products for sun protection. UV filters are released in the environment and they can now be found all over the world, even in the most remote places [2]. Their impact is particularly strong in anthropized aquatic areas [3].

Because all UV filters are characterized by a broad absorption band in the ultraviolet range, we embarked upon evaluating the interest of spectroelectrochemistry for the quantification of UV filters in mixtures, assuming that UV filters would exhibit different electrochemical activity. In this study, we describe how the method can be used for the quantification of UV filters using deconvolution of total spectra before and after application of an oxidizing potential.

In this first approach, four UV filters were studied, namely, oxybenzone, avobenzone, octocrylene and octinoxate. All are allowed for cosmetic preparations and are frequently found as cosmetic ingredients in commercial products. Three of them exhibited electrochemical activity resulting in the modification of their absorption spectrum under the application of an oxidizing potential of +1.8 V vs. Ag. When working with a mixture containing both electroactive and nonelectroactive UV filters, UV-vis absorption spectra recorded before and after the application of the potential differed. The combination of spectral deconvolution of the spectra pair allowed a more accurate identification and quantification of UV filters than spectral deconvolution of the initial absorbance spectrum alone. This method was effective for the assessment of UV filters in model mixtures and commercial sun creams.

References

- [1] L. Hu, M. Tian, W. Feng, H. He, Y. Wang, L. Yang, Sensitive detection of benzophenone-type ultraviolet filters in plastic food packaging materials by sheathless capillary electrophoresis–electrospray ionization–tandem mass spectrometry, *J. Chromatogr. A*. 1604 (2019) 16–19.
- [2] A. Goksøyr, K.E. Tollefsen, M. Grung, K. Løken, E. Lie, A. Zenker, K. Fent, M. Schlabach, S. Huber, Balsa raft crossing the pacific finds low contaminant levels, *Environ. Sci. Technol.* 43 (2009) 4783–4790.
- [3] A. Sánchez Rodríguez, M. Rodrigo Sanz, J.R. Betancort Rodríguez, Occurrence of eight UV filters in beaches of Gran Canaria (Canary Islands). An approach to environmental risk assessment, *Chemosphere*. 131 (2015) 85–90.

Le pérylènediimide comme modulateur de croissance de films organiques : investigations spectroélectrochimiques

Gautier Christelle^{(a)}, Omelchuk Anna^(a), Billon Julien^(a), Breton Tony^(a),
Levillain Eric^(a), Shkirskiy Viacheslav^(a)*

^(a) Univ Angers, CNRS, MOLTECH-Anjou, SFR MATRIX, F-49000 Angers, France

*christelle.gautier@univ-angers.fr

Le contrôle de la cinétique d'électrogreffage à partir de sels de diazonium revêt une importance primordiale, notamment pour la fabrication de nanomatériaux 2D.

Le travail présenté concerne l'électroréduction d'un cation diazonium à fonctionnalité pérylènediimide (PDI). La structure particulière de ce dernier a rendu possible la modulation fine de l'épaisseur du film obtenu à l'électrode de travail, par simple ajustement du potentiel appliqué.¹ En effet, le changement d'état redox des entités PDI a permis i) de restreindre la croissance du film, ou ii) d'améliorer la propagation de charge dans la couche en croissance pour aboutir à la formation de couches organiques très épaisses ou enfin iii) de consommer le sel de diazonium en solution via une réaction redox croisée pour totalement inhiber la croissance du film. Les observations expérimentales ont été étayées par des investigations spectroélectrochimiques *in situ* visant à différencier la réduction des entités PDI dans la couche déposée et en solution (Figure 1).

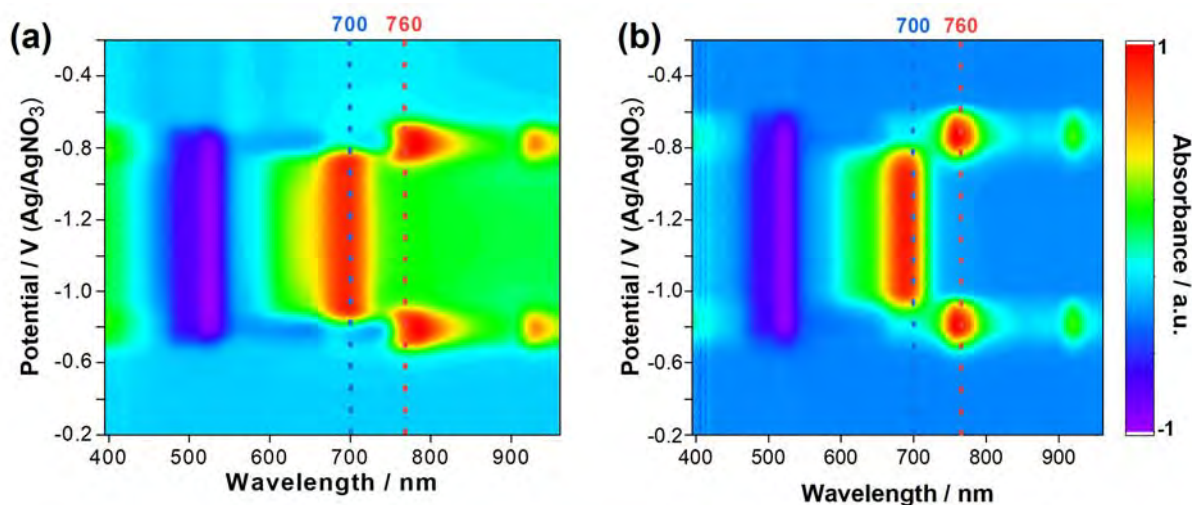


Figure 1. Variations d'absorbance obtenues lors d'un balayage cyclique des potentiels entre -0,2V et -1,3V à 10 mV/s dans CH₂Cl₂/nBu₄NPF₆ 0,1 M enregistré (a) sur un film organique de PDI immobilisé sur carbone vitreux et (b) en présence de 1mM de PDI en solution (en condition couche mince).

References

- [1] V. Shkirskiy, J. Billon, E. Levillain, C. Gautier Langmuir, 37 (2021) 12834-12841.

Modélisation Physique d'Interrupteur Moléculaire

Christophe Krzemiński ^(a)

^(a) iemn, Institut d'Electronique, de Microélectronique et de Nanotechnologies,
Université des Sciences et Technologies de Lille,
Avenue Henri Poincaré, Cité Scientifique,
59652 Villeneuve d'Ascq
[*christophe.krzeminski@univ-lille.fr](mailto:christophe.krzeminski@univ-lille.fr)

Cette modeste communication scientifique présente les résultats de modélisation théorique menés sur différentes classes d'interrupteur moléculaire. Initialement, la définition d'un interrupteur moléculaire est un composé bistable c'est-à-dire existant sous la forme de deux états distincts stables [1] (Ouvert) ou (Fermé) sous l'influence d'un stimuli (ici optique) permettant ainsi une modulation de la conductance du composé et donnant forme à la fonction d'interrupteur. Ce concept a évolué couvrant désormais un spectre large de domaines scientifiques [2]: des interrupteurs opto-mécaniques moléculaires basés sur la réaction d'isomérisation *cis*→*trans* [3], de possible mémoires [4] ou de l'optique non-linéaire [5], aux interrupteurs thermodynamiques jouant un rôle clef dans les mécanismes de régulation du vivant [6]. Dans ce résumé, l'attention est portée sur les dérivés Azobenzène étudiés dans le cadre de la mécanique quantique classique *Ab-initio* utilisant une description de la structure électronique de la molécule basée sur la fonctionnelle de la densité (DFT) permettant de déterminer les conformations stables des composés moléculaires, d'estimer leurs propriétés électroniques [7], optiques ou en fonction de la charge. La proposition est que pour la conception de ces interrupteurs moléculaires opto-mécaniques, il est nécessaire de préserver les propriétés de la liaison N=N de l'azobenzène et de la bande π - π^* que ce soit via la résonance électronique d'états π ou via l'addition de cycles aromatiques ou l'augmentation de la longueur effective de conjugaison C_{π} . L'autre problématique concerne les aspects conformationnels vis-à-vis de l'espace libre nécessaire à cette transition. Préserver la planarité de la conformation moléculaire *trans* ainsi que limiter la délocalisation électronique de l'état *cis* semble nécessaire en terme de propriétés d'absorption et d'adressage optique de l'interrupteur moléculaire.

Remerciements: cette étude est réalisée dans le cadre du contrat EVOLMONET de l'Agence Nationale de la Recherche (anr) porté par l'équipe NCM de l'iemn UMR 8520 et MOLTECH-Anjou, UMR 6200 de l'Université d'Angers.

Références

- [1]Jean-Pierre et Christophe Coudret, *Chemical Approaches of molecular switches*, Vol. 852, n° 1, p. 116-132, (1998).
- [2]Albert C. Fahrenbach Scott Warren, Jared T. Incorvati, Alyssa-Jennifer Avestro, Jonathan C. Barnes, J. Fraser Stoddart et Bartosz A. Grybowski, *Organic Switch for Surfaces and Devices, Advanced Materials*, (2012).
- [3]Thorsten Huget *et al.*, *Single-Molecule Optomechanical Cycle*, Science, Vol. 296, p. 1103, (2002).
- [4]Brian J. Cafferty, Alexei S. Ten, Michael J. Fink, Scott Morey, Daniel J. Preston, Milan Mrksich et George M. Whitesides, *Storage of Information Using Small Molecules*, ACS Central Science, Vol. 5, p. 911-916, (2019).
- [5]Ana-Maria Albu, Vlad Marian Târpă, *Polymer Architectures for Optical and Photonic Applications, Nonlinear Optics*, (2021).
- [6]Paul W. Chun, *Thermodynamic Molecular Switch in Biological Systems*, International Journal of Quantum Chemistry, Vol. 80, p. 1181-1198, (2000).
- [7]Jean-Luc Bredas, *Mind the Gap !*, Material Horizons, Vol. 1, p.17-19, (2014).

Cathodic Photoinduced Electrochemiluminescence on Silicon Electrodes

Descamps Julie^{(a)}, Zhao Yiran^(b), Yu Jing^(a), Loget Gabriel^(b), Sojic Neso^(a)*

^(a) University of Bordeaux, Bordeaux INP, ISM, UMR CNRS 5255, 33607 Pessac, France.

^(b) Univ Rennes, CNRS, ISCR-UMR 6226, F-35000 Rennes, France.

*julie.descamps@enscbp.fr

Electrochemiluminescence (ECL) is light emission of a luminophore at an electrode surface upon a voltage[1]. It is a powerful technique used for analysis and bio-imaging[2] but its mechanism is highly exergonic and requires high potentials. For that reason, we introduce photoelectrochemistry on illuminated semiconductors (SCs) wherein an electrode absorbs light, as opposed to ECL. A depleted SC (electrons in the case of a p-type SC photocathode) is employed to photogenerate minority carriers and hence decreases the potential required[3] to trigger the ECL reaction.

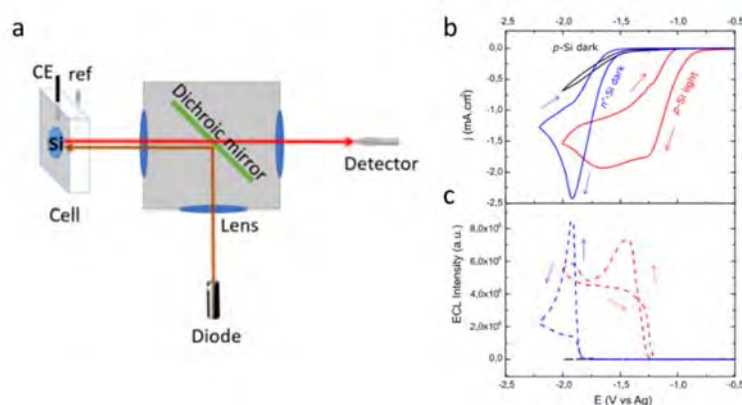


Figure 1. **a)** Scheme of the photoelectrochemical setup employed for the study of PECL. **b)** CVs recorded on *p*-Si under IR light (red) and *n*⁺-Si in the dark (blue) in the presence of 1 mM [Ru(bpy)₃]²⁺ + 10 mM BPO + 0.2 M TBAPF₆ in ACN at 50 mV s⁻¹. **c)** Corresponding ECL intensity profiles.

In recent year, several studies showed the success of anodic PECL on *n*-type SCs [4]. In this communication, we report for the first time P-ECL on *p*-type silicon (after HF treatment) with inverse path: reductive oxydation with the ECL system [Ru(bpy)₃]²⁺ as luminophore and BPO as coreactant in organic solvent.

References

- [1] M.M. Richter, Electrochemiluminescence (ECL), Chem. Rev. 104 (2004) 3003–3036.
- [2] J. Dong, Y. Lu, Y. Xu, F. Chen, J. Yang, Y. Chen, J. Feng, Direct imaging of single-molecule electrochemical reactions in solution, Nature. 596 (2021) 244–249.
- [3] M.X. Tan, P.E. Laibinis, S.T. Nguyen, J.M. Kesselman, C.E. Stanton, N.S. Lewis, Principles and Applications of Semiconductor Photoelectrochemistry, in: K.D. Karlin (Ed.), Progress in Inorganic Chemistry, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, 2007: pp. 21–144.
- [4] Y. Zhao, J. descamps, S. Ababou-Girard, J.-F. Bergamini, L. Santinacci, Y. Léger, N. Sojic, G. Loget, Metal-Insulator-Semiconductor Anodes for Ultrastable and Site-Selective Upconversion Photoinduced Electrochemiluminescence, Angew Chem Int Ed. (2022) anie.202201865.

Les nitrures de carbone amorphes : analyses Mott-Schottky et intégration dans des cellules solaires à pérovskite électrodéposée

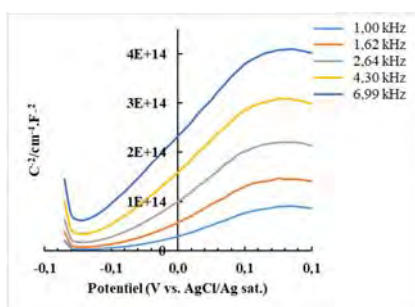
Dandal Youssof^(a), El Saddy Michel^(a), Bazin Cyrille^(a), Pillier Françoise^(a),
Billon Florence^(a), Pailleret Alain^{(a)*}

^(a) Sorbonne Université, CNRS, Laboratoire Interfaces et Systèmes Electrochimiques (LISE, UMR 8235), 4 place Jussieu, F-75005, Paris, France

*alain.pailleret@sorbonne-universite.fr

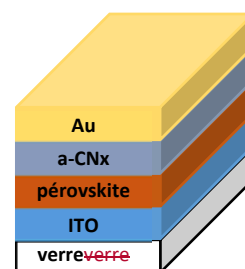
Les nitrures de carbone amorphes (a-CN_x) en couches minces riches en azote sont encore trop méconnus à ce jour. La littérature récente indique néanmoins que des couches d'a-CN_x présentant un comportement de semi-conducteur de type n ainsi qu'un effet photovoltaïque évident ont pu être synthétisées [1,2]. Cela dit, la diversité des conditions de synthèse et les quelques études éparées portant sur les propriétés opto-électroniques des a-CN_x riches en azote ne permettent pas à ce jour de comprendre l'influence des paramètres de dépôts sur les propriétés des a-CN_x semi-conducteurs.

Afin de palier à cette situation, des couches minces d'a-CN_x ont été déposées par pulvérisation réactive cathodique magnétron pour différentes valeurs des paramètres de dépôts jugés les plus déterminants que sont la pression totale, la pression partielle en diazote et la puissance. Elles ont été soumises à des mesures électrochimiques de type Mott-Schottky, connues pour permettre la détermination du type n ou p, de la densité de porteurs et du potentiel de bande plate d'un semi-conducteur, à l'interface semi-conducteur/solution électrolytique. Le gap, l'épaisseur, la composition atomique, la conductivité électronique et l'hybridation C/N au sein de ces couches ont été caractérisés à l'aide des techniques de spectrophotométrie UV-visible, de SEM-FEG, de mesures nucléaires (NRA et ERDA), de mesure 4 pointes et de FTIR respectivement. Ces données ont été ensuite exploitées pour tenter d'établir une corrélation entre les conditions de dépôt, la composition chimique (distributions atomique et d'hybridations C/N) et les propriétés opto-électroniques de ces couches.



Analyse Mott-Schottky d'une couche d'a-CN_x déposée à 50 W, 75% N₂ et à 1 Pa (à gauche).
Réf. : AgCl/Ag saturée en KCl. CE : Pt.
Electrolyte : H₂O/KCl (0,1 M)

Cellule étudiée : cellule solaire à pérovskite modifiée par une couche d'a-CN_x (à droite).



L'ensemble de ces données a également permis de sélectionner certains échantillons en vue de leur association avec des couches minces de pérovskites électrodéposées pour la constitution de cellules solaires à pérovskites modifiées de type verre/ITO/pérovskite/a-CN_x/Au. Ces cellules ont été élaborées en recouvrant dans un premier temps des électrodes verre/ITO par électrodépôt de films de PbO₂ qui ont ensuite été convertis en PbI₂ puis en pérovskite MAPbI₃ par trempage dans des solutions alcooliques contenant respectivement HI et MAI (iodure de méthylammonium). L'assemblage verre/ITO/pérovskite ainsi produit a alors été recouvert d'une couche d'a-CN_x, puis d'une couche d'or déposée sous vide par voie thermique. Les cellules obtenues jusqu'à présent révèlent un rendement de conversion d'environ 5 %. Leur mode de fonctionnement ainsi que les perspectives d'optimisation de leurs performances seront discutés à l'aide des données existantes.

Références

[1] J.C. Byers *et al.*; Russ. J. of Electrochem., 56(10) (2020), 859-867.

[2] J.C. Byers *et al.*; ACS Appl. Mater. Interfaces, (2012), 4(9), 4579-4587

Electrochemical Properties of Some Luminescent Rhenium Complexes

Saquet Alix^{(a,b)}, Moreau Alain^(a,b), Poirot Alexandre^(c), Benoist Eric^(c),
Fery-Forgues Suzanne^(c), Delavaux-Nicot Béatrice^{(a,b)*}*

^(a) Laboratoire de Chimie de Coordination, CNRS – UPR 8241, 205 route de Narbonne, BP 44099, 31077 Toulouse Cedex 4, France

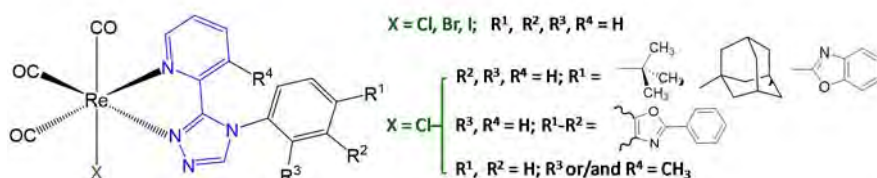
^(b) Université de Toulouse UPS, INPT 31077 Toulouse Cedex 4, France

^(c) SPCMIB, CNRS UMR 5068, Université Toulouse III Paul-Sabatier, 118 route de Narbonne, 31062 Toulouse cedex 9, France

...

*alix.saquet@lcc-toulouse.fr; *beatrice.delavaux-nicot@lcc-toulouse.fr

Transition metal complexes that exhibit strong solid-state luminescence enhancement (SLE) attract increasing interest given their numerous applications for bioimaging and luminescent materials [1]. Those showing mechanoresponsive luminescence (MRL) are also highly sought after for the fabrication of smart devices for sensing, optoelectronics, and security [2]. However, systematic studies to access their rational design are still rare. Recently, we have prepared new tricarbonylrhenium(I) complexes with a versatile molecular structure. Their bidentate chelating ligand, i.e. a 3-(2-pyridyl)-1,2,4-triazole or a 4-(2-pyridyl)-1,2,3-triazole (pyta) moiety with appended phenyl ring, differs by its isomerism. The presence of alkyl substituents on the phenyl ring or the integration of the phenyl ring into a larger aromatic unit have also been considered. Moreover, the halide ligand may vary from chloride to iodide (Fig. 1). For the first time, it was evidenced that grafting a non-coordinated π -conjugated fragment on the N(4) atom of a 1,2,4-triazole group can be of high value for the design of efficient light-emitting materials based on rhenium complexes³. Some of them even present MRL properties unsurpassed for Re complexes.⁴⁻⁶



We will give some examples showing how electrochemistry is a method of choice to clearly visualize and better understand some key factors of this study. Moreover, the provided data are in perfect agreement with theoretical calculations and optical properties.

References

- [1] P. Alam, C. Climent, P. Alemany, I. R. Laskar, J. Photochem. Photobiol. C. 41 (2019) 100317.
- [2] P. Xue, J. Ding, P. Wang, R. Lu, J. Mater. Chem. C. 4 (2016) 6688–6706.
- [3] J. Wang, B. Delavaux-Nicot, M. Wolff, S. Mallet-Ladeira, R. Métivier, E. Benoist, S. Fery-Forgues, Dalton Trans. 47 (2018) 8087–8099.
- [4] J. Wang, A. Poirot, B. Delavaux-Nicot, M. Wolff, S. Mallet-Ladeira, J. P. Calupitan, C. Allain, E. Benoist, S. Fery-Forgues, Dalton Trans. 48 (2019) 15906–15916.
- [5] J. P. Calupitan, A. Poirot, J. Wang, B. Delavaux-Nicot, M. Wolff, M. Jaworska, R. Métivier, E. Benoist, C. Allain, S. Fery-Forgues, Chem. Eur. J. 27 (2021) 4191–4196.
- [6] A. Poirot, C. Vanucci-Bacqué, B. Delavaux-Nicot, N. Leygue, N. Saffon-Merceron, F. Alary, F. Bedos-Belval, E. Benoist, S. Fery-Forgues, Dalton Trans. 50 (2021) 13686–13698.

Electroreduction of NHC-CO₂ adducts

Agustin Morales^{ab}, Alix Saquet^{ac}, Olivier Baslé^{*a}, Sébastien Bontemps^{*a}, Agustí Lledós^{*b}

^a Laboratoire de Chimie de Coordination, CNRS – UPR 8241, 205 route de Narbonne, BP 44099, 31077 Toulouse Cedex 4, France.

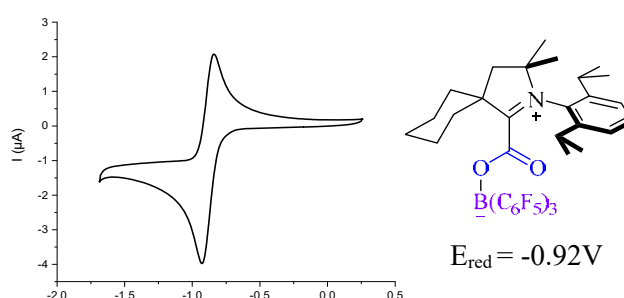
^b Departament de Química, Universitat Autònoma de Barcelona, Cerdanyola del Vallès Barcelona, 08193 Spain.

^c Université de Toulouse UPS, INPT 31077 Toulouse Cedex 4, France

...

alix.saquet@lcc-toulouse.fr; agustin.moralesaguilar@lcc-toulouse.fr

The single electron reduction of free CO₂ (-2.6V vs SCE in acetonitrile)^[1] to the corresponding radical anion requires very low potentials to occur. *N*-Heterocyclic Carbenes (NHCs) are known to react reversibly with CO₂ yielding NHC-CO₂ adducts.^[2] The one-electron reduction of such adducts has been barely explored as only one example has been reported with a particular cAAC-type carbene.^[3,4] In this contribution, we present the conclusions of our combined experimental-theoretical study on the use of NHC and Lewis acid to facilitate CO₂ monoelectronic reduction.



References

- [1] D. C. Grills, Y. Matsubara, Y. Kuwahara, S. R. Golisz, D. A. Kurtz and B. A. Mello, *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, 5, 2033-2038.
- [2] M. Pareek, Y Reddi and R. B. Sunoj, *Chem. Sci.* **2021**, 12, 7973-7992.
- [3] L. E. Lieske, L. A. Freeman, G. Wang, D. A. Dickie, R. J. Gilliard, C. W. Machan, *Chem. Eur. J.* **2019**, 25, 6098-6101.
- [4] D. J. D. Wilson, C. W. Machan, R. J. Guillard, Jr. et al, *Chem. Sci.* **2021**, 12, 3544.

Investigation of one-electron mechanistic regime in dirhodium(II) catalyzed C-H amination

A. Sournia-Saquet^{(a)*}, I. Ruzhylo^(a), J. Guimaraes^(b), A. Moreau^(a),
E. Manoury^(a), R. Poli^(a,c), A. Labande^(a) and P. Dauban^(b)

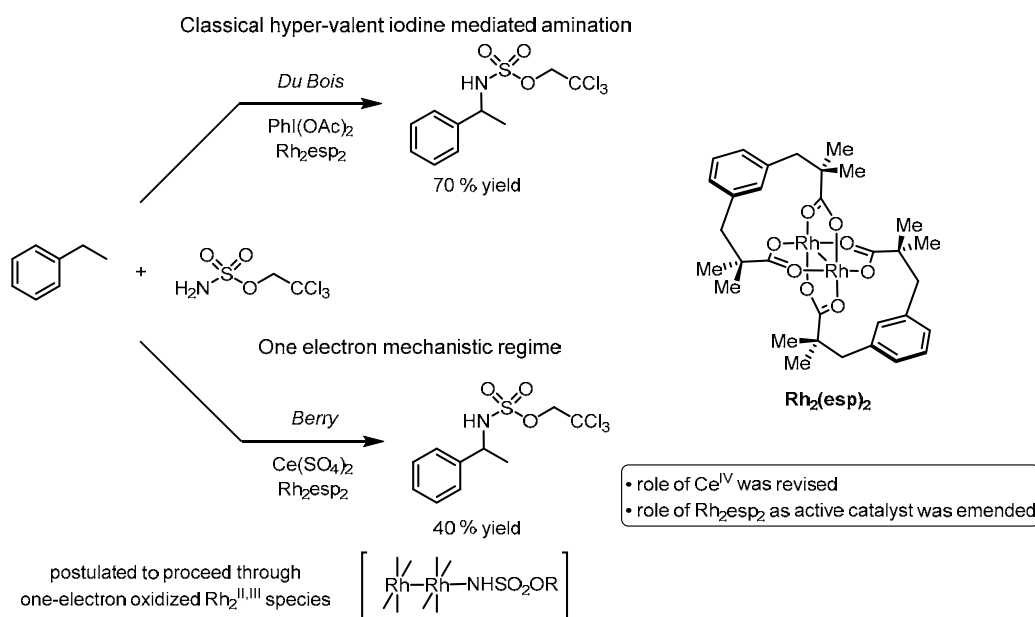
^(a) LCC-CNRS, Université de Toulouse, CNRS, INPT – 205 route de Narbonne, 31077 Toulouse

^(b) Institut de Chimie des Substances Naturelles, CNRS, Univ. Paris-Sud, Université Paris-Saclay, Gif-sur-Yvette, France

^(c) Institut Universitaire de France – 1, rue Descartes, 75231 Paris

*alix.saquet@lcc-toulouse.fr

The dirhodium-catalyzed direct conversion of a C-H bond into a C-N bond through metal-nitrenes is an atom-economical reaction of paramount interest to streamline the synthesis of complex molecules.^[1] The classical conditions of dirhodium-catalyzed nitrene transfer require stoichiometric amounts of hypervalent iodine reagent, which can lead to catalyst degradation.^[2] However, in 2011, Berry *et al.* reported reaction conditions which can operate without the ubiquitous hypervalent iodine oxidant, but use a cheap one-electron Ce(IV) oxidant instead.^[3]



Nevertheless, in this work we report electrochemical, UV and catalytic studies that question the existence of Berry's one-electron mechanistic regime for dirhodium-catalyzed amination. Our study has revealed that the chemical transformation occurs in the absence of dirhodium catalyst and the role of Ce(IV) just as oxidant was underestimated.

References

- [1] B. Darses, R. Rogrigues, L. Neuvill, M. Mazurais, P. Dauban, *Chem. Commun* **2017**, 53, 493.
- [2] D. N. Zalatan, J. Du Bois, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131 (22), 7558.
- [3] K. P. Kornecki, J. F. Berry, *Chem. Eur. J.* **2011**, 17 (21), 5827.

Quantification des produits d'électrolyse de l'urée en milieu alcalin

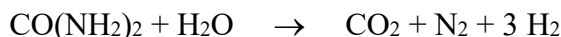
Benyahia Raihana^(a), Rebiai Lamia^(a), Cachet-Vivier Christine^{(a)},
Muller Diane^(a), Melissa Lopez Viveros^(b), Azimi Sam^(b), Rocher Vincent^(b),
Torralba Encarnacion^(a), Bastide Stéphane^(a)*

^(a)Université Paris Est, ICMPE (UMR 7182), CNRS, UPEC, F- 94320 Thiais, France

^(b) Département Innovation du Syndicat Interdépartemental pour l'Assainissement de l'Agglomération Parisienne (SIAAP), Colombes, France

*raihana.benyahia@cnrs.fr

Les urines contiennent 80% de l'azote qui arrive en station d'épuration (STEP). Le traitement biologique d'élimination de l'azote couramment utilisés en STEP est consommateur d'énergie et coûteux. Un traitement couplé à une collecte sélective des urines pourrait représenter une alternative intéressante pour réduire la consommation énergétique, améliorer la qualité de l'effluent et la capacité de traitement des STEP [1]. Dans ses travaux, G. Botte [2] a montré que l'oxydation électrochimique de l'urée se produisait sur des matériaux à base de nickel en milieu alcalin selon la réaction globale :



Cette réaction permet la dégradation de l'urée (polluant) à l'anode et la production d'hydrogène (carburant vert) à la cathode. Les dosages portent généralement sur les proportions de N₂ et O₂ produits en phase gazeuse à l'anode et le pourcentage de H₂ formé à la cathode. Cependant, à notre connaissance, peu de travaux font état de bilans matière réalisés sur des intermédiaires solubles issus de réactions secondaires pouvant exister, ni de leurs rendements faradiques. On peut cependant citer un article récent dans lequel les auteurs ont trouvé des rendements faradiques de 80% pour l'oxydation de l'urée en nitrites ainsi que des traces de nitrates et de N₂O [3]. Ce travail montre ainsi l'existence de réactions secondaires qui jusque-là n'avait pas été rapportées.

Pour notre part, nous avons réalisé des électrolyses sur une plaque de nickel dans des solutions d'urée et d'urine synthétique alcalinisées, à des potentiels fixés à partir des résultats de voltampérométrie. Les produits de réactions ont été quantifiés par différents moyens analytiques (chromatographie en phase gazeuse, et chromatographie ionique).

Nos résultats montrent qu'à la cathode, H₂ est collecté avec un rendement de 100% (i.e., l'hydrogène est la seule réaction). À l'anode, la formation des nitrites est confirmée avec des rendements faradiques allant jusqu'à 70% et dépendant du potentiel d'électrolyse. Une partie de la charge anodique concerne la formation de O₂ qui augmente logiquement quand on se rapproche du mur de l'eau. Ainsi, dans le contexte globale de la mise au point d'un traitement d'élimination de l'azote de l'urine, la sélectivité vers N₂ doit être améliorée, ce qui sera investigué à travers l'élaboration de catalyseurs bimétalliques Ni-co-élément spécifiques.

References

- [1] Wilsenach, J. A.; van Loosdrecht, M. C. Integration of Processes to Treat Wastewater and Source-Separated Urine. *J. Environ. Eng.*, 132 (2006), 331.
- [2] B. K. Boogs, R. L. King, G. Botte. Urea electrolysis: direct H₂ production from urine. *ChemComm*, 32 (2009) 4859.
- [3] J. Li, J. Li, T. Liu, L. Chen, Y. Li, H. Wang, X. Chen, M. Gong, Z.-P. Liu, and X. Yang*, *Angew. Chem. Int. Ed.* 60 (2021) 26656– 26662

Électrosynthèse de nanoparticules d'oxydes métalliques et criblage operando de leur réactivité par SECM

Noël Jean-Marc^{(a)*}, Miranda Vieira Mathias^(a), Lemineur Jean-François^(a),
Médard Jérôme^(a), Combella Catherine^(a), Kanoufi Frédéric^(a)

^(a) ITODYS, Université Paris Cité, CNRS – 5, rue Jean-Antoine de Baïf, Paris Cedex 13, France

*jean-marc.noel@cnrs.fr

Les nanoparticules (NPs) à base d'oxydes métalliques possèdent des propriétés physico-chimiques attrayantes pour de nombreuses applications telles que la bio et la nano-médecine, l'optique, l'électrocatalyse, les capteurs, etc.¹ Ces propriétés étant étroitement liées à leurs caractéristiques intrinsèques (composition, taille, morphologie, etc.), il est indispensable de pouvoir établir des relations claires entre leur structure et leur activité afin d'en optimiser leur efficacité une fois intégrées dans des dispositifs.

Ce travail propose de développer une méthodologie électrosynthétique permettant de produire une diversité de NPs colloïdales (taille et/ou forme) dans la couche de diffusion d'une microélectrode. Le confinement de cette voie de synthèse en utilisant le microscope électrochimique (SECM) dans un mode génération collection,² permet simultanément leur formation et leur collection par nanoimpacts électrochimiques, NIE,³ sur une deuxième microélectrode comme illustré sur la Figure 1. Ce couplage SECM-NIE utilisé ici dans le cadre de l'électrosynthèse de NPs d'oxydes d'argent (Ag₂O) ou de nickel (Ni(OH)₂) a permis d'analyser dynamiquement leur formation⁴ ou leur activité électrocatalytique ouvrant la voie vers l'établissement de relations structure-activité à haut débit.

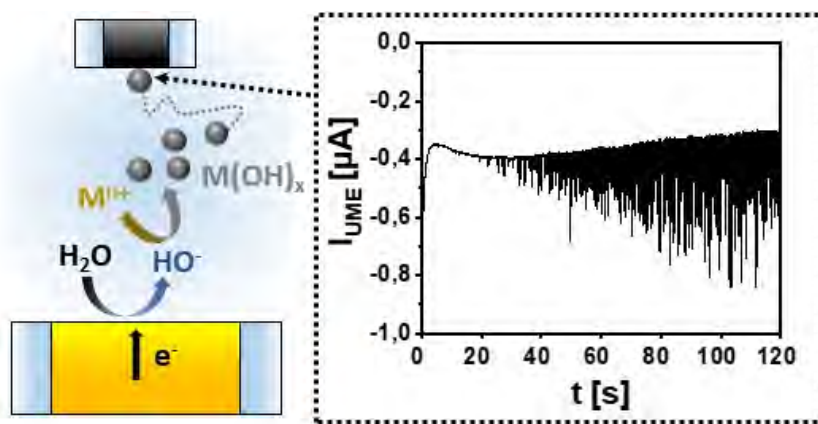


Figure 1: Etude par SECM-NIE de l'électrosynthèse de NPs d'oxydes métalliques.

References

1. A. V Nikam, B.L. V Prasad, A.A. Kulkarni, Wet chemical synthesis of metal oxide nanoparticles: a review, *CrystEngComm.*, **20** (2018) 5091-5107.
2. A. J. Bard and M. V. Mirkin, *Scanning Electrochemical Microscopy* 2nd edition, CRC Press, (2012).
3. M. Miranda Viera, J.-F. Lemineur, C. Combella, F. Kanoufi, J.-M. Noël, *Electrochem. Commun.*, **124** (2021) 106950.
4. P. A. Defnet, T. J. Anderson and B. Zhang, *Current Opinion in Electrochemistry*, **22** (2020) 129-135.

Ternary catalysts Decatungstate/Fe₃O₄/H₂O₂: Contribution of electrochemistry in the investigation of oxidative mechanism

Cheng Peng, Mousty Christine, Sarakha Mohamed, and Mailhot Gilles**

Université Clermont Auvergne, CNRS, Clermont Auvergne INP, Institut de Chimie de Clermont Ferrand (ICCF) UMR 6296, BP 80026, F-63171, Aubière cedex, France

*Christine.Mousty@uca.fr and Gilles.Mailhot@uca.fr

Decatungstate (W₁₀O₃₂⁴⁻, abbreviated DT), as one kind of polyoxometalates catalyst, was widely used in organic chemistry and wastewater depollution [1]. Oxidation reactions with sodium decatungstate (NaDT) associated with hydrogen peroxide (H₂O₂) as “green” methods for organic synthesis have gained significant impetus over the past [2,3].

In the present work, ternary catalysts based on DT/Fe₃O₄/H₂O₂ have been developed for the selective oxidation of aromatic compounds into nitroso compounds, namely the antibiotic sulfapyridine (SPD) into nitroso-sulfapyridine (N-SPD). Two different catalytic species, the soluble sodium decatungstate (NaDT) and insoluble tributylammonium decatungstate (TBADT), were associated with magnetite nanoparticles (nano-Fe₃O₄) to perform the oxidative reaction in the presence of H₂O₂. The ternary system (NaDT/Fe₃O₄/H₂O₂) appears to be a powerful system for the efficient (until 97%) and selective conversion (until 81%) of amine substrates to their nitroso-derivatives.

In order to confirm the possible interactions between NaDT or TBADT and nano-Fe₃O₄ that leads to an efficiency of SPD conversion, we have studied, by cyclic voltammetry (CV), the electrochemical behavior of NaDT at a bare pyrolytic carbon electrode (PGE) and a Fe₃O₄ modified electrode (Fe₃O₄/PGE) in the presence of H₂O₂ in acidic electrolyte. For comparison, the CVs of Fe₃O₄/PGE and TBADT/PGE and TBADT-Fe₃O₄/PGE were also investigated in the presence of H₂O₂. These CV experiments reveal that an electrocatalytic reduction of H₂O₂ occurs with NaDT in solution or with a TBADT/PGE modified electrode, with an increase of the catalytic current as a function of H₂O₂ concentration. On the other hand, the Fe₃O₄/PGE electrode displays also an Electron-Fenton behavior in the presence H₂O₂. Interestingly, the catalytic currents obtained in the presence of H₂O₂ with the ternary systems, NaDT + Fe₃O₄/PGE or TBADT-Fe₃O₄/PGE, were systematically much higher than those recorded using DT species alone. This indicates that there is an interaction between DT and magnetite leading to an enhancement of the electrocatalytic process. In the present poster we will show how this electrochemical study has contributed to ascertain the mechanism of selective oxidation.

References

- [1] P. Cheng, Y. Wang, M. Sarakha, G. Mailhot, J. Photochem. Photobiol. Chem. 404 (2021) 112890.
- [2] P.L. Gkizis, I. Kalara-Lafkioti, D. Varelas, I. Tamiolakis, G.S. Armatas, I.N. Lykakis, *Biointerface Res. Appl. Chem.* 4 (2014) 857–860.
- [3] F. Bigi, A. Corradini, A.; C. Quarantelli, C.; G. Sartori, G. J. Catal. 250 (2007) 222–230.

Investigation of CuAl-layered double hydroxides as efficient electrocatalysts of CO₂ reduction

TARHINI Ali^{(a)}, GUYOT Mélanie^(b), COSTENTIN Cyrille^(b), CHARDON-NOBLAT Sylvie^(b), MOUSTY Christine^(a), PREVOT Vanessa^(a)*

^(a) Institut de Chimie de Clermont-Ferrand, Clermont-Ferrand (France)

^(b) Département de Chimie Moléculaire, Grenoble (France)

* ali.tarhini@etu.uca.fr

The emission of CO₂ by industrial action has a serious impact on our environment which leads us to look for ways to decrease the emitted CO₂ to the atmosphere. The electrochemical conversion of CO₂ (CO₂ER) into other molecules such as CO, HCOOH, CH₃COOH, and CH₄ is one of the many ways to achieve this goal. Not only it will help to reduce pollution, but it will also convert CO₂ to valuable products to use as a feedstock.^[1] Recently, efficient copper based electro-catalysts for CO₂ER were prepared from layered double hydroxides (LDH) ^[2]. Using CuAl-NO₃ LDH prepared by the coprecipitation method and thermal treatments, a morphology control allowed to improve the catalytic activity by tailoring the structure of active sites and increasing the surface area/number of active sites. The resulting catalyst promoted the electrochemical conversion, in galvanostatic conditions, of CO₂ to CO and HCOOH with a faradaic efficiency (FY) up to 42% and 22%, respectively.

In the present work, the influence of the chemical composition of Cu based LDH of both the layer and the interlayer domain on the CO₂ER was studied. Several copper based LDH were synthesized by varying the synthetic method and taking into account the Cu/Al ratio and the interlayer anion (CO₃²⁻, Acetate Ac and dodecylsulfate SDS). The electrochemical behavior of these phases was first studied in cyclic voltammetry in different electrolytes under CO₂ saturated atmosphere in order to put in light their electrocatalytic behavior towards CO₂ER. The experimental parameters were optimized to perform the macroscale electrolyses. Among the different phases tested, Cu₂Al-CO₃ LDH phase prepared by coprecipitation showed the highest faradic yield of HCOOH in 0.5 M KCl, reaching 48%

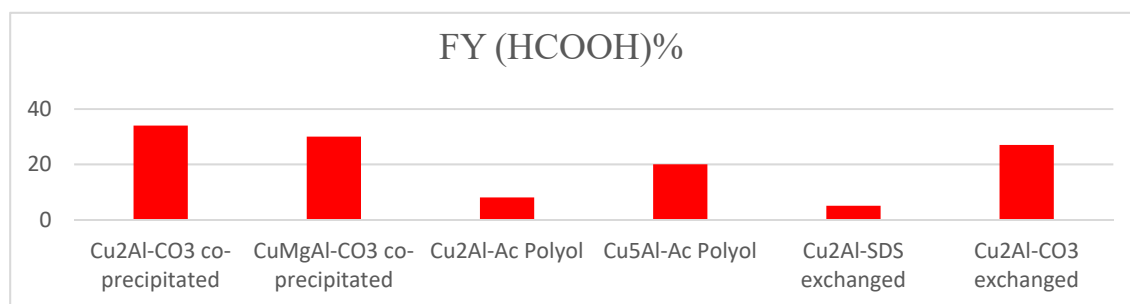


Figure.1: Faradic yields of HCOOH formation by copper based LDH synthesized by different methods in 0.45 M KHCO₃

The authors would like to thank the French ANR (CALHYCO₂ - ANR-19-C05-0015) for their financial support

References

- [1] H.-R. M. Jhong,; S. Ma, P. J. A. Kenis, Curr. Opinion Chem. Eng. 2 (2013) 191-199.
- [2] K. Iwase, T. Hirano, I. Honma, ChemSusChem, 15 (2022) 1-6

Are FeTSPP based-hybrids layered materials efficient for electrochemical activation of CO₂?

TARHINI Ali^(a), GUYOT Mélanie^(b), AGUIRRE-ARAQUE Juan^(c), COSTENTIN Cyrille^(b), CHARDON-NOBLAT Sylvie^(b), ROGEZ Guillaume^(c), PREVOT Vanessa^(a), MOUSTY Christine^(a)

^(a) Institut de Chimie de Clermont-Ferrand, Clermont-Ferrand (France)

^(b) Département de Chimie Moléculaire, Grenoble (France)

^(c) Institut de physique et chimie des matériaux de Strasbourg, Strasbourg (France)

Homogenous electro-catalyst such as iron (III) tetra-phenyl porphyrins (FeTPP) showed an efficient transformation of CO₂-to-CO in organic and aqueous media^[1]. To improve the catalytic durability and enhance the catalytic efficiency, heterogeneous electro-catalysts were prepared by the intercalation of (4-sulfonatophenyl)-porphyrin-Fe(III) chloride (FeTSPP) in layered double hydroxides (LDH)^[2] and layered simple hydroxides (LSH)^[3]. The structural and morphological characteristics of ZnCr-FeTSPP LDH and Zn-FeTSPP LSH were compared. Then, the electroactivity of immobilized FeTSPP was tested in different electrolytes under inert atmosphere Ar or in the presence of CO₂. Based on these results, a preparative scale electrolysis was performed to determine the selectivity and the faradic efficiency of the transformation of CO₂ to CO. Preliminary results indicated that electrolysis performed in presence of immobilized Fe porphyrin do not lead as expected to CO formation but selectively to H₂ production. Assumptions about these results will be discussed.

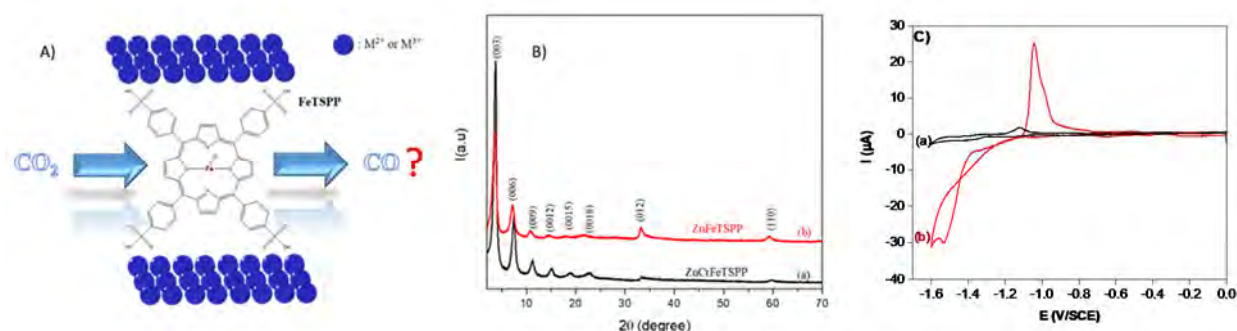


Figure 1: A) Schematic presentation of FeTSPP based layered hybrid materials B) X-ray diffractograms of ZnCr-FeTSPP (a) and Zn-FeTSPP (b), C) Cyclic voltammograms of ZnCr-FeTSPP/GCE a) Ar pH 8.6, b) CO₂ pH 4.5 ($v = 50 \text{ mV s}^{-1}$).

The authors would like to thank the French ANR (CALHYCO2 - ANR-19-C05-0015) for their financial support

References

- [1] C Costentin, M. Robert, J.M. Savéant, A. Tatin, *PNAS* 112 (2015) 6882-6886.
- [2] C. Taviot-Guého, M. Halma, K. Charradi, C. Forano, C., Mousty, *New J. Chem.* 35 (2011) 1898–1905
- [2] J. Demel, P. Kuba, I. Jirka, P. Kovar, M. Pospisil, K. Lang, *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 16321–16328

Etude de l'influence des hydroxydes de nickel sur les performances en HER pour l'électrolyse alcaline de l'eau

BUKOWSKI Arthur ^{(a, b)*}, *DESCHAMPS Fabien* ^(b), *VANHUMBEEK Jean-François* ^(c) *DESEURE Jonathan* ^(a), *CHATENET Marian* ^(a)

^(a) LEPMI – 1130 Rue de la Piscine, 38402 Saint Martin d'Hères, France

^(b) John Cockerill - Av. Greiner, 1 - BE 4100 Seraing, Belgium

^(c) CRM Group Avenue du Bois Saint Jean 21, Quartier Polytech 4, B - 4000 Liège, Belgium

*arthur.bukowski@grenoble-inp.fr

L'électrolyse de l'eau est une technologie prometteuse pour la production d'hydrogène vert (sans émission de CO₂). Néanmoins, son développement est freiné par le coût des matériaux utilisés dans les électrodes afin de catalyser les réactions électrochimiques (métaux précieux) [1].

Afin de réduire la part de métaux précieux (platine, iridium), de nombreuses recherches se concentrent sur l'électrolyse en milieu alcalin. A pH élevé, il est possible d'utiliser des électrodes sans métaux nobles sans compromettre leur performance et leur stabilité. Le nickel, métal de transition non noble, est souvent employé à l'anode et à la cathode avec des performances qui varient beaucoup d'une étude à l'autre. En tant que cathode (pour le dégagement d'hydrogène), il a été montré que le nickel atteint ses meilleures performances si la surface de l'électrode est composée de sites de nickel métalliques et d'hydroxydes de nickel [2]. Il est alors intéressant de comprendre comment cet équilibre de composition de surface peut être atteint et comment le conserver dans le temps afin d'éviter une perte de performance.

Pour cela, des études préliminaires ont été réalisées sur du nickel polycristallin avec différents taux de couvertures d'oxydes pour obtenir les meilleures performances. Dans un second temps, différentes méthodes ont été étudiées pour réduire des surfaces de nickel totalement oxydées et revenir à un état de surface présentant des sites métalliques et d'hydroxydes de nickel. Des méthodes électrochimiques (polarisation et cyclage à différentes vitesses) ainsi que des agents réducteurs (Na₂SO₃, NaBH₄, H₂) ont été testés et comparés.

A terme, ces méthodes pourraient être appliquées à des électrodes de grandes surfaces développées telles que des mousses ou des feutres de nickel, pour que leur composition soit modifiée afin de maintenir le bon ratio de sites métalliques/hydroxydes de nickel dans le temps [3]. Ces méthodes d'activations du nickel pourraient être d'un grand intérêt pour régénérer des électrolyseurs alcalins arrêtés pour maintenance et dont les électrodes se sont trop oxydées.

References

- [1] S. Kiemel, T. Smolinka, F. Lehner, J. Full, A. Sauer, and R. Mische, "Critical materials for water electrolyzers at the example of the energy transition in Germany," *Int. J. Energy Res.*, vol. 45, no. 7, pp. 9914–9935
- [2] A. G. Oshchepkov, A. Bonnefont, and E. R. Savinova, "On the Influence of the Extent of Oxidation on the Kinetics of the Hydrogen Electrode Reactions on Polycrystalline Nickel," *Electrocatalysis*, vol. 11, no. 2, pp. 133–142
- [3] S. Anantharaj, S. Noda, V. R. Jothi, S. C. Yi, M. Driess, and P. W. Menezes, "Strategies and Perspectives to Catch the Missing Pieces in Energy-Efficient Hydrogen Evolution Reaction in Alkaline Media," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 60, no. 35, pp. 18981–19006

Operando characterization of Fe-N-C pyrolyzed catalysts during hydrogen peroxide reduction by scanning electrochemical microscopy

Sánchez-Sánchez Carlos M.^{(a)*}, Candia-Onfray Christian^(a,b,c), Venegas Ricardo^(a,b,c), Zhang Lin^(a), Juillard Sophie^(a), Salazar Ricardo^(c), Marco Jose F.^(d), Menéndez Nieves^(e), Recio F. Javier^(b,e), Vivier Vincent^(f)

- ^(a) Sorbonne Université, CNRS, Laboratoire Interfaces et Systèmes Electrochimiques, LISE, 4 place Jussieu, F-75005 Paris, France
- ^(b) Laboratorio de Materiales y Energía, Facultad de Química y de Farmacia, Pontificia Universidad Católica de Chile, Santiago, Chile.
- ^(c) Departamento de Química de los Materiales, Laboratorio de Electroquímica MedioAmbiental, LEQMA. Universidad de Santiago de Chile, USACH, Santiago, Chile.
- ^(d) Instituto de Química Física “Rocasolano”, CSIC, Madrid, Spain
- ^(e) Departamento de Química-Física Aplicada, Universidad Autónoma de Madrid, Madrid, Spain.
- ^(f) Sorbonne Université, CNRS, Laboratoire de Réactivité de Surface, LRS, 4 place Jussieu, F-75005 Paris, France

*carlos.sanchez@sorbonne-universite.fr

Different synthetic routes varying the C-N and metallic precursors have been developed to obtain highly active pyrolyzed Fe-N-C catalysts for oxygen reduction reaction (ORR). In particular, nitrogenous bases present in DNA and RNA: Adenine (A), Guanine (G), Cytosine (C), Thymine (T) and Uracil (U) are used herein as bio-source of C-N precursor [1]. However, H₂O₂ formed as byproduct from ORR has been pointed out as the main responsible of Fe-N-C catalyst deactivation, which provokes poor durability for this type of non-precious-metal catalysts under fuel cell operating conditions. H₂O₂ induced deactivation process has been described by the formation of reactive oxygen species (ROS) such as hydroxyl radicals, which particularly provoke strong degradation of ORR activity in acidic and neutral pH solutions [2]. These ROS are formed by Fenton-like reactions between the Fe centers on the catalyst and H₂O₂. Thus, this work aims to study the mechanism of those Fenton-like reactions at neutral pH and identify the most deactivation resistance sites on the catalyst by scanning electrochemical microscopy (SECM), a powerful scanning probe microscopy, which allows *in-operando* catalytic activity evaluation of the electrode by locally addressing its surface.

So far, only *ex-situ* approaches using controlled additions of a H₂O₂ dilute solution on Fe-N-C catalyst at open circuit potential has been explored by rotating disc electrode (RDE). In contrast, we present an *in operando* SECM approach, which simultaneously addresses the interaction of H₂O₂ dilute solution with Fe-N-C catalyst together with any additional potential-driven deactivation process. For that purpose, a micropipette based mode of SECM is employed, pumped-micropipette delivery/substrate collection (MD/SC), which allows quantitative catalytic activity evaluation by injecting a 3 mM H₂O₂ solution in close vicinity of the Fe-N-C catalyst spot under study. Finally, we present the comparison of our experimental and simulated SECM data, which allows us to reach relevant mechanistic conclusions about Fenton-like reactions taking place at the Fe-N-C catalyst surface.

References

- [1] C. Candia-Onfray, S. Bollo, C. Yañez, N. Escalona, J.F. Marco, N. Menéndez, R. Salazar, F.J. Recio, Nanostructured Fe-N-C pyrolyzed catalyst for the H₂O₂ electrochemical sensing. *Electrochim. Acta*, 387 (2021) 138468.
- [2] G. Bae, M. W. Chung, S. G. Ji, F. Jaouen, C. H. Choi, pH effect on the H₂O₂-induced deactivation of Fe-N-C catalysts. *ACS Catal*, 10 (2020) 8485-8495.

Matériaux biochar/CuNi pour l'électroréduction des nitrates

Cachet-Vivier Christine ^{(a) *}, *Torralba Encarnacion* ^(a), *Bastide Stéphane* ^(a)
Khalil Ahmed ^(b), *Chehimi Mohamed* ^(b)

^(a) Université Paris Est, ICMPE (UMR 7182), CNRS, UPEC, F- 94320 Thiais, France

^(b) Université Paris Cité, CNRS, ITODYS (UMR 7086), Paris 75013, France

christine.cachet-vivier@cnrs.fr

L'électrochimie est une méthode alternative aux procédés classiques de dénitrification qui présente de nombreux avantages : facile à mettre en œuvre, propre si l'électron-réactif provient de sources renouvelables, sans production de boue et utilisable à toutes les concentrations. La réduction électrochimique des nitrates peut conduire à de nombreux produits [1]. Le diazote N₂ est idéal car sans impact environnemental mais l'ammoniaque NH₃ est également intéressant pour les piles à combustible. Les performances de l'électrolyse dépendent de la nature du matériau cathodique. Les catalyseurs bimétalliques sont les plus intéressants en raison de l'effet synergique des métaux qui se traduit par une sélectivité et une activité électrocatalytique accrue comparées aux monométalliques (augmentation du courant et/ou diminution de la surtension).

Les matériaux cuivre-nickel sont intéressants car peu coûteux, ils montrent une bonne sélectivité vers NH₃ lors de la mise en œuvre d'électrolyses prolongées [2-3] et permettent de limiter la formation de nitrites. En effet, les électrodes en cuivre conduisent à un mélange de nitrites et d'ammoniaque avec un taux élevé de conversion des nitrates alors qu'en présence de nickel la sélectivité vers l'ammoniaque augmente.

Élaborer des alliages métalliques de composition et structure adéquates est difficile alors que la chimie douce peut produire facilement des nanoparticules bimétalliques avec de larges gammes de composition, et pour un rapport "surface active/quantité de métal" très avantageux [4]. Pour les contacter électriquement et éviter leur coalescence, il faut cependant recourir à une matrice conductrice (*e. g.* carbone), dont l'impact environnemental et énergétique commence seulement à être étudié.

Dans ce contexte, nous avons synthétisé des composites Biochar-Cu_{100-x}Ni_x (x = 0, 50, 100) à partir d'un déchet agricole, la poudre de noyaux d'olive broyés. La méthode consiste à imprégner cette poudre de sels métalliques puis à pyrolyser ce mélange (400-900°C) sous atmosphère contrôlée. Elle est ainsi facile à mettre en œuvre et biosourcée. Ces matériaux sont soumis à des caractérisations physico-chimiques (DRX, Raman, XPS) ainsi qu'à des tests EC à l'aide d'une MicroÉlectrode à Cavité. Les propriétés capacitatives des carbones ont été étudiées afin d'en déduire les surfaces électrochimiques actives. L'étude de la réduction des nitrates sur Biochar-Cu₅₀Ni₅₀ met clairement en évidence un effet synergique pour ce bimétallique par rapport aux Biochar-monométalliques.

[1] M. Duca, M.T.M. Koper, Powering denitrification: the perspectives of electrocatalytic nitrate reduction. *Energy Environ. Sci.* 5 (2012) 9726.

[2] L. Durivault *et al.*, Cu-Ni materials prepared by mechanical milling: Their properties and electrocatalytic activity towards nitrate reduction in alkaline medium, *J. Alloys Compd.*, 432 (2007) 323.

[3] L. Mattarozzi *et al.*, Electrochemical reduction of nitrate and nitrite in alkaline media at CuNi alloy electrodes, *Electrochim. Acta.* 89 (2013) 488.

Characterization of aptamer-functionalized magnetic nano-carriers for the targeted treatment of hepatocellular carcinoma

Pusta Alexandra^{(a)}, Terțiș Mihaela^(a), Turcu Rodica^(b), Vekas Ladislau^(c),
Cristea Cecilia^(a)*

^(a) Iuliu Hațieganu” University of Medicine and Pharmacy, Department of Analytical Chemistry, 4 Pasteur Street, 400349, Cluj-Napoca, Romania

^(b) National Institute for Research and Development of Isotopic and Molecular Technologies, 400293 Cluj-Napoca, Romania

^(c) Centre for Fundamental and Advanced Technical Research, Romanian Academy, Timisoara Branch, 300223 Timisoara, Romania

*alexandra.pusta@umfcluj.ro

Hepatocellular carcinoma (HCC) is the most common type of liver cancer and is ranked among the first five causes of cancer-related mortality worldwide. The treatment of choice for advanced-stage HCC is represented by sorafenib, a multi-kinase inhibitor drug that has certain limitations such as poor water solubility, low bioavailability and systemic adverse reactions. These limitations can be overcome by encapsulating sorafenib into nano-carriers for targeted drug delivery. To increase the selectivity of nano-carriers towards tumors, they can be functionalized with cancer cell-specific aptamers.

In this work, two types of magnetic nano-carriers were used, namely: magnetic nanoparticles (MNP) functionalized with azelaic acid and magnetic nanoclusters (MNC) functionalized with poly tartaric acid. The carboxyl groups on the magnetic nano-carriers were activated for one hour using NHS/EDC chemistry and then the activated nano-carriers were incubated with the amino-terminated HepG2 cell-specific aptamer, TLS11a, for different periods of time. Aptamer functionalization was confirmed by UV-Vis spectrophotometry, electrochemical impedance spectroscopy and Raman spectroscopy.

The aptamer-modified magnetic carriers were then loaded with sorafenib and this step was confirmed by UV-Vis spectrophotometry and Raman spectroscopy. The amount of sorafenib released over time from the modified carriers was also quantified by UV-Vis spectrophotometry.

In order to develop a faster and simpler strategy for sorafenib quantification for loading and release studies, an electrochemical method for the detection of sorafenib was developed. The electrochemical behavior of sorafenib was analyzed using cyclic voltammetry on different types of electrodes and the best surface was chosen. Scan rate and pH influence were also studied to identify the optimal detection conditions. Lastly, the linear range and the limit of detection were calculated and compared to data in the literature.

Acknowledgement: A. Pusta acknowledge UMF Internal Grant Nr. 882/52/12.01.2022

References

[1] F.H. Kong, Q.F. Ye, X.Y. Miao, X. Liu, S.Q. Huang, L. Xiong, Y. Wen, Z.J. Zhang. Current status of sorafenib nanoparticle delivery systems in the treatment of hepatocellular carcinoma. *Theranostics*, 11 (11) (2021) 5464–90.

Design of innovative nanostructured platforms for the electrochemical detection of gluten

Tertiș Mihaela^{(a)}, Zagrean Manuela^(a), Maria Suciuc^(b), Pusta Alexandra^(a),
Cristea Cecilia^(a)*

^(a) Iuliu Hațieganu” University of Medicine and Pharmacy, Department of Analytical Chemistry, 4 Pasteur Street, 400349, Cluj-Napoca, Romania

^(b) National Institute for Research and Development of Isotopic and Molecular Technologies, 400293 Cluj-Napoca, Romania

[*mihaela.tertis@umfcluj.ro](mailto:mihaela.tertis@umfcluj.ro)

Gluten is the generic name for the proteins found in wheat, rye, barley and oats. This compound helps maintain the structure of some foods, acting as a binding agent. Gluten can be found in many types of food, even in products where it is not expected and it is considered an allergen because many people are intolerant to this compound. Therefore, the detection of the presence of gluten in food is of particular and practical importance [1].

The main aim of the study was to design a nanostructured platform for the rapid, sensitive and selective detection of gluten in foods with prospects for applications in food industry.

The first approach was related to the direct electrochemical detection of gluten on in-house printed carbon electrodes. Two different platforms were used: bare printed electrodes and printed electrodes functionalized with gold nanoparticles (AuNPs). An attempt was thus made to correlate the electrochemical signal obtained by the electrochemical oxidation of the target compound with its concentration in the analyzed sample. The results obtained on real samples of wheat flour were promising, but the recovery rates for spiked samples were quite low, justifying the need for a more complex experimental approach, involving components that aim to increase the selectivity for the detection of the target analyte.

The second approach refers to the development, optimization and testing of an aptasensor for the selective and sensitive detection of gluten. To do this, we started from the same printed platform functionalized with AuNPs on which a specific aptamer for Gliadin 4 (an important component of gluten) was immobilized through stable thiol-gold bonds.

This aptasensor has been shown to be sensitive and selective for the target analyte, even in real samples of wheat flour, which recommends it for applications for food quality control, to prevent some serious health complications such as food allergies and celiac disease.

Acknowledgement: M. Tertis acknowledge UMF Internal Grant Nr. 35180/ 17.12.2021

References

[1] F. Malvano, D. Albanese, R. Pilloton, M. Di Matteo, A new label-free impedimetric aptasensor for gluten detection, Food Control, 2017, 79, 200-206.

Analyse et quantification de la quercétine à l'aide d'une électrode de carbone vitreux modifiée par un film d'organo-laponite

Delmas Vidal Tabe Ebunang,^[a] Kevin Yemélé Tajeu,^[a] Chancellin Nkepdep Pecheu,^[a] Lesly Sherman Zambou Jiokeng,^[a] Ignas Kenfack Tonlé,^[a] Emmanuel Ngameni^[b]

^[a]*Electrochimie et Chimie des Matériaux, Département de Chimie, Faculté des Sciences, Université de Dschang, B.P. 67, Dschang, Cameroun*

^[b]*Laboratoire de Chimie Analytique, Faculté des Sciences, Université de Yaoundé 1, BP 812, Yaoundé, Cameroun*

*Courriel : engameni@yahoo.fr

La quercétine (Qct) est la molécule la plus abondante parmi les flavonoïdes. Ce travail décrit la détermination électrochimique de Qct par voltammétrie différentielle impulsionnelle (VDI) à l'aide d'une électrode de carbone vitreux (ECV) modifiée par un film d'amino-laponite protonée ($\text{LaNH}_3^+/\text{GCE}$). L'argile LaNH_2 obtenue par greffage en surface de [3-(2-aminoéthylamino)propyl]triméthoxysilane (AEPTMS) a été caractérisée structuellement par DRX, FTIR, analyse élémentaire, MEB et TGA/DTG ; sa capacité d'échange ionique a été évaluée dans ce travail par voltamétrie multicyclique. Les résultats ont montré que la modification de la Laponite entraîne une augmentation de la capacité d'échange anionique, aptitude exploitée pour la détermination de Qct. La voltammétrie cyclique de Qct a montré deux pics d'oxydation à +0,550 V vs Ag/AgCl et à +0,860 V vs Ag/AgCl, et un pic de réduction à +0,171 V vs Ag/AgCl dans un mélange 50/ 50 (v/v) 0,1 M tampon phosphate et solution d'éthanol, à pH 3. Une approche utilisant la VDI a ensuite été développée pour la détermination de Qct, qui s'est avérée fortement dépendante du pH. Dans des conditions optimisées, le capteur a montré une sensibilité élevée, une gamme linéaire de 2×10^{-7} à 2×10^{-6} M ($R^2 = 0,997$) et une limite de détection de $2,63 \times 10^{-8}$ M ($S/N = 3$) a été estimé. La sélectivité du Qct a également été évaluée en présence d'espèces interférentes. La méthode proposée a été appliquée avec succès pour détecter Qct dans l'urine humaine. La précision des résultats obtenus avec le capteur a été évaluée par comparaison avec les résultats obtenus par spectroscopie UV-Vis.

Differentiating electrochemically active regions of indium tin oxide electrodes for hydrogen evolution and reductive decomposition reactions. An *in situ* opto-electrochemical microscopy approach

Noël Jean-Marc^{(a)*}, Ciocchi Paolo^(a), Lemineur Jean-François^(a), Combellas Catherine^(a), Kanoufi Frédéric^(a)

^(a) ITODYS, Université Paris Cité, CNRS – 5, rue Jean-Antoine de Baïf, Paris Cedex 13, France

*jean-marc.noel@cnrs.fr

Because of its high transparency and conductivity, Indium tin oxide (ITO) is an important electrode material in electrochemical studies. It has been used in different fields of research such as in photovoltaics, electrochromism, fuel cells or electrocatalytic devices. However, it presents some chemical and electrochemical limitations, which are often underestimated.

In this work,¹ the electrochemical behavior of ITO during the hydrogen evolution reaction (HER) is investigated under opto-electrochemical monitoring in a scanning electrochemical cell microscopy, SECCM,² configuration as illustrated in Figure 1 (left). The *in situ* optical monitoring through interference reflection microscopy (IRM)³ allows discriminating the formation of H₂ nanobubbles, NBs, and the formation of In(0) nanoparticles, NPs, issued from the HER and the ITO electrochemical reduction respectively. Combined with scanning electrochemical microscopy, SECM,⁴ experiments (Figure 1, right), the segregation in electrode potential and space between NBs and NPs formation on the ITO electrode could be attributed to the intrinsic variation of the ITO conductivity. Besides, the onset potential of the In(0) NPs formation was also found to depend on the conductivity of the ITO whereas the onset potential of the H₂ formation remains mostly unchanged.

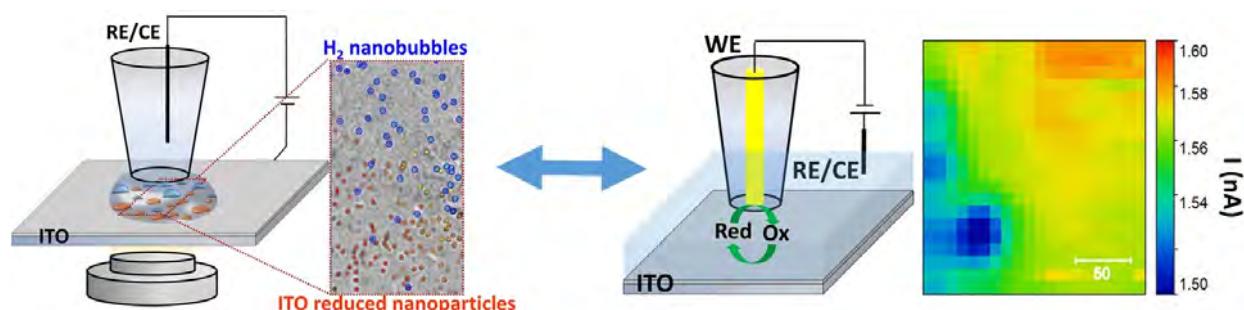


Figure 1: Representation of SECCM (left) and SECM (right) experiments to unravel the behavior of the ITO during the HER.

References

1. P. Ciocchi, J.-F. Lemineur, J.-M. Noël, C. Combellas, F. Kanoufi, *Electrochim. Acta*, **386** (2021) 138498.
2. C. L. Bentley, J. Edmondson, G. N. Meloni, D. Perry, V. Shkirskiy, P. R. Unwin, *Anal Chem*, **91** (2019) 84-108.
3. J.-F. Lemineur, H. Wang, W. Wang, F. Kanoufi *Annu. Rev. Anal. Chem.*, (2022) accepted.
4. A. J. Bard and M. V. Mirkin, *Scanning Electrochemical Microscopy* 2nd edition, CRC Press, (2012).

Etude voltampérométrique du transfert d'espèces pharmaceutiques aux interfaces liquide-liquide modifiées par des nanoparticules de silice

Madjid Tarabet, Martha Collins, Eduardo Hernando Abad, Manuel Dossot, Marc Hébrant, Grégoire Herzog*

Laboratoire de Chimie Physique et Microbiologie pour les Matériaux et l'Environnement,
Université de Lorraine, CNRS, LCPME F-54000 Nancy, France

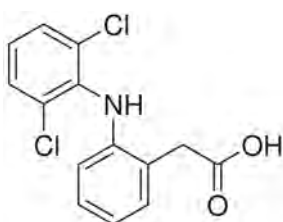
* madjid.tarabet@univ-lorraine.fr

L'interface entre deux solutions électrolytiques non-miscibles recèle plusieurs avantages. Elle est : i) parfaite au niveau moléculaire (pas de défauts de surfaces) ; ii) autocicatrisante après une perturbation mécanique ; iii) polarisable sous certaines conditions.^{1,2} Ces points forts permettent le transfert d'espèces ioniques sous contrôle électrochimique. La sorption et l'assemblage de films de nanoparticules de silices entre les deux phases en contact sont aussi possibles.

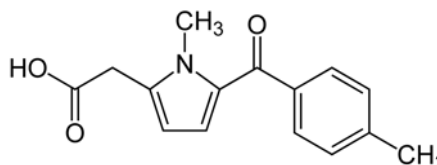
Nous avons étudié le transfert d'espèces ioniques d'origine pharmaceutique, telles que le diclofénac et le tolmetin, au travers d'interfaces modifiées par des nanoparticules de silice hybrides, synthétisées à partir de d'alcoxysilane et d'organoalcoxysilane (tetraethoxysilane et 3-aminopropyltriethoxysilane). A l'aide de la voltampérométrie cyclique, nous avons pu suivre le processus de transfert du diclofénac et du tolmetin entre les deux phases ainsi que leur blocage par les nanoparticules de silices.

Dans un deuxième temps, nous avons utilisé la Spectroscopie Raman Exaltée de Surface (SERS : Surface-Enhanced Raman Scattering) pour avoir des informations spectrales sur la capacité de piégeage de la molécule cible par les nanoparticules synthétisées.

A la lumière des résultats électrochimiques et spectraux obtenus, les nanoparticules de silices adsorbées aux interfaces électrifiées ont l'aptitude d'accumuler le diclofénac. Ceci peut conduire par la suite à des applications intéressantes telles que l'émergence de nouveaux capteurs électrochimiques.



Diclofénac



Tolmetin

References

- [1] R. A. W. Dryfe. The Electrified Liquid-Liquid Interface. Adv. Chem. Phys, 141. (2009) 153–215.
- [2] G. C. Gschwend, A. Olaya, P. Peljo, H.H. Girault. Structure and reactivity of the polarised liquid-liquid interface: what we know and what we do not. Current Opinion in Electrochemistry, 19. (2020) 137–143.

Un nouveau micro-capteur à haute sensibilité pour l'analyse directe de traces de Danofloxacin dans les eaux usées et l'urine

Siham AMRA^(a,b), Mustapha BOUROUINA^(a), Didier HAUCHARD^(b)

^(a) Département de Chimie, Faculté des Sciences Exactes, Univ. A. Mira, Bejaia 06000, Algérie

^(b) Université de Rennes, École Nationale Supérieure de Chimie de Rennes (ENSCR), CNRS, ISCR-UMR6226 11 allée de Beaulieu CS50837, 35708 Rennes cedex 07, France

Dans ce travail, nous avons choisi de quantifier le Danofloxacin (DAN), un produit pharmaceutique de troisième génération des dérivés de Fluoroquinolone. En raison de son activité à large spectre contre de nombreuses bactéries Gram⁺ et Gram⁻, le DAN est utilisé pour le traitement du bétail, des volailles et des productions aquatiques. Cela entraîne dans l'environnement une pollution diffuse, difficile à éliminer. Par ailleurs, des études récentes ont montré que le DAN peut bloquer la réplication de l'ADN en inhibant sélectivement deux enzymes microbiennes [1]. L'abus de DAN peut conduire également à une résistance antimicrobienne et génétique aux antimicrobiens, des allergies et des lésions hépatiques [2] et engendrer des risques écologiques significatifs non seulement pour l'écosystème, mais aussi pour les mammifères, y compris les êtres humains. C'est pourquoi l'utilisation du DAN est limitée en Chine, aux États-Unis et dans l'Union européenne [3]. Il est donc urgent de développer des méthodes sensibles et sélectives afin de suivre et contrôler la présence de ce polluant dans les ressources alimentaires, les eaux usées traitées et en amont dans les urines. Dans les travaux présentés, la microélectrode à cavité intégrant une pâte de carbone nanostructurée avec des nanoparticules de noir de carbone (nNC) et des nanotubes de carbone (nNC-MWCNT-CG)- μ EPC a été choisie comme micro-capteur destiné à l'analyse du DAN dans les eaux usées et l'urine. Les performances du micro-capteur développé ont été étudiées par la méthode voltampérométrique. Dans les conditions optimales de fonctionnement pour l'analyse du DAN, le microcapteur présente une large gamme linéaire de 2,5 à 250 nmol.L⁻¹ avec une limite de détection très basse de 0,43 nmol.L⁻¹. En plus d'une sensibilité élevée, une bonne sélectivité a été obtenue pour la quantification de DAN en présence de différents composés interférents organiques et minéraux. Les résultats obtenus ont également montré que le micro-capteur (nNC-MWCNT-CG)- μ EPC peut être appliqué avec succès pour l'analyse du DAN directement dans des échantillons environnementaux et urinaires réels.

Références

[1] X. Zhang, C. Wang, L. Yang, W. Zhang, J. Lin, C. Li, Determination of eight quinolones in milk using immunoaffinity microextraction in a packed syringe and liquid chromatography with fluorescence detection. *Journal of Chromatography B. Analytical Technologies in the Biomedical and Life Sciences*, 1064. (2017) 68–74.

[2] A. Licata, C. Randazzo, I. Morreale, G. Butera, N. D'Alessandro, A. Craxi, Fluoroquinolone-induced liver injury: Three new cases and a review of the literature. *European Journal of Clinical Pharmacology*, 68. (2012) 525–532.

[3] B. Fang, S. Xu, Z. Huang, S. Wang, W. Chen, M. Yuan, W. Lai, Glucose oxidase-induced colorimetric immunoassay for qualitative detection of danofloxacin based on iron (II) chelation reaction with phenanthroline. *Food Chemistry*, 328. (2020) 127-099.

Détermination par électrochimie de contenu de gouttes dans des canaux microfluidiques

Delahaye Thomas^{}, Thiruchelvam Thuvaraka, Sella Catherine, Thouin Laurent*

Département de chimie, Ecole normale supérieure, Université PSL, Sorbonne Université,
CNRS 8640 PASTEUR, 75005 Paris

*thomas.delahaye@ens.psl.eu

La microfluidique permet d'assurer le contrôle et l'efficacité de processus physicochimiques grâce à un rapport surface sur volume élevé. En complément, la microfluidique de gouttes permet d'éviter la dispersion par diffusion d'un contenu au cours de son transport le long d'un canal. Outre l'intérêt majeur que présente la microfluidique de gouttes pour la synthèse et le criblage de petites molécules, elle concerne le développement de microdispositifs pour de nombreuses applications de type bio-analytique [1]. Les méthodes de détection employées sont généralement optiques. La microscopie optique est mise en œuvre pour observer et caractériser le comportement des fluides alors que les méthodes spectroscopiques sont utilisées pour effectuer des analyses quantitatives [2]. Même si ces dernières s'avèrent performantes, elles nécessitent néanmoins un appareillage encombrant, limitant la portabilité des microdispositifs. En contrepartie, les méthodes électrochimiques peuvent facilement être implémentées, donnant accès à des mesures de grandes résolutions spatiales et temporelles. L'impédancemétrie apporte des informations qualitatives sur le passage de gouttes dans les microdispositifs [3] alors que l'ampérométrie permet d'évaluer plus précisément leur contenu [4]. Cette dernière constituant une alternative intéressante face aux méthodes optiques, elle sera étudiée ici pour l'analyse de microgouttes selon deux configurations de cellules électrochimiques.

La première dispose d'électrodes perpendiculaires au canal microfluidique qui permet l'analyse de gouttes de volumes de l'ordre de la dizaine de nanolitres. Lors du passage d'une goutte sur la cellule électrochimique, la goutte mouille séquentiellement les électrodes qui sondent dynamiquement son contenu. Il est alors possible d'évaluer la composition de la goutte, qu'elle soit homogène ou non, mais aussi de déterminer son degré d'homogénéité lors de son passage. Finalement, une méthode inspirée des ajouts dosés est proposée pour réaliser des titrations sans calibration préalable [5].

La seconde configuration consiste à mettre en place une chambre de coalescence afin d'assurer un contact permanent entre la cellule électrochimique et la phase aqueuse. Dans ces conditions, pour des gouttes de seulement quelques nanolitres, deux modes de fonctionnement limites sont distingués en fonction la géométrie de la chambre. L'accumulation de gouttes de même concentration permet ainsi la détection de leur contenu. Il est également possible de suivre qualitativement une variation de concentration au sein d'un train de gouttes.

Références

- [1] A. Huebner, S. Sharma, M. Srisa-Art, F. Hollfelder, J. B. Edel, A. J. Demello, *Lab Chip*, 8 (2008) 1244-1254.
- [2] Y. Zhu, Q. Fang, *Anal. Chim. Acta*, 787 (2013) 24-35.
- [3] E. V. Moiseeva, A. A. Fletcher, C. K. Harnett, *Sens. Actuators, B*, 155 (2011) 408-414.
- [4] H. Liu, R. M. Crooks, *Lab Chip*, 13 (2013) 1364-1370.
- [5] T. Delahaye, T. Lombardo, C. Sella, L. Thouin, *Anal. Chim. Acta*, 1155 (2021) 338344.

High Sensitivity Bimetallic Electrode Generation Through the Study of Copper Electrocrystallisation on Metallic Substrates

*Abed Sherif^{(a) (b)}, Gibilaro Mathieu^(a), Chamelot Pierre^(a), David Arnaud^(c), Barus Carole^(a)
^(b), Massot Laurent^{(a) *}*

^aLaboratoire de Génie Chimique UMR 5503, Département Procédés Electrochimiques,
Université Paul Sabatier, 118 route de Narbonne, 31062 Toulouse Cedex, France

^bLaboratoire d'Etudes en Géophysique et Océanographie Spatiales, UMR 5566, Université de
Toulouse, CNRS, CNES, IRD, UPS, 18 Avenue Edouard Belin 31401 Toulouse Cedex 9,
France

^cnke instrumentation, 6 rue Gutenberg – ZI Kérandré 56700 Hennebont – France

*laurent.massot@univ-tlse3.fr

The electrochemical nucleation of copper on metallic substrates was investigated in order to optimize the operating conditions for the preparation of a high sensitivity bimetallic electrode. Indeed, optimizing the electrodeposition parameters allows the generation of heterogeneous metallic particles, yield the largest active surface, and so, increasing the electrode sensitivity. This work is focused on studying the first instance of copper nuclei formation on the electrode surface and the growth of these nuclei over time. Factors influencing deposit quality were considered, principally the overvoltage and the deposit cutoff charge. The nucleation phenomena and the initial growth of the copper nuclei on three different metallic substrates were studied. The comparison between the experimental data and theoretical models for the two possible nucleation modes: instantaneous and progressive will be presented. The nucleation phenomenon is overseen on cyclic voltammetry recorded and the electrodeposition overvoltage are determined for each bimetallic couple. Chronoamperometric measurements highlight that copper electrodeposition process involves progressive nucleation on all substrates tested, which will be also shown on scanning electron microscopy photographs. Optimal operating conditions were determined for the preparation of bimetallic electrodes with the largest active surface area. The performances of these electrodes, using square wave voltammetry, towards their ability to detect species requiring high sensitivity such as nitrates in seawater, will be presented. A cathodic polarization by applying a direct current is applied to protect the deposited copper.

New electrochemical devices for the detection of emerging pollutant

Jie SUN^{(a)*}, *Sophie GRIVEAU*^(a), *Yvette TRAN*^(b), *Armelle RINGUEDÉ*, *Cyrille RICHARD*^(c),
Cyrine SLIM^(a)

^(a) Chimie ParisTech, PSL Research University, iCLeHS, FRE 2027 CNRS, Paris, France

^(b) ESPCI Paris, PSL Research University, SIMM, CNRS UMR 7615, Paris, France

^(c) Université de Paris, CNRS, INSERM, UTCBS, Paris, France

*jie.sun@chimieparistech.psl.eu

Although diclofenac (DCF), belongs to the most frequently detected pharmaceutically active compounds in the water-cycle [1] and can cause critical side effects, until now, detection of DCF mostly relied on conventional techniques, such as HPLC-MS [2] and GC/MS [3]. These analytical techniques are however time-consuming, expensive, and *ex situ* [4]. Overcoming these limitations, electrochemical sensors have emerged as simple, rapid, cost-effective and portable tool for analyzing environmental security threats. In the development of aptasensors, the immobilization of the aptamer to the transducer surface or changes of the environment can influence the structure and therefore the interaction with the ligand. Furthermore, problems arise from degradation by the ubiquitous DNases. The effective combination of aptamers with a transducer is still a challenge for the development of a sensor [5].

In this work, we compare different immobilization strategies of diclofenac aptamer: on bare gold electrode, on gold electrode modified with a hydrogel thin film and, on carbon electrode modified with multiwalled carbon nanotubes. The immobilization of the aptamer on hydrogel thin films fixed on the surface by covalent attachment provides a biodegradable shelter, offering excellent environments for the aptamer to preserve its active and functional structure while allowing the detection of DCF, using the formation of amide bonds *via* the activation of the carboxylic acid groups of the poly(acrylic acid) hydrogel thin film. The same immobilization strategy was used with the multiwalled carbon nanotubes (MWCNT) adsorbed on glassy carbon electrode surface. The stability of the modification is less controlled compared to the hydrogel film which is covalently grafted.

The recognition event was probed by electrochemical impedance spectroscopy (EIS) as a function of diclofenac concentration. The change in charge transfer resistance was found to be linear with target concentration in the range of 31.6 pM to 1 μ M, with a detection limit of 0.02 nM with the hydrogel matrix and in the range of 250 fM to 1 pM and from 1 pM to 500 nM with the MWCNT matrix with an extremely low detection limit of 162 fM. Also, the developed biosensors show great reproducibility, acceptable stability, and reliable selectivity. Therefore, it offers a simple but effective aptasensor construction strategy for trace detection of DCF and is anticipated to show great potential for environmental applications. These strategies could be applied for the integration of these biosensors in microsystems, for multi-detection of several target analytes using appropriate aptamers.

References

- [1] Y. Luo, W. Guo, H.H. Ngo, L.D. Nghiem, F.I. Hai, J. Zhang, S. Liang, X.C. Wang, *A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment*, Sci. Total Environ. 473–474 (2014) 619–641
- [2] A. I. Olives, V. Gonzalez-Ruiz, M. Antonia Martin, *Isolation and Quantitative Methods for Analysis of Non-Steroidal Anti-Inflammatory Drugs, Anti-Inflammatory & Anti-Allergy Agents in Medicinal Chemistry*, 11 (2012) 65–95
- [3] C. Wang, T. Jiang, K. Zhao, A. Deng, J. Li, *A novel electrochemiluminescent immunoassay for diclofenac using conductive polymer functionalized graphene oxide as labels and gold nanorods as signal enhancers*, Talanta, 193 (2019) 184–191.
- [4] D. Thevenot, K. Toth, R. Durst, G. Wilson, *Electrochemical biosensors: recommended definitions and classification*, Biosens Bioelectron 16 (2001) 121–131

Utilisation de fibres de carbone pour la détection d'espèces d'intérêt et application en batterie redox flow

Pignol Guilhem^{(a)*}, Bassil Patricia^(a), Floner Didier^(a), Hapiot Philippe^(a)

^(a) Université de Rennes 1 – UMR CNRS 6226 “Sciences Chimiques de Rennes” Université de Rennes 1, Bat 10C, Campus de Beaulieu 35042 Rennes cedex (France)

*guilhem.pignol@univ-rennes1.fr

Les fibres de carbone sont des objets dont une de leur dimension est à l'échelle micrométrique. Leurs diamètres de quelques micromètres leur confèrent des propriétés électrochimiques propres. Ces fibres sont notamment utilisées pour des applications dans le stockage de l'énergie (batterie) via des électrodes poreuses qui permettent d'augmenter la surface spécifique ainsi que les interactions entre les espèces. (1) Elles peuvent également être utilisées pour réaliser des capteurs électrochimiques, pour par exemple le dosage de la dopamine dans le domaine de la biochimie ou encore pour la détection d'antioxydant. (2)

Les morphologies de ces différentes fibres ainsi que la fonctionnalisation chimique en surface sont responsables de la réactivité des fibres. Il a été ainsi démontré que l'oxydation de ces dernières augmenteraient les performances pour les batteries redox flow au vanadium mais leur utilisation s'étend à tous les types de batteries et permet de moduler les performances des différents prototypes suivant les étapes de fabrication, de traitement et de fonctionnalisation.

L'étude d'une fibre de carbone couplée à des simulations numériques permettrait également de renseigner sur les mécanismes des espèces chimiques ainsi que sur les interactions entre les espèces mis en jeu. (3,4) Le travail présenté ici montre le comportement des fibres pour trois composés : le 1,1-dimethanolferrocène, le ferrocyanure de potassium et la dopamine. Les réponses électrochimiques ont été mesurées suivant différents états de surface de la fibre, puis simulées et interprétées notamment grâce au logiciel Kissa. Les temps de réponses, la stabilité et l'erreur commise ont été déterminées pour une utilisation de ces fibres comme capteur, notamment dans les batteries redox flow où elles permettraient de connaître l'état de charge.

References

- (1) Yang, Shengnan, Yan Cheng, Xiao Xiao, et Huan Pang. « Development and Application of Carbon Fiber in Batteries ». *Chemical Engineering Journal* 384 (15 mars 2020): 123294.
- (2) Gevaerd, Ava, Bruna Medeiros da Silva, Paulo Roberto de Oliveira, Luiz Humberto Marcolino Júnior, et Márcio Fernando Bergamini. « A Carbon Fiber Ultramicroelectrode as a Simple Tool to Direct Antioxidant Estimation Based on Caffeic Acid Oxidation ». *Analytical Methods* 12, n° 28 (2020): 3608-16.
- (3) « Theoretical Study of the Chemical Interactions between Carbon Fiber Ultramicroelectrodes and the Dihydroxybenzene Isomers for Electrochemical Sensor Understanding | Elsevier Enhanced Reader ». Consulté le 12 avril 2022.
- (4) Lin, Chuhong, Lifu Chen, Eden E. L. Tanner, et Richard G. Compton. « Electroanalytical Study of Dopamine Oxidation on Carbon Electrodes: From the Macro- to the Micro-Scale ». *Physical Chemistry Chemical Physics* 20, n° 1 (2018): 148-57.

Détermination électrochimique de l'épinéphrine dans une préparation pharmaceutique à l'aide d'une électrode commerciale imprimée à jet d'encre de graphène, modifiée par la laponite

Pecheu N. Chancellin¹, Tchieda K. Victor¹, Tajeu Y. Kevin¹, Sherman L. Z. Jiokeng¹, Kengne F. E. Lincoln¹, Andreas Lesch², Tonle K. Ignas¹, Emmanuel Ngameni³

¹*Département de Chimie, Unité de Recherche de Chimie des Nuisances et du Génie de l'Environnement (UR-CHINGE), Faculté des sciences, Université de Dschang, BP: 67, Dschang, Cameroun*

²*Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, Laboratoire d'Electrochimie Physique et Analytique, Station 6, CH-1015 Lausanne, Suisse*

³*Laboratoire de Chimie Analytique, Département de chimie inorganique, Faculté des sciences, Université de Yaoundé I, B.P. BP 812, Yaoundé, Cameroun*

Le présent travail décrit la préparation d'un capteur ampérométrique basé sur une électrode de graphène imprimée par jet d'encre, modifiée par une argile commerciale synthétique: la laponite. Les propriétés d'échange ionique du capteur préparé (noté La/IPGE) ont été caractérisées par voltammétrie multicyclique en utilisant les sondes $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ et $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$. Les valeurs de résistance de transfert de charge (R_{ct}) de l'IPGE non modifié et de La/IPGE mesurée par spectroscopie d'impédance électrochimique valent respectivement 1510,9 Ω et 2299,6 Ω . Le capteur élaboré a été directement appliqué pour la détermination sensible de l'épinéphrine (notée EP) en solution aqueuse en utilisant la voltammétrie différentielle impulsionnelle. Le tampon acétate s'est avéré être le meilleur électrolyte support des trois autres milieux testés, et la valeur de pH optimale a été établie à 3,75 pour une analyse sensible de l'EP. Dans la plage de concentration de 0,8 à 60 μM , le courant de pic anodique de l'EP était directement proportionnel à sa concentration, conduisant à une limite de détection de 0,29 μM . Le capteur a également été appliqué avec succès pour la détermination de l'EP dans les préparations pharmaceutiques.

Développement d'une électrode de graphène en vue d'une détection électrochimique de polluants en milieu aqueux

PAIN Yves^{(a)(b)}, COILLOT Christophe^(a), ROBLIN Christophe^(a), LANDOIS Périne^(a), NICOLLE Jimmy^(b), DECAMS Jean-Manuel^(c), ASTIÉ Vincent^(c), CONTRERAS Sylvie^(a), VAUTRIN-UL Christine^(c)

^(a) ICMN (Interfaces, Confinement, Matériaux, Nanostructures), CNRS, Université d'Orléans, 45071 Orléans, France

^(b) L2C (Laboratoire Charles Coulomb), CNRS, Université de Montpellier, 34095 Montpellier, France

^(c) Annealsys, 139 rue des Walkyries, 34000 Montpellier, France

*yves.pain@cnrs-orleans.fr

La Directive Cadre sur l'Eau (DCE) a pour objectif d'atteindre le bon état écologique et chimique des milieux aqueux. Depuis 2013, 45 substances prioritaires sont considérées^[1], avec parmi elles des polluants organiques dont les méthodes de détection actuelles (GC, HPLC) sont onéreuses et non adaptées aux mesures *in-situ*. Les capteurs basés sur une détection électrochimique offrent une alternative afin de réduire les coûts et améliorer les contrôles sur site. Dans le cas de la détection de polluants organiques présentant un signal d'oxydation à potentiel généralement fortement anodique, les matériaux carbonés sont les plus adaptés. Ils sont non toxiques et possèdent une grande inertie chimique. Dans ce cadre, les travaux présentés portent sur l'utilisation du graphène comme support à la croissance d'un polymère à empreinte moléculaire (MIP) sélectif au polluant ciblé^[2]. Pour cela, les performances électriques et électrochimiques d'électrodes graphène (cf. Fig. 1.a)) issues de deux méthodes de synthèses différentes sont étudiées : graphène par sublimation contrôlée du SiC^[3] et par croissance CVD sur cuivre. Cette caractérisation passe notamment par de la spectroscopie Raman (Fig. 1.b)), des caractérisations électriques (résistivité, mobilité et concentration de porteurs) ainsi que l'étude de la cinétique de transfert de charge du graphène par voltammétrie cyclique (Fig. 1.c)), offrant une réponse préliminaire à l'adéquation de l'électrode graphène à la méthode de mesure électrochimique et la croissance de MIP.

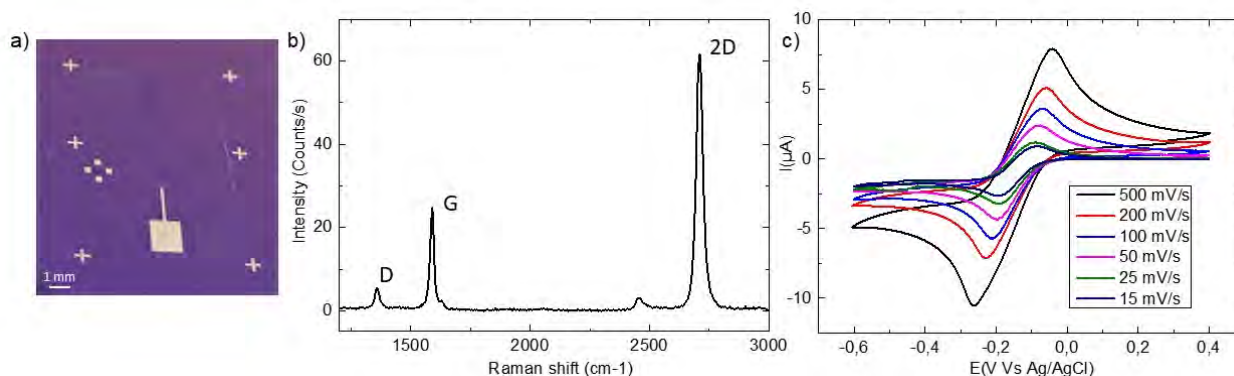


Figure : a) Lithographie d'une électrode de graphène CVD transféré sur SiO₂ ; b) Spectre Raman moyen correspondant ; c) Voltammétrie cyclique à différentes vitesses de balayage du potentiel d'une électrode de graphène CVD lithographiée, dans une solution aqueuse d'hexaammineruthenium (III) chloride (C = 2,5 mM) + KCl 0,1 M.

[1] Directive 2013/64/UE, 2013 (JO L 353 du 28.12.2013, p. 8.

[2] I. Sadriu, S. Bouden, J. Nicolle, F. Podvorica, V. Bertagna, C. Berho, L. Amalric, C. Vautrin-UL, Talanta, 2020, 120222.

[3] P. Landois, T. Wang, A. Nachawaty, M. Bayle, J.-M. Decams, W. Desrat, A.-A. Zahab, B. Jouault, M. Paillet, S. Contreras, Phys. Chem. Chem. Phys. 2017, 19 (24), 15833–15841.

Analyses Coulométriques de l'Uranium sur Electrodes en Diamant Dopé au Bore (BDD)

Canciani Giacomo^{(a)}, Davrain Ygor^(a), Picart Sébastien^(a)*

^(a) CEA, DES, ISEC, DMRC, Univ Montpellier, Marcoule, France

...

* giacomo.canciani@cea.fr

La Coulométrie à Potentiel Contrôlé (CPC) est une technique d'analyse permettant de déterminer de manière très exacte la concentration d'une espèce électroactive en solution à travers la mesure d'une quantité d'électricité mise en jeu lors d'une transformation électrochimique [1]. Étant une méthode primaire uniquement raccordée à des étalons physiques, la CPC permet d'accéder à une grande exactitude avec des incertitudes inférieures à 0,1% [2]. En raison de ces faibles niveaux d'incertitude et de la faible quantité de matière mise en jeu, la CPC suscite un regain d'intérêt dans le milieu de la métrologie nucléaire [3]. Notamment, la technique a été adoptée avec succès pour la détermination des fractions massiques de Pu et d'U dans les matériaux ou solutions de référence [3,4]. Cependant, l'application de la CPC est limitée par le matériau de électrodes de travail. En effet, l'Au – mis en jeu pour les analyses du Pu – dispose d'une fenêtre électrochimique restreinte dans les milieux acides ce qui exclut son application aux dosages de l'U [1,5]. Traditionnellement effectués par réduction de l'U(VI) en U(IV) sur une électrode de travail en Hg – matériau d'électrode connu pour sa forte surtension vis à vis de la réduction du proton mais dont l'usage est désormais interdit en milieu nucléaire – le dosage de l'U par CPC est devenu un défi pour la métrologie nucléaire.

Parmi les différents matériaux modernes d'électrode, le diamant dopé au bore (BDD) possède une haute stabilité chimique et des propriétés électroniques intéressantes, parmi lesquelles une fenêtre électrochimique particulièrement large (-1,5 à 1,6 V en milieu H₂SO₄ 0,5 M) [6]. Ces caractéristiques font du BDD une alternative au Hg particulièrement attrayante pour la caractérisation des solutions aqueuses acides d'U par CPC.

Nous présentons ici les travaux effectués sur l'application des électrodes en BDD pour le dosage coulométrique de solutions d'U. Par le biais d'études électrochimiques préliminaires, les conditions optimales d'analyse de l'U avec des électrodes en BDD ont été fixées. Fort de ces connaissances, les paramètres de l'analyse coulométrique ont été affinés et les performances de la méthode en terme d'exactitude ont pu être évaluées. Ces résultats ont confirmé l'attrait du BDD non seulement pour les analyses de l'U mais aussi vis-à-vis des autres éléments à caractère électropositif. Permettant, dans un contexte futur, d'envisager la renaissance des dosages de l'U par CPC dans le domaine de la métrologie nucléaire.

References

- [1] V. N. Momotov et E. A. Erin, Radiochemistry, 59 (2017), 1-25.
- [2] M.K. Holland, J.R. Weiss, C.E. Pietri, Anal. Chem., 50 (2) (1978), 236-240.
- [3] G. Canciani, Y. Davrain, M. Crozet, D. Roudil, S. Picart, Talanta, 222 (2021), 121490.
- [4] Y. Le Duigou, W. Leidert, et M. Bickel, Fresenius J. Anal. Chem., 351(6) (1995), 499-506.
- [5] W. D. Shults et P. F. Thomason, Anal. Chem., 31(4) (1959), 492-494.
- [6] J. V. Macpherson, Phys. Chem. Chem. Phys., 17 (2015), 2935-2949.

Electrochemical MIP Sensor for Thiabendazole Detection at Indole-3-acetic Acid Modified Gold Electrodes

Szabolcs I. Györfi, Rebeca Moldovan, Bogdan C. Iacob, Ede Bodoki

Analytical Chemistry Department, Iuliu Hațieganu University of Medicine and Pharmacy, Cluj-Napoca, Romania

szabolcs.iano.gyorfi@elearn.umfcluj.ro

Thiabendazole (TBZ) is a systemic fungicide and the lead molecule of the benzimidazole group. TBZ is increasingly used on seeds, leaves or for post-harvest treatment of fruits and vegetables [1]. The benzimidazole structured molecules are of high chemical stability and consequently, they remain persistent contaminants of food and the environment. Even though TBZ has a low acute toxicity, the US Environmental Protection Agency (EPA) classified it as likely carcinogenic if it reaches a high enough concentration to perturb the thyroid hormone balance [2]. The conventional techniques used for the detection and quantification of TBZ are usually high-performance liquid chromatography and gas chromatography, coupled with fluorescence, UV or mass spectrometric detection. However, these techniques require expensive equipment, extensive sample pre-treatment and long analysis times. Therefore, the development of rapid, sensitive and cost-effective detection techniques of TBZ is of great importance. Electrochemical sensors are explored in this regard, presenting also the advantage of miniaturization and potential enclosure in lab-on-a-chip systems that could be used on field [1].

Direct electrochemical techniques can be rarely employed for the trace analysis of pesticides. However, a thin electrochemically-synthesized molecularly imprinted polymer (MIP) layer able to selectively preconcentrate the target molecule in the vicinity of the electrochemical transducer may represent a viable option [3].

A MIP-based sensor on gold electrodes using indole-3-acetic acid as a functional monomer, and TBZ as a template molecule has been obtained by cyclic voltammetry. Both differential pulse voltammetry (DPV) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) in the presence of 1 mM ferro/ferricyanide as redox probe has been employed for the successful detection of TBZ in aqueous medium. The surface topology of the electrodeposited films has been investigated by SEM, whereas the analytical performances of the optimized electrochemical sensor were evaluated both by DPV and EIS. By EIS, upon a 10 minutes preconcentration, a linear response in the range of 0.01 – 1 μ M TBZ has been achieved, with an estimated limit of detection of 5 nM. Binding efficiency and selectivity have been comparatively assessed also on non-imprinted polymeric layers in the presence of various environmentally relevant interferents.

Furthermore, the potential of an dual spectroelectrochemical (EC-SERS) detection of TBZ has also been studied.

Acknowledgements: The research leading to these results has received funding from the NO Grants 2014-2021, under Project contract no. 32/2020.

References:

1. Ribeiro FWP, de Oliveira RC, de Oliveira AG, Nascimento RF, Becker H, de Lima-Neto P, et al. Electrochemical sensing of thiabendazole in complex samples using boron-doped diamond electrode. *J Electroanal Chem.* 2020;866.
2. ***. US EPA - Pesticides - Reregistration Eligibility Decision (RED) for Thiabendazole [Internet]. 2002 [cited 2022 Apr 15]. Available from: https://www3.epa.gov/pesticides/chem_search/reg_actions/reregistration/red_PC-060101_1-May-02.pdf
3. Cui B, Liu P, Liu X, Liu S, Zhang Z. Molecularly imprinted polymers for electrochemical detection and analysis: progress and perspectives. *Journal of Materials Research and Technology.* 2020.

Mise en œuvre de détections par électroluminescence dans des canaux microfluidiques

*Ma Yumeng**, Agopian Arthur, Delahaye Thomas, Sella Catherine, Thouin Laurent

Département de chimie, Ecole normale supérieure, Université PSL, Sorbonne Université,
CNRS 8640 PASTEUR, 75005 Paris

*yumeng.ma@ens.psl.eu

L'électrochimiluminescence (ECL) est une technique puissante largement utilisée pour les applications bioanalytiques [1-2]. Elle présente des avantages importants tels qu'un faible signal de fond et une configuration simplifiée de l'instrumentation, mais surtout une très grande sensibilité des mesures. Le complexe $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ est un des luminophores largement utilisé en présence de co-réactifs en raison des excellentes propriétés et performances obtenues en ECL. L'intégration de détections ECL dans des systèmes microfluidiques offre par conséquent une réelle opportunité pour la réalisation de capteurs simples et extrêmement compétitifs [3]. En effet, les dispositifs ECL qui ont été développés jusqu'à maintenant exploitent très peu les fonctionnalités existantes et les outils développés en microfluidique. Dans ce contexte, nous avons souhaité définir des conditions opératoires permettant de mettre en œuvre de l'électrochimiluminescence à partir de très faibles quantités de luminophores en tirant bénéfice du confinement des microsystèmes fluidiques.

Dans un premier temps, des mesures d'ECL ont été envisagées en microfluidique continue (microfluidique monophasique). L'objectif ici a été d'analyser les performances des réactions ECL en fonction de différentes conditions opératoires telles que la nature du co-réactif, la nature de l'électrode et le potentiel appliqué. Des conditions optimales ont pu ainsi être sélectionnées pour caractériser les systèmes en fonction de la vitesse d'écoulement imposée dans le microcanal. Des mesures de courant, associées à des cartographies ECL de la surface des électrodes, ont pu notamment confirmer les différents régimes de fonctionnement attendus.

Dans un second temps, des mesures d'ECL ont été réalisées en microfluidique de gouttes (microfluidique diphasique). Dans ces conditions, l'ECL est générée à l'intérieur de gouttelettes utilisées comme microréacteurs. De premiers résultats encourageants confirment la possibilité d'analyser par cette voie le contenu de gouttes à l'échelle du nanolitre.

Références

- [1] H. Qi, C. Zhang, Anal. Chem. 92 (2020) 524.
- [2] Y. Ma, C. Colin, J. Descamps, S. Arbault, N. Sojic, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 60 (2021) 18742.
- [3] S. E. Kirschbaum, A. J. Baeumner, Anal. Bioanal. Chem. 407 (2015) 3911.

Nouveau matériau d'électrode à base de charbon actif hybride performant comme supercondensateur pour le stockage de l'énergie

Katia AIT KACI AZZOU^{a,b,c}, Achour TERBOUCHE^b, Didier HAUCHARD^c,*

Chafia AIT RAMDANE-TERBOUCHE^b, Hakim BELKHALFA^c, Djillali MEZAOUTI^a.

^(a)Laboratoire des Sciences des Matériaux, Faculté de Chimie, Univ. USTHB, 16111 Alger, Algérie.

^(b)Centre de Recherche Scientifique et Technique en Analyses Physico-chimiques (CRAPC), BP384, Bou-Ismaïl, RP42004, Tipaza, Algérie.

^(c) Université de Rennes, École Nationale Supérieure de Chimie de Rennes (ENSCR), CNRS, ISCR-UMR6226 11 allée de beaulieu CS50837, 35708 Rennes cedex07, France.

*katiaaitkaci.azzou@gmail.com

En raison de leurs excellentes qualités telles que la charge rapide, la puissance spécifique élevée et une longue durée de vie, les supercondensateurs, également connus sous le nom de condensateurs électrochimiques, sont l'alternative la plus intéressante dans le stockage de l'énergie à laquelle de nombreux scientifiques du monde entier prêtent attention [1- 3].

L'objectif de ce travail est le développement d'électrodes de supercondensateurs précurseurs de stockage d'énergie à partir des charbons actifs et charbons actifs hybrides issus des déchets agricoles tels que les noyaux de dattes (AC_D) et d'olives (AC_O). Une étude comparative a été réalisée sur les performances électrochimiques entre les électrodes préparées à partir de ces matériaux ("drop casting" sur papier carbone) et celle conçue à partir du composé hybride ternaire AC_{ODS} (S: sucre/glucose).

Les résultats des études électrochimiques, effectuées dans H₂SO₄/KCl 1M comme électrolyte, ont montré que les composés AC_D et AC_O avaient des capacités spécifiques modestes respectivement de 0,64 F.g⁻¹ et de 5,12 F.g⁻¹ à 0,3 A.g⁻¹, alors que le matériau ternaire (AC_{ODS}) avait une capacité spécifique remarquable de 528 F.g⁻¹ à 0,3 A.g⁻¹.

Ce matériau AC_{ODS} présente par ailleurs une énergie spécifique élevée (36,8 Wh.kg⁻¹ à 0,3 A.g⁻¹) et une bonne stabilité après application de 10 000 cycles de charge-décharge à 10 A.g⁻¹, avec une capacité de rétention de 90 %.

À la vue de ces résultats probants, il apparaît que le nouveau matériau hybride AC_{ODS} peut être utilisé comme électrode de supercondensateur à haute performance [4].

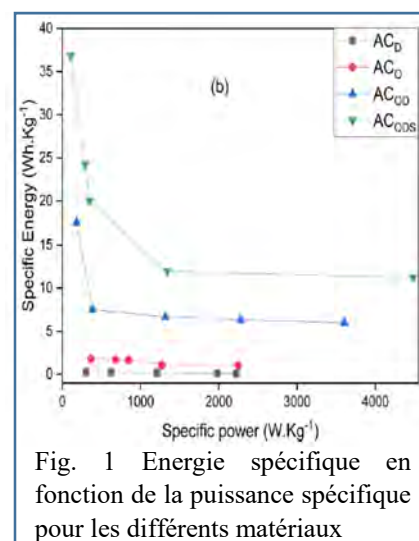


Fig. 1 Énergie spécifique en fonction de la puissance spécifique pour les différents matériaux

References

- [1] D.J. Tarimo, K.O. Oyedotun, A.A. Mirghni, N. Manyala ; Sulphur-reduced graphene oxide composite with improved electrochemical performance for supercapacitor applications ; International Journal of Hydrogen Energy 45(24) (2020) 13189-13201.
- [2]. D. P. Chatterjee, A. K. Nandi, A review on the recent advances in hybrid supercapacitors, J. Mater. Chem. A 9 (2021) 15880-15918
- [3] Poonama, Kriti Sharmab, Anmol Aroraa, S.K. Tripathia Review of supercapacitors: Materials and devices, J. Energy Storage 21 (2019) 801-825.
- [4] K. Ait Kaci Azzou, A. Terbouche, C. Ait Ramdane-Terbouche, H. Belkhalifa, K. Bachari, D. Hauchard, D. Mezaoui, Electrochemical performance of new hybrid activated carbon materials from binary and ternary Date-Olive pits for supercapacitor electrodes, J. Energy Storage 47 (2022) 103559.

Analysis of limiting Processes within Li-ion Batteries

Raghibi Mohamed^{(a)}, Lecarme Lauréline^(a), Devaux Didier^(a), Bouchet Renaud^(a),*

^(a) Univ. Grenoble Alpes, Univ. Savoie Mont Blanc, CNRS, Grenoble INP**,
LEPMI, 38000 Grenoble, France

**Institute of Engineering and Management Univ. Grenoble Alpes

[*mohamed.raghibi@grenoble-inp.fr](mailto:mohamed.raghibi@grenoble-inp.fr)

Li-ion battery is a mature technology widely applied as a power source for consumer electronic devices, and nowadays, their use is expanded towards electric vehicles and stationary applications. However, improvement of current battery systems is needed to meet the requirements of the transport sector in terms of energy density, safety, cycle life, and costs. Among the different strategies to increase battery autonomy, one is focusing on electrode loading to increase the ratio of active materials (negative and positive electrode thickness) to inactive components (separator, current collector...). However, by doing so, the output power density becomes strongly limited by the charge transport within the composite electrodes. Thus, our objective is to optimize the battery design to find the best compromise between energy and power density in Li metal-based batteries.

In this work, we studied Li-battery capacity as a function of the current density with respect to electrode loading, formulation, porosity, and aging. For this purpose, (LiFePO₄) LFP based electrodes were formulated at different loadings (from 0.4 to 3.2 mAh.cm⁻²), compositions (LFP%, Carbon%, PVDF %), and calendered to reach different porosities (from 20 to 60 %). The microstructure of electrodes is investigated using SEM and BET to determine their specific area. Subsequently, the power performance is fully captured and analyzed using a time-saving methodology. The limiting C-rate (resp. current density, J_{lim}) is obtained through capacity vs. discharge current curves, which allows us to determine an effective diffusion coefficient of the limiting transport process (D_{eff}) via the Sand equation.

Finally, D_{eff} is compared to the diffusion coefficient obtained using the conventional Galvanostatic Intermittent Titration Technique (GITT) to assess the nature of the limiting phenomena such as Li⁺ diffusion within the solid phase and/or Li⁺ diffusion in liquid phase through electrode porosity. The coupling of the various processes according to the studied parameters is discussed.

Optimized carbon supports for durable and high performances PEMFC electrodes

Carré Bryan^{(a)}, Job Nathalie^(a)*

(a) Université de Liège, Department of Chemical Engineering – Nanomaterials, Catalysis, Electrochemistry (NCE),

Institut de Chimie B6a, Sart-Tilman, B-4000, Liège, Belgique

[*bryan.carre@uliege.be](mailto:bryan.carre@uliege.be)

Hydrogen is a zero-carbon fuel used in numerous energy conversion systems. Among these systems, Proton Exchange Membrane Fuel Cells (PEMFC) constitute an interesting alternative to conventional thermo-mechanical electricity production. These non-polluting electrochemical systems are capable of delivering electricity through the hydrogen oxidation reaction (HOR) and oxygen reduction reaction (ORR), with only H₂O and heat as by-products and with high yield (up to 50-60%). However, due to the slow reaction kinetics, catalytic layers are needed at both electrode types in PEMFC stacks. The optimization of the carbon structure, acting as an electrical conductor and a support for catalyst nanoparticles, will be the main focus of this thesis.

In the industry, the catalyst consists of platinum-based nanoparticles deposited onto carbon black; the catalyst is mixed with Nafion®, which ensures proton transfer between the membrane and the catalytic sites. A large amount of platinum is required in these systems, reducing PEMFC attractiveness from both an economic and environmental standpoint. Moreover, carbon blacks lack durability under PEMFC oxidizing environment. Therefore, mitigation strategies have to be developed and appraised so as to pave the way towards low-priced, durable and efficient catalytic layers.

Graphene and carbon nanotubes are promising alternatives to carbon blacks as they boast large electrical conductivities and high corrosion resistance. But their production is costly and controlling the final electrode porosity remains challenging. This in turn does not allow for an accurate management of mass transport properties. As another option, carbon xerogels could be used as catalyst support¹. Carbon xerogels are materials made of covalently-bonded spherical carbon nodules composed of small graphitized domains; they are thus rather disordered carbons. The nodule size is controllable by selecting the appropriate reaction parameters, enabling a good adjustment of the porosity. However, these materials do suffer from the same issue than carbon blacks, namely a rather poor resistance to corrosion.

Nevertheless, it has been demonstrated in recent years that carbon supports with improved performances could be obtained through (1) graphitization, with a CVD coating treatment, producing a corrosion-resistant ordered carbon surface. (2) surface heterodoping, particularly with nitrogen atoms, reinforcing catalyst – support interactions and expanding nanoparticles dispersion. These concepts will be applied in this thesis so as to obtain optimized carbon supports, namely a carbon xerogel with (i) controlled pore texture, (ii) graphitized surface and (iii) doped with heteroatoms. Moreover, bimetallic hollow nanoparticles will be used as low-platinum, stable catalysts and tested in Membrane-Electrode Assembly (MEA) configuration.

References

[1] N. Job, J. Marie, S. Lambert, S. Berthon-Fabry, P. Achard. *Energ. Conv. Manag.*, 49 (2008), 2461-2470.

Détection d'antibiotiques à l'aide de polymères à empreintes moléculaires : Compréhension théorique des mécanismes de détection grâce à la Spectroscopie d'Impédance Electrochimique

Hugues Charlier ^{(a)*}, *Leonardo Bertolucci Coelho* ^(b), *Driss Lahem* ^(c), *Marc Debliquy* ^(a)

^(a) Service de Science des Matériaux de l'Université de Mons (UMONS) – Rue de l'Épargne, 56, B-7000 Mons, Belgique

^(b) ChemSIN – Chemistry of Surfaces, Interfaces and Nanomaterials, Université libre de Bruxelles (ULB) – 50, Av. F.D. Roosevelt, 1050 Bruxelles, Belgium

^(c) Materia Nova, Centre de recherche et développement de matériaux – Avenue Copernic, 3, B-7000 Mons, Belgique

*hugues.charlier@umons.ac.be

L'objectif de ce travail était de synthétiser une couche sensible basée sur l'impression moléculaire de polymères conducteurs (Molecularly Imprinted Polymers, ou MIP, en anglais) afin de détecter la pénicilline G (PenG) dans un milieu aqueux. Pour ce faire, en se basant sur des résultats de travaux de la littérature, une compréhension théorique et une analyse des matériaux utilisés ont été réalisées.

L'étude expérimentale réalisée se base sur le fait que lorsque la PenG s'adsorbe à la surface du polymère conducteur, cela engendre une modification des propriétés électriques du polymère. Ce polymère est donc déposé sur des électrodes interdigitées. Grâce à la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS), il est possible de suivre les changements des propriétés électriques de ce polymère et de traduire la modification de ce signal électrique en une quantification de la concentration en PenG dans la solution. Des expériences ont été réalisées afin d'optimiser les conditions de synthèse du matériau ainsi que les conditions de mesure permettant d'obtenir la meilleure sensibilité possible pour les capteurs mis en œuvre. Afin de s'assurer que les capteurs sont bien sélectifs, des mesures ont également été réalisées avec d'autres molécules, similaires à la PenG. Ces mesures de sélectivité, tout comme les mesures de la sensibilité se sont réalisées avec succès.

A côté de cette étude expérimentale, nous avons essayé de mieux comprendre les phénomènes physico-chimiques se déroulant au niveau des électrodes. Pour ce faire, nous avons utilisé un logiciel de fitting pour faire correspondre des courbes de Bode théoriques aux courbes de Bode obtenues expérimentalement par EIS à l'aide d'un schéma électrique équivalent. Grâce à cela, certains phénomènes intéressants ont pu être mis en évidence. Un exemple intéressant est présenté à la Figure 1. On y voit l'évolution de la courbe de Bode en phase obtenue pour un capteur lors de sa mise en contact avec 0 ppb, 50 ppb et 100 ppb de PenG. On y voit également les courbes obtenues par fitting qui sont en bon accord avec les courbes expérimentales. L'étude de l'évolution des différents paramètres ayant permis d'obtenir ces courbes théoriques donne une idée des phénomènes physiques qui surviennent lors de la détection de la PenG.

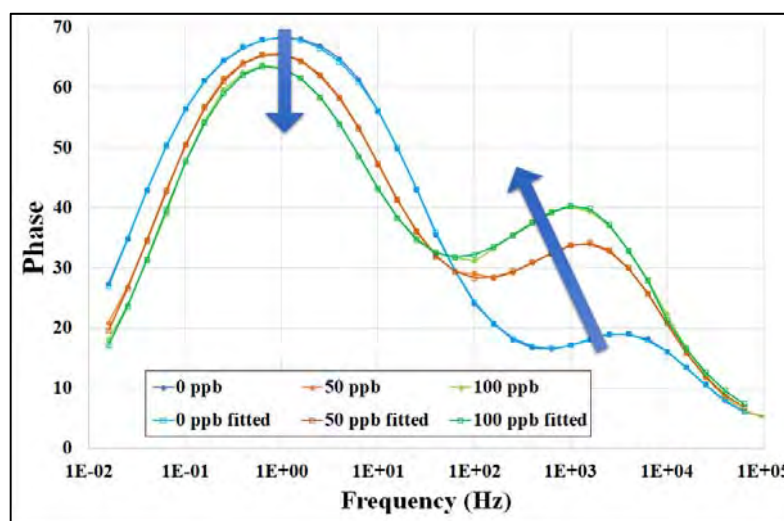


Figure 1 : Courbes de Bode, expérimentales et fittées, pour un échantillon et en contact avec 0 ppb (bleu), 50 ppb (orange) et 100 ppb (bleu) de pénicilline G

Electrochimie des impacts individuels pour la détection bactérienne

Hassiba Smida^{(a)*}, Christine Thobie-Gautier^(a), Mohammed Boujtita^(a), Estelle Lebègue^(a)

^(a) Nantes Université, CNRS, CEISAM, UMR 6230
F-44000 Nantes, France

* Hassiba.smida@univ-nantes.fr

Le développement d'un biocapteur à haute sensibilité et sélectivité basé sur l'électrochimie des impacts individuels sur ultramicroélectrode (UME) pour la détection et l'identification des diverses souches bactériennes, représente un champ de recherche pluridisciplinaire en forte croissance qui impacte fortement divers domaines sociétaux allant des applications (bio)médicales à la traçabilité alimentaire ou encore la détection de traces pour la surveillance environnementale. L'électrochimie y joue un rôle central de par les performances qu'elle offre en termes de sensibilité, de sélectivité, de miniaturisation ainsi que d'intégration dans des micro-dispositifs.

L'objectif principal de ce travail est alors, d'établir une signature électrochimique unique pour chaque cellule bactérienne grâce au signal de l'événement d'impact individuel sur la surface de l'UME [1, 2]. Dans un premier temps, nous nous concentrons sur la détection de bactéries Gram-négatives bien connues telles que *Shewanella oneidensis* afin d'être en mesure de détecter sélectivement ces différentes cellules uniques. Dans ce cas, la stratégie actuellement utilisée consiste à enregistrer une courbe chronoampérométrique dans une solution aqueuse de tampon de phosphate de potassium (pH = 7,4) contenant une sonde redox au niveau d'une UME polarisée au potentiel d'oxydation ou de réduction de l'espèce aqueuse électrochimiquement active, et d'observer une " marche de courant " lorsqu'une bactérie touche l'UME, ce qui correspond à un " effet de blocage " [3]. Le signal de réponse attendu de la collision d'une seule bactérie peut également être un "pic de courant" correspondant soit à la propre activité électrochimique de la bactérie envers la sonde redox et le potentiel appliqué à l'UME, soit à un "effet rebond" de la bactérie qui n'adhère pas à la surface de l'UME suite à une répulsion électrostatique de la bactérie par la surface de l'électrode chargée négativement.

Afin de pouvoir identifier le type de cellule bactérienne qui frappe la surface de l'UME, l'objectif à court terme est de réaliser une fonctionnalisation adaptée (greffage covalent par réduction de sels d'aryle diazonium) avec des espèces (bio)chimiques d'affinité appropriées telles que des anticorps ou des aptamères. Cette stratégie pourrait conférer à la surface de l'UME une sélectivité du signal généré lors des impacts individuels. Par exemple, l'électro-greffage de cations diazo-pyridinium à partir d'électrodes de piles à combustible microbiennes a favorisé et accéléré le développement de films électroactifs bactériens [4].

Références

- [1] E. Lebègue, N. L. Costa, R. O. Louro, F. Barrière. J. Electrochem. Soc, 16 (2020) 105501.
- [2] A. T. Ronspees, S. N. Thorgaard. Electrochimica Acta, 278 (2018) 412-420.
- [3] G. Guanyue, W. Dengchao, B. Ricardo, Z. Jinfang, M. Michael V. Anal. Chem, 90 (2018) 12123–12130.
- [4] H. Smida, E. Lebègue, J-F. Bergamini, F. Barrière, C. Lagrost. Bioelectrochemistry, 120 (2018) 157-165.

Caractérisation électrochimique d'un système enzymatique redox intégré, immuno-assemblé sur des particules virales sphériques nanométriques.

Kassem Racha^{(a)}, Chovin Arnaud ^(a), Demaille Christophe ^(a),
Michon Thierry ^(b), Ritzenthaler Christophe ^(c)*

^(a) Université Paris Cité, Laboratoire d'Electrochimie Moléculaire (LEM), CNRS UMR 7591, Paris

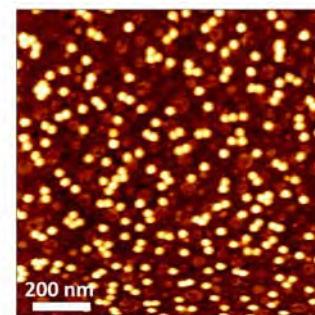
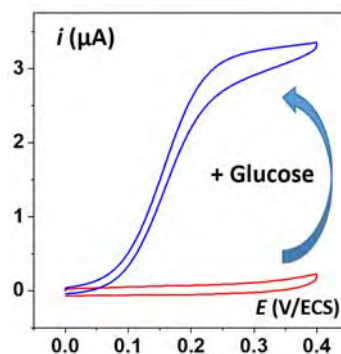
^(b) Université de Bordeaux, Biologie du Fruit et Pathologie, INRA UMR 1332, Villenave d'Ornon

^(c) Institut de Biologie Moléculaire des Plantes, UPR CNRS 2357, Strasbourg

Racha.kassem@univ-paris-diderot.fr

Une façon prometteuse d'améliorer l'activité bioélectrocatalytique des enzymes oxydant le glucose consiste à les immobiliser sur des surfaces d'électrodes nanostructurées. La nanostructuration peut notamment améliorer la vitesse à laquelle le médiateur relaie les électrons entre l'électrode et l'enzyme.

C'est dans ce contexte qu'une stratégie originale d'assemblage de systèmes enzymatiques sur des particules virales a été développée par l'Equipe Bionano du LEM. Cette stratégie implique en premier lieu l'immobilisation de particules virales sur des surfaces d'électrodes. En second lieu, une enzyme redox, la quinoprotéine glucose déshydrogénase, et son médiateur, un ferrocene (Fc) porté par des chaînes de polyéthylèneglycol (PEG), sont co-immobilisés sur les particules virales par assemblage immunologique, pour produire un nanosystème enzymatique entièrement intégré. Dans le cadre de ce travail les particules virales utilisées comme nano-gabarits sont, pour la première fois, celles du virus GFLV, un virus de la vigne de géométrie sphérique de ~30 nm de diamètre. De plus, est également mis au point un nouveau schéma de montage immunologique, faisant non plus appel à des anticorps, mais à des nanocorps, qui présentent les mêmes propriétés de reconnaissance moléculaire que les anticorps mais qui sont bien plus petits (5 nm contre 15 nm de diamètre). Plusieurs types de nanocorps, reconnaissant des sites distincts du GFLV, ont été conjugués à l'enzyme ou au médiateur Fc-PEG et utilisés comme autant de briques macromoléculaires régio-spécifiques pour l'assemblage sur virus. L'activité catalytique du système intégré a été étudiée à l'échelle d'ensemble par voltamétrie cyclique et, sera étudiée prochainement à l'échelle de la particule unique par Mt/AFM-SECM à haute résolution.



Particules virales catalytiques

References

[1] T. O. Paiva, A. Schneider, L. Bataille, A. Chovin, A. Anne, T. Michon, C. Wege, C. Demaille Enzymatic activity of individual bioelectrocatalytic viral nanoparticles: Dependence of catalysis on the viral scaffold and its length. *Nanoscale*, 14 (2022) 875-889.

Modelling Neurotransmitter Release During Single Exocytotic Events for Deciphering Kinetic and Structural Information from Their Electrochemical Signature

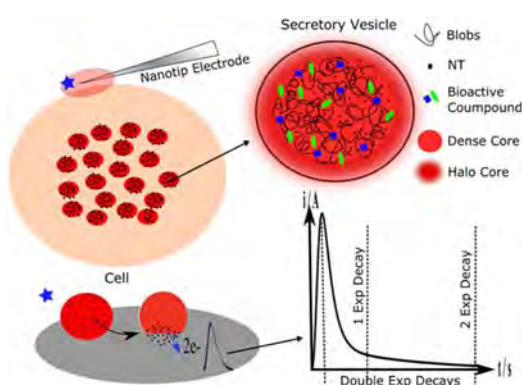
Dannaoui Reina^{(a)}, Svir Irina^(a), Oleinick Alexander^(a), Amatore Christian^(a,b)*

^(a) PASTEUR, Département de Chimie, École Normale Supérieure – PSL Research Univ., Sorbonne Univ., CNRS, Paris, France

^(b) State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces, Department of Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen, China.

*reina.dannaoui@ens.psl.eu

Vesicular Exocytosis (VE) is a process allowing release of neurotransmitters (NTs) for neuronal communication or delivery of signaling molecules by secretory neuroendocrine cells. During VE, cytoplasmic vesicles storing bioactive compounds are driven by complex protein machinery to fuse with the cellular membrane for creation of fusion pores through which the release of the content to the extracellular space occurs.^[1] The kinetics of the release as well as frequency, rate and quantity of NTs delivery are extremely important for neuronal communications and affect various functions, e.g., neurohumoral regulation, learning, reward system, etc. Accordingly, altered VE can cause disorders in the nervous system which may leads to neurodegenerative diseases such as: Parkinson's and Alzheimer's diseases. Thus, it is important to understand the in-brain chemistry and the release kinetics of NTs and its variation depending on different cell states and/or physiological conditions to advance our fundamental understanding of the brain and accelerate the findings of targeted therapeutics for various neurological disorders.



As had been proved previously ^[1-3] electrochemical approaches based on micro-/nanoelectrode amperometric monitoring are very efficient for exocytosis characterization due to their high temporal resolution and quantitative (via Faraday law) nature of the measurement. The spikes, signals resulting from oxidation of the NTs at the electrode surface can be classified according to their shape. The most encountered types of spikes belong to one of two main classes (viz., spikes with one-exponential decay or with two-exponential decay)^[2] which are in fact different limits of one main type of release as can be

documented using a kinetic zone diagram. Yet, in order to extract information from these different types of exocytotic events to understand the underlying physicochemical processes one has to resort to theoretical descriptions. Some of us have already fully rationalized the case of exocytotic events featuring one-exponential decays.^[3] Recently, we successfully developed a model of individual exocytotic events featuring two-exponential decays in the evoked exocytosis electrochemical responses. This allows deconvoluting theoretically the different components from these spikes to retrieve information about the kinetics (including fusion pore dynamics) of the NTs release and NTs content/repartition based on the spike features as will be discussed in the communication.

References

- [1] Ren, L., et al. Quart. Rev. Biophys, 49. (2016) e12.
- [2] Oleinick, A., et al. J. Electrochem. Soc, 163. (2016) H3014–H3024.
- [3] Oleinick, A., et al. Proc. Roy. Soc. A, 473. (2017) 20160684.

Electrografting of Amine-Based layers on Glassy Carbon to Support Electrochemical Aptamer-based Sensing of Thyroxine

Corona Elizarrarás Cristina^{(a,d)}, Slim Cyrine^(a), López Juárez Silvia Alejandra^(b), Arroyo-Currás Netzahualcoyotl^(c), Gutiérrez Granados Silvia^(d) Griveau Sophie^(a)*

^(a) Institute of Chemistry for Life and Health Sciences, Chimie ParisTech-PSL/CNRS 8060, France

^(b) División de Ciencias e Ingenierías, Universidad de Guanajuato, León, México

^(c) Department of Pharmacology and Molecular Sciences, Johns Hopkins University School of Medicine, Hunterian Building, USA

^(d) División de Ciencias Naturales y Exactas, Universidad de Guanajuato, Guanajuato, México

...
* c.corona-elizarraras@chimieparistech.psl.eu

Thyroid hormones (THs) control and regulate vital biological processes of development in all vertebrates, including growth and metabolic homeostasis. Chemically, THs are iodinated amino acids including tetraiodothyronine (T4), also known as thyroxine, and 3,3',5'-triiodothyronine (T3). The biological activity of THs depends on the number and position of iodine atoms [1].

The ability to monitor thyroid levels in the body in real time could dramatically expand our understanding of hormonal modulation in health and disease. Seeking to enable this ability, the present work focuses on the development of electrochemical, aptamer-based sensors (E-ABs) against thyroid hormones, a technology that can support continuous molecular sensing in the body. Specifically, given that carbon electrodes are known to be chemically inert and non-toxic in biological environments [2]. The work seeks to demonstrate carbon-supported E-ABs. Toward this effort, the work explores free radical grafting methods to functionalize carbon electrodes with stable biochemical monolayers enabling the bioconjugation of aptamers to the carbon surface [3]. We specifically explore the modification of glassy carbon electrodes via electrochemical grafting of aminobenzoic acid (4-ABA) in PBS (pH 7.4) aqueous solution. The resulting monolayers contain free carboxylic groups that can be coupled to amine-terminated aptamers via amide coupling reactions using cyclic voltammetry. The project is divided into three stages: the first is the modification of glassy carbon electrodes with 4-ABA monolayers; second is the study of the interaction between aptamers and target TH in solution, third is the chemical coupling of aptamers to such monolayers; lastly, we pursue the detection of thyroxine first in buffered solutions and then, in biological fluids.

References

- [1] Bernal, J. (2005). The Significance of Thyroid Hormone Transporters in the Brain. *Endocrinology*, 1698-1700.
- [2] Liu, J., & Dong, S. (2000). Grafting of diaminoalkane on glassy carbon surface and its functionalization. *Electrochemistry Communications*, 707-712.
- [3] Liu, J., Cheng, L., Liu, B., & Dong, S. (2000). Covalent modification of a glassy carbon surface by 4-aminobenzoic acid and its application in fabrication of a polyoxometalates-consisting monolayer and multilayer films. *Langmuir*, 7471-7476.

ÉLABORATION D'UN MATERIAU INTELLIGENT ANTITARTRE SUR DES SURFACES ANODISEES

Soumaya NOUIGUES^{(a)}, Hélène CHEAP-CHARPENTIER^(b), Hubert
PERROT^(a), Christel LABERTY-ROBERT^(c), Yasser BEN AMOR^(d)*

^(a) LISE, Sorbonne Université, 4 place Jussieu, 75005 Paris-France

^(b) EPF, Engineering school, 55 avenue du président Wilson, 94230 Cachan-France

^(c) LCMCP, Sorbonne Université, 4 place Jussieu, 75005 Paris-France

^(d) ISSTE, Université de Carthage, Tunis-Tunisie,

* soumaya.nouigues@sorbonne-universite.fr

I. Introduction

L'entartrage est un phénomène lié principalement à la précipitation de composés minéraux tels que le carbonate de calcium (CaCO_3) et qui cause des problèmes techniques et économiques non négligeables, notamment dans les industries utilisant de l'eau. Les questions environnementales et sanitaires conduisent l'industrie à rechercher des solutions respectueuses de l'environnement pour contrôler ce phénomène. Une piste prometteuse est d'appliquer des revêtements « sol-gel » à visée antitartre sur une surface d'aluminium anodisée avec un inhibiteur piégé pour empêcher les dépôts de tartre. L'avantage d'utiliser ce type de revêtement est que cela ne modifie pas la composition de l'eau. Parmi les techniques utilisées dans l'étude de la précipitation du carbonate de calcium, la microbalance à cristal de quartz (QCM) qui permet de mesurer de faibles masses de CaCO_3 pouvant se déposer sur une surface active ainsi que de déterminer des vitesses d'entartrage pour une qualité d'eau donnée [1].

II. PROTOCOLE EXPERIMENTAL ET METHODES ANALYTIQUES

L'élaboration d'un revêtement d'aluminium anodisé sera effectuée avec un système conventionnel à deux électrodes (deux plaques d'aluminium) en appliquant un potentiel de l'ordre de 30 V, durant 3 heures dans l'acide oxalique. Ensuite, un inhibiteur est ajouté afin de le piéger dans la structure microporeuse d'alumine. La dernière étape concerne la formation d'une couche fine par le procédé sol-gel afin d'augmenter l'hydrophobie de ce revêtement.

La caractérisation de l'inhibition du tartre est mise en évidence par des différentes méthodes :

- **La précipitation contrôlée rapide (PCR)** qui consiste à déplacer les équilibres calco-carboniques dans le sens de la précipitation du carbonate de calcium par agitation continue et modérée de l'eau.
- **La microbalance à cristal de quartz (QCM)** qui permet de mesurer la variation de masse à la surface d'un cristal de quartz. Les propriétés piézoélectriques du cristal permettent de corréler les variations de la fréquence de résonance et la masse déposée à la surface active du quartz [2]. Cela permettra de caractériser la porosité des films et les quantités/cinétiques d'inhibiteur adsorbé sur l'alumine.
- **La microbalance à cristal de quartz pré-entartrée (SQCM)** est une méthode qui permet d'étudier le phénomène d'entartrage sur une surface solide recouverte d'une couche de tartre [1, 3, 4].

III. RESULTATS EXPERIMENTAUX

La structure microporeuse de l'aluminium est mise en évidence par microscopie électronique à balayage. La PCR a permis de déterminer l'efficacité de l'inhibiteur en solution et la SQCM a permis de prouver son action sur une surface métallique pré-entartrée. L'aspect dynamique du revêtement intelligent sera étudié en fonction du pH. En effet, l'inhibiteur sera piégé dans la structure microporeuse du revêtement et son activation sera pilotée par la variation de pH.

Références

- [1] Cheap-Charpentier H., Horner O., Ledion J., Perrot H., Water Research, 142 (2018) 347–353.
- [2] Friedt J.M., IMEC, Kapeldreef 75, 3001 Leuven, Belgique (2003).
- [3] Peronno D., Cheap-Charpentier H., Horner O., Perrot H., Journal of Water Process Engineering, 7 (2015) 11–20
- [4] Chao Y., Horner O., Hui F., Lédion J., Perrot H., Desalination, 352 (2014) 103–108.

Electrodeposition and electroless deposition of Nickel coatings to mitigate surface defects in additively manufactured parts

Jolly Anju^{(a,b)}, Vitry Véronique^(a), Krishnan Latha^(b), Cobley Andrew^(b)*

^(a) Department of Metallurgy, University of Mons (UMONS), 23 Place du Parc, B-7000 Mons, Belgium

^(b) Centre for Clean Growth and Future Mobility, Coventry University, Priory St, Coventry, CV1 5FB, UK

*Anju.JOLLY@umons.ac.be

The versatility of Stainless steel Additively Manufactured (AM) parts, in fields ranging from medicine to aerospace engineering [1, 2], is severely challenged by defects in the early manufacturing stages [3]. Lack of fusion and gas entrapment leads to increased surface roughness and undesired porosities [4]. In this study, a methodology has been developed to simulate AM type defects on stainless steel substrates. Influenced by the filling-focussed coating studies in the electronics industry [5], on vias that resemble AM type defects, plating parameters such as current density, temperature, mechanical agitation, additives, etc., can impact the deposit properties and subsequent filling effect. Similarly, surfactant-enabled roughness attenuation studies [6] in electroless Nickel coatings are also of prime interest. Therefore, an investigation into the possibility of using Ni electrodeposition and Ni electroless deposition to level and fill the surface voids and defects on stainless-steel AM parts is attempted with the use of stainless-steel substrates with simulated defects, thereby improving properties like fatigue resistance, anticorrosive nature, ductility, etc.

References

- [1] N. Guo, M.C. Leu, Additive manufacturing : technology, applications and research needs, Front. Mech. Eng. 8 (2013) 215–243.
- [2] F.H. Kim, S.P. Moylan, S.P. Moylan, Literature Review of Metal Additive Manufacturing Defects, NIST Adv. Manuf. Ser. 100-16. (2018) 1–15.
- [3] M. Mäkinen, E. Jauhiainen, V. Matilainen, J. Riihimäki, J. Ritvanen, H. Piili, A. Salminen, Preliminary comparison of properties between Ni-electroplated stainless steel parts fabricated with laser additive manufacturing and conventional machining, Phys. Procedia. 78 (2015) 337–346.
- [4] K. Solberg, What is going on with fatigue of additively manufactured metals?, Mater. Des. Process. Commun. 84 (2019) 2–6.
- [5] T. Chen, J. Sun, R. Van, A review about the filling of TSV, in: Int. Conf. Electron. Packag. Technol., (2015) 860–865.
- [6] R. Elansezhian, B. Ramamoorthy, K.N. P, Effect of surfactants on the surface roughness of electroless Ni - P coatings, in: 9th Int. Symp. Meas. Qual. Control, (2007) 1–6.

Plant *Mentha Spicata L.* as a safe corrosion inhibitor for copper in 0.5 M H₂SO₄

R. Sayed¹, N. Dkhireche¹, A. Hmada¹, A. Zarrok²

1. Laboratory of Advanced Materials and Process Engineering, Faculty of Science, IbnTofail University, BP.133-14000, Kenitra, Morocco.

2. Laboratory of Materials, Nanotechnology and Environment, Faculty of Sciences, Mohammed V University in Rabat, Av. Ibn Battuta, P.O. Box 1014, Rabat, Morocco

Abstract

Corrosion is the deterioration of a metal, which is caused by its interaction with other substances within the same environment. The serious consequences of the corrosion process have become a problem of a worldwide significance mostly in industrial chemistry. Among the existing metals, copper is considered a good resistant metal in a wide variety of environments. As inhibitors, organic substances containing polar functions with nitrogen, sulphur, and/or oxygen in the conjugated system have been reported to exhibit good inhibiting properties, however natural products such as essential oils are preferred and are used as green corrosion inhibitors, they are biodegradable, nontoxic, ecologically acceptable and renewable. They are the most suitable in terms of their safe impact on the environment. These many advantages are the main factors that led us to study the evaluation of the effectiveness of inhibition using different concentrations with and without the essential oil of *Mentha Spicata L.* for copper corrosion in 0.5 M sulfuric acid. Experiments were carried out using weight loss (WL), and electrochemical techniques at different concentrations of *Mentha Spicata L.* The surface morphology of corroded and inhibited copper was investigated using the scanning electron microscope (SEM). The results obtained showed that the essential oil of *Mentha Spicata L.* reduces the corrosion rate. The efficiency of the inhibition increases with the concentration of the inhibitor to reach a maximum value at an optimal concentration. The experimental data fits well into the Langmuir adsorption isotherm model. SEM studies provide the confirmatory evidence for the protection of copper by the green inhibitor.

Keywords: Sulfuric acid, Copper corrosion, Electrochemical techniques, Langmuir, SEM.

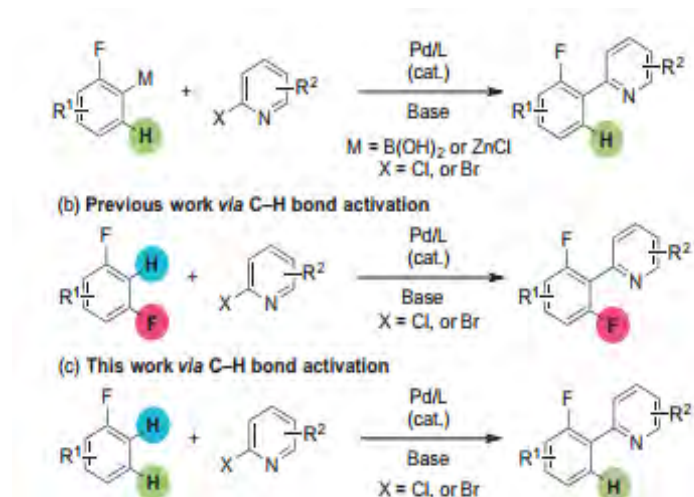
Corrosion inhibition of mild steel in 1M HCl solution by Quinazoline derivatives

A. Hmada¹, N. Dkhireche¹, R. Sayed¹, M. Galai¹, A. Zarrok²

1. Laboratory of Advanced Materials and Process Engineering, Faculty of Science, IbnTofail University, BP.133-14000, Kenitra, Morocco.

2. Laboratory of Materials, Nanotechnology and Environment, Faculty of Sciences, Mohammed V University in Rabat, Av. Ibn Battuta, P.O. Box 1014, Rabat, Morocco

Corrosion is a universal problem that causes massive economic and safety damage in developed and developing countries. In addition to economic and safety losses, steel is an iron alloy used in metal construction, foundation reinforcement and water transportation. A large amount of metals degrades by corrosion, in acidic environment. The use of organic inhibitors is one of the most efficient and cost-effective methods to combat corrosion of metal parts in aggressive environments. Most of the inhibitors used in the industry are organic compounds mainly composed of nitrogen, oxygen and sulfur atoms. Inhibitors containing double or triple bonds of the aromatic chain play an important role in facilitating the adsorption of these compounds. This potential work presents new Quinazoline derivatives as a corrosion inhibitor for mild steel in 1 M HCl solution. The inhibition effect of these molecules on the corrosion of mild steel in 1 M HCl solution was studied by potentiodynamic polarization, electrochemical impedance spectroscopy (EIS), electrochemical frequency modulation (EFM), scanning electron spectroscopy (SEM), energy dispersive spectroscopy (EDS) and atomic force microscopy (AFM). The experimental studies and analytical techniques clearly show that these molecules are a good corrosion inhibitor with efficiencies of the order of 84% for the first compound and 94% for the second compound. The polarization studies show that the corrosion rate of steel decreases with increasing concentration of these compounds. The adsorption of both inhibitors on the surface of steel obeyed the Langmuir isotherm. An altered morphology of sheets within the two structures proved protect-ability.



1. J. Aldana-González, H. Cervantes-Cuevas, C. Alfaro-Romo, E. Rodriguez-Clemente, J. Uruchurtu-Chavarin, M. Romero-Romo, M.G. Montes de Oca-Yemha, P. Morales-Gil, L.H. Mendoza-Huizar, M. Palomar-Pardavé, J. Mol. Liq. 320 (2020) 114449.
2. G. Khan, W. J. Basirun, S. N. Kazi, P. Ahmed, L. Magaji, S. M. Ahmed, G. M. Khan, M. A. Rehman, A. B. B. M. Badry, J. Colloid Interface Sci. 502 (2017) 134-145.
3. R. Tourir, N. Dkhireche, M. Ebn Touhami, M. Lakhrissi, B. Lakhrissi, M. Sfaira, Desalination 249 (2009) 922-928.

Influence de la contamination biologique dans une ligne de traitement de surface TSA, sur les propriétés de revêtements élaborés sur alliages d'aluminium aéronautiques

Stefani Anthony^(a,b), Roche Jérôme^{(a)*}, Levavasseur Vaïk^(a), Perju Audrey^(a), Lenormand Pascal^(a),
Arurault Laurent^{(a)*}, Mercade Myriam^(c), Lepercq Pascale^(c), Dumont Valérie^(d), Jay-Bousquet
Margaux^(d), Daros Nicolas^(b), Eftekhari Arnaud^(b), Balsarin Marion^(e), Rodriguez Louis^(e)

^(a) CIRIMAT, Université de Toulouse, CNRS, UT3 Paul Sabatier, Bât. CIRIMAT, 118 Route de
Narbonne, 31062 Toulouse cedex 9, France

^(b) GACHES CHIMIE SPECIALITES, 8 rue Labouche, ZI Thibaud, 31084 Toulouse, France

^(c) TBI, CNRS, INRAE, INSAT, Université de Toulouse, F-31400 Toulouse, France

^(d) INSAT/CRITT Bio-Industries, 135 avenue de Ranguel, Bât. 42, 31077 Toulouse cedex 4, France

^(e) Galvanoplastie Industrielle Toulousaine (GIT) SAS, 7 rue J-M Jacquard, 31270 Cugnaux, France

...

* jerome.roche@univ-tlse3.fr, laurent.arurault@univ-tlse3.fr

L'aluminium est un matériau stratégique dans le domaine de l'aéronautique. Les alliages d'aluminium utilisés ont de bonnes propriétés mécaniques structurales, mais les éléments d'alliages induisent un abaissement de la tenue à la corrosion, qu'il convient de contrecarrer. Dans ce but, ces pièces subissent des traitements de surface, en vue d'élaborer des revêtements protecteurs à leurs surfaces. Ces traitements contiennent pour la plupart du chrome hexavalent, qui est un composé chimique cancérigène, mutagène, et reprotoxique (CMR). De fait, la réglementation REACH a contraint les industriels à faire évoluer leurs procédés de traitement vers des procédés plus propres. L'oxydation électrochimique, usuellement appelée « oxydation anodique » ou « anodisation » est l'un des traitements concernés. C'est dans ce contexte qu'AIRBUS a breveté un bain d'oxydation anodique conforme à la réglementation REACH, comportant à la fois de l'acide sulfurique et de l'acide tartrique. Toutefois, depuis le lancement en production de ce bain d'anodisation sulfo-tartrique (nommé TSA ou OAST), il est parfois observé la présence de microorganismes dans ce type de bain, l'acide tartrique pouvant jouer le rôle de nutriment. Cette biomasse peut alors entraîner les problèmes suivants : - la contamination possible d'une partie de la ligne de traitement de surface, par entraînement de la biomasse.

- l'obturation des filtres et des canalisations des bains de traitement de surface.
- une baisse de la qualité du traitement de surface pouvant entraîner la non-conformité des pièces.

Le projet SurfControlBio vise à étudier, comprendre et prévenir l'influence de cette biomasse sur la qualité des revêtements élaborés sur une ligne de traitement de surface TSA, et ce sur deux alliages d'aluminium aéronautiques (2024 et 7075). Vu les enjeux économiques du projet et sa pluridisciplinarité scientifique, un consortium de partenaires académiques et industriels s'est constitué autour de ce projet, qui est cofinancé par le fonds européen de développement régional (FEDER) et par la Région Occitanie, dans le cadre du programme Readynov Aéro.

En pratique, le projet SurfControlBio vise, dans un premier temps, à comprendre les conditions physico-chimiques de développement de la biomasse, d'une part dans le bain d'anodisation TSA, et d'autre part dans le bain de rinçage qui suit immédiatement.

Dans un second temps, l'impact de la quantité de biomasse présente a été étudié au regard des caractéristiques et des propriétés d'usage (aspect, tenue à la corrosion) des films anodiques poreux, colmatés ou non.

Detailed experimental and computational explorations of two aromatic aldehydes-based xanthene diones as corrosion inhibitors for mild steel in 1M hydrochloric acid: Electrochemical/surface studies, DFT modeling, and MD simulation

M. Galai¹, M. Ebn Touhami¹, K.Dahmani², N. Dkhirche¹, Z.Benzekri², A.Chahine¹, S. Boukhris²

¹*Laboratory of Advanced Materials and Process Engineering, Faculty of Sciences, IbnTofailUniversityPO.Box 133, 14000, Kénitra, Morocco.*

²*Laboratory of Organic Chemistry, catalysis and Environment, Faculty of Sciences, IbnTofail University, PO Box 133, 14000, Kenitra, Morocco.*

**Corresponding author.*

E-mail address: galaimouhsine@gmail.com.

The inhibiting effect of two newly synthesized inhibitors, namely 9,9-dimethyl-12-phenyl-9,10-dihydro-8H-benzo[a]xanthen-11(12H)-one (ZM-3) and 9,9-dimethyl-12-(4-nitrophenyl)-9,10-dihydro-8H-benzo[a]xanthen-11(12H)-one (ZM-4) on mild steel (MS) corrosion in molar HCl solution has been examined. For this purpose, electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) and Potentiodynamic Polarization measurements have been carried out. Furthermore, theoretical chemistry concepts have been used for the calculation and analysis of the molecules quantum parameters. This has been accomplished using Density Functional Theory (DFT). Molecular Dynamic Simulation have been used to interpret the inhibiting action mode. It has been perceived that the increase of inhibitor concentration managed to significant corrosion rate reduction of MS in molar hydrochloric acid solution, with inhibitive efficiency values reaching respectively 85% and 90% at 10^{-3} M inhibitor concentration of ZM-3 and ZM-4. Temperature influence on the corrosion comportment of MS in molar HCl at the inhibitors optimal concentration of 10^{-3} M was studied in the range of temperature 298-328 K. Polarization plots showed that ZM-3 and ZM-4 acted as mixed type inhibitors. The corroded surface have also analyzed by SEM/EDX; AFM, contact angle and XRD techniques.

Keywords: Xanthene diones; Acid corrosion; Mild Steel; Electrochemical investigations; DFT;SEM-EDX;AFM ; Computational calculations.

Avocado seeds (*Persea Americana*) as a new natural corrosion inhibitor for 7075-T6 alloy in 3.5% NaCl solution: electrochemical, thermodynamic, surface and theoretical studies

M.Radi^{1,*}, R.Melian¹, M.Galai^{1,*}, N. Dkhirche¹, RA.Belakhmima¹, E.Ech-chihbi², M. Ebn Touhami¹

¹ *Advanced Materials and Process Engineering Laboratory, Faculty of Science, Ibn Tofail University, BP.133-140 0 0 Kenitra, Morocco*

³ *Laboratory of Organometallic, Molecular Materials and Environment, Faculty of Science, University Sidi*

Mohamed Ben Abdellah, BP: 1796, Fez, Morocco

*Corresponding author: galaimouhsine@gmail.com

Abstract: The effect of avocado seeds (*Persea Americana*) on the corrosion behavior of aluminum alloy 7075-T6 in a 3.5% sodium chloride solution is studied using electrochemical methods, thermodynamic, surface analysis, and density functional theory DFT (B-3LYP) at 6-31G (d, p). The results obtained show that the avocado seeds inhibit the corrosion process of AA7075-T6. The maximum efficiency of around 85% is reached from a concentration of 1g/L at 298K and exhibits stability as the temperature increases from 298K to 328K. Furthermore, avocado seeds (AS) acted as a mixed-type inhibitor through electrostatic interaction (physical adsorption) more dominant than chemical adsorption between charged molecules and the aluminum alloy surface. Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) measurements confirm these results. SEM-EDAX and AFM analysis showed that (AS) adsorbs preferentially on the surface of AA7075-T6. X-ray Diffraction (XRD) offers suitable supports to the polarization and EIS studies. An excellent agreement between the experimental and computed data, the phytochemicals' effectiveness was investigated through DFT studies followed the sequence: Gallic acid > D-mannoheptulose.

Keywords: aluminum A7075-T6, NaCl 3.5% Solution, corrosion, inhibition, Avocado Seeds, electrochemical method, computational simulations.

A detailed investigation of three α -Brasses exposed to drinking water Distribution Systems: Electrochemical and surface morphological analysis

R.lachhab¹, A.Ech-chebab¹, M.Galai¹, H. El Kafssaoui¹, T Belhaj², M.Ebn Touhami¹.

¹Laboratory of Materials Engineering and Environment: Modeling and Application, Faculty of Science, University IbnTofail BP. 133-14000, Kenitra, Morocco.

²International Institute for Water and Sanitation (IEA), National office of Electricity and the potable Water, Morocco

*Corresponding author: galaimouhsine@gmail.com

Cu-Zn (brass) materials are widely used in drinking water equipment, including valves, taps, and fittings. The chemical elements of these alloys such as Al, P, As, Fe...etc. could have a significant impact on their corrosion resistance in drinking water. In this context, a comparative study of the corrosion resistance of three α -Brasses was carried out using open circuit potential (OCP) and potentiodynamic polarization (PDP) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) measurements. In addition, the dezincification factor "Z" and the standard dezincification test UNI EN ISO 6509 were measured. Moreover, the morphology of the two-phase brasses was studied by SEM/EDS analysis and optical microscopy. In addition, X-ray diffraction (XRD) analysis was performed to characterize the composition of the crystalline material forming on the surface after the experiment. The electrochemical results obtained in this work revealed that the presence of a double concentration of phosphorus and aluminum and half a percentage of iron improves the corrosion resistance compared to brass which contains a double concentration of iron and half a percentage of phosphorus. The results were confirmed by SEM/EDS and optical microscopy, (XRD, AFM and Z factor analysis).

Key words: α -Brass, corrosion, drinking water, electrochemical techniques, surface characterization.

Mesures d'impédances à l'état sec et en immersion pour l'étude d'un revêtement polyépoxy de protection contre la corrosion

Mélissa Bonnet^{*}, Nicolas Caussé, Nadine Pébère, Eric Dantras

CIRIMAT, Université de Toulouse, CNRS, France

^{*}melissa.bonnet@toulouse-inp.fr

Les structures métalliques présentes en milieux immergés ou humides sont soumises à un environnement agressif qui a pour conséquence une dégradation de leurs propriétés [1]. La protection contre la corrosion est donc un enjeu économique majeur pour de nombreux secteurs. Les revêtements polymères sont une des solutions les plus utilisées pour augmenter la durée de vie de ces structures, et cela particulièrement grâce à leur effet barrière. Ce phénomène recouvre de nombreux mécanismes tels que la perméabilité à l'eau, aux ions et aux gaz. Dans des travaux récents, il a été montré que cet effet barrière était lié à la mobilité moléculaire du polymère et à ses propriétés diélectriques [2-4].

L'objectif de ce travail est d'obtenir une meilleure connaissance de ces propriétés barrière par une compréhension à l'échelle macromoléculaire des mécanismes mis en jeu jusqu'au déclenchement de la corrosion.

Les revêtements étudiés dans ce travail sont des systèmes polyépoxy de composition simple, sans charge. Ils ont été mis en œuvre à l'aide d'un applicateur automatique (bar coater) sur un substrat en acier au carbone (SAE/AISI 1008/1010).

La spectroscopie diélectrique dynamique (SDD) a tout d'abord été utilisée pour analyser les temps de relaxation associés à la mobilité moléculaire du polymère à l'état sec. La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) a permis d'obtenir des diagrammes d'impédance au cours de l'immersion dans une solution de NaCl 0,5 M et pour différentes températures (de 20 °C à 80 °C). Les liens entre les deux techniques et donc les deux états (sec et immergé) ont été établis grâce au formalisme de la permittivité diélectrique. Ainsi, la prise en eau et les cinétiques de diffusion ont été étudiées ainsi que leur influence sur la mobilité moléculaire.

Références

- [1] S.B. Lyon, R. Bingham, D.J. Mills, *Advances in corrosion protection by organic coatings: What we know and what we would like to know*, Prog. Org. Coat., 102 (2017) 2-7.
- [2] A. Roggero, N. Caussé, E. Dantras, L. Villareal, A. Santos, N. Pébère, *Thermal activation of impedance measurements on an epoxy coating for the corrosion protection: 2. Electrochemical impedance spectroscopy study*, Electrochim. Acta 305 (2019) 116-124.
- [3] A. Roggero, N. Caussé, E. Dantras, L. Villareal, A. Santos, N. Pébère, *In situ study of the temperature activated kinetics of water sorption in an epoxy varnish*, Polymer, 213 (2021) 123206.
- [4] A. Roggero, L. Villareal, N. Caussé, A. Santos, N. Pébère, *Correlation between the physical structure of a commercially formulated epoxy paint and its electrochemical impedance response*, Prog. Org. Coat., 146 (2021) 105729.

Anodizing of 5657 aluminum alloy in phosphoric acid and white colouring

Ana Gasco-Owens^(a), Delphine Veys-Renaux^(a), Sébastien Laval-Gilly^(a), Vincent Cartigny^(a), Emmanuel Rocca^{(a)*}

(a) Institut Jean Lamour, UMR 7198 CNRS Université de Lorraine – 2 allée André Guinier, Campus ARTEM, BP50840, 54011 Nancy cédex (France)

*mail of the corresponding author: dephine.veys-renaux@univ-lorraine.fr

The structural features of porous anodized layers on aluminum and its alloys can be fine-tuned by changing the anodizing parameters and thus their optimization is crucial for the surface treatment industry. Especially, the enlargement of the pores enables the incorporation of inorganic pigments within the layer.

In the present work, the anodizing of 5657 aluminum alloy, largely used for decorative issues, was carried out over a large potential range (0-300 V) in phosphoric acid with various concentrations between 0.1 and 2 M.

On the one hand, the process was investigated by an *in situ* electrochemical study. The “anodizing range”, corresponding to the passivation domain of the alloy, extends until 100 V to 250 V depending on the acid concentration. The shape of the transient current recorded during potentiostatic anodizing reveals details regarding the pores nucleation and growth.

On the other hand, the morphology of the duplex structure was finely characterized. According to SEM observations, the pore diameter can reach more than 100 nm in judiciously chosen conditions. The growth kinetic of the anodic layer increases with the acid concentration until $0.3 \mu\text{M min}^{-1}$ in phosphoric acid 2 M. It is however non linear and can be slowed over the time by the collapse of the structure.

In order to get a white surface colour, “large pores” nanostructures (95 nm, 3.5 μm thick), achieved by anodizing at 60 V in phosphoric acid 1 M for 30 min, were functionalized by the surface deposition and the incorporation of TiO_2 / $\text{TiO}(\text{OH})_2$ thanks to the cathodic electrodeposition of a titanyl oxalate salt in a nitrate containing solution. Chemical parameters (salt and nitrate concentrations), electrochemical parameters (deposition potential) and process parameters (cell geometry, temperature) have a significant influence on the resulting penetration and homogeneity of the pigments and consequently on the optical properties of the coating.

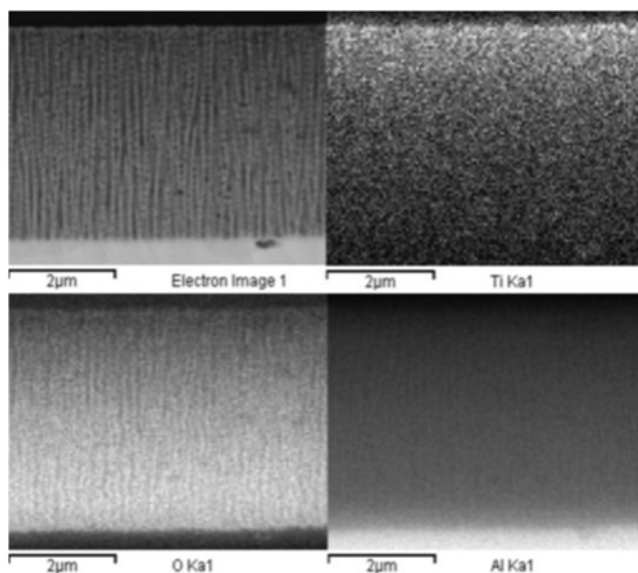


Figure 1 : EDX analysis of sample functionalized at -1.7 V (vs SCE) during 40 min

Duplex PEO/clay modified sol-gel nanocomposite coating to enhance the corrosion performance of AA2024

Sajjad Akbarzadeh^{a,b}, Véronique Vitry^b, Marie-Georges Olivier^{a,c}

^a *Materials Science Department, Faculty of Engineering, University of Mons, 20, Place du Parc, Mons, Belgium*

^b *Metallurgy Department, Faculty of Engineering, University of Mons, 20, Place du Parc, Mons, Belgium*

^c *Materia Nova Research Centre, 1, Avenue N. Copernic, Parc Initialis, Mons, Belgium*

Due to the intrinsic porosity of the layers formed by the plasma electrolytic oxidation (PEO) process, the application of silane-based coatings as an eco-friendly layer is a promising way to diminish penetration of the corrosive species into the PEO coating by pores sealing. In this study, to enhance the corrosion protection of AA2024, the performance of the duplex system achieved by adding different concentrations in sodium montmorillonite (Na-MMT) dispersed into the silane coating was assessed. In this study, a hybrid sol-gel layer (30% V/V) obtained from tetraethoxysilane (TEOS) and 3-glycidoxypropyltrimethoxysilane (GPTMS) sol-gel solution was applied on AA2024 previously covered by an optimized PEO layer using a solution containing sodium silicate and potassium hydroxide solution as electrolyte. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) revealed the significant impact of the sol-gel/clay nanocomposite layer on the corrosion protection performance of the PEO layer on the AA2024 substrate in a 0.1M NaCl solution. Regarding, the low-frequency impedance of different coating systems upon five weeks of exposure to the aggressive solution reported the sealing ability of the sol-gel coatings in which the silane coating modified with 1000 ppm of clay nanoparticles had the maximum corrosion resistance among them (i.e., higher than 10^7 after 5 weeks immersion). The flake-like structure of sodium montmorillonite not only enhanced the barrier performance, but also FT-IR outcomes reflected the reticulation of the silane network through the interaction of nanoparticles with SiOH groups of the silane layer.

Keywords: *Plasma electrolytic oxidation; Sol-gel coating; AA2024; EIS; Clay.*

Liste des participants

ABDEL SAMAD	Rana	ranaabdsamad@gmail.com	T4-08
ABED	Sherif	sherif.abed@univ-tlse3.fr	P3-08
AHIAVI	Ernest	ernest.ahiavi@grenoble-inp.fr	T4-06
AKBARZADEH	Sajjad	Sajjad.AKBARZADEH@umons.ac.be	P7-11
AKKARI	Sophia	sophia.akkari@sorbonne-universite.fr	T2-03
AKROUR	Laurent	laurent.akroure@metrohm.fr	Metrohm
ALAHIANE	Mustapha	mustapha.alahiane@edu.uiz.ac.ma	T7-12
ALCI	Umit		OrigaLys
APPELL	Jeremy		BIO-LOGIC
ARBAULT	Stéphane	stephane.arbault@u-bordeaux.fr	T5-04
BAARS	Antonie	info@ivium.eu	Ivium
BACABE	Rémi	remi.bacabe@etu.umontpellier.fr	T4-07
BADETS	Vasilica	badets@unistra.fr	
BEDIOUI	Fethi	fethi.bedioui@chimieparistech.psl.eu	
BELIAEVA	Kristina	kristina.beliaeve@cea.fr	T2-12
BEN TRAD	Fatma	fatma.bentrad@ens.psl.eu	T1-06
BENARD	Vincent	benard@qd-europe.com	Quantum Design
BENQLILOU	Hanane	hbenqlilou@gmail.com	
BENYAHIA	Raihana	raihana.benyahia@cnrs.fr	P2-04
BERNÍCOLA	Maria Del Pilar	pilar.bernicola@icn2.cat	T3-02
BILLON	Julien	julien.billon@univ-angers.fr	T2-15
BODOKI	Ede	bodokie@umfcluj.ro	THE-4
BOITEL-AULLEN	Gabriel	g.boitelaullen@gmail.com	T2-14
BONNET	Mélissa	melissa.bonnet@toulouse-inp.fr	P7-09
BOU RAHHAL	Elie	elie.bourahhal@univ-angers.fr	
BOUFFIER	Laurent	laurent.bouffier@enscbp.fr	T1-08
BOUNOR	Botayna	botayna.bounor@laas.fr	T4-10
BRACHI	Monica	monica.brachi@univ-grenoble-alpes.fr	T5-02
BRETON	Tony	tony.breton@univ-angers.fr	
BROUSSE	Thierry	thierry.brousse@univ-nantes.fr	PLE-2
BRUSQ	Alexandra	alexandra.brusq@univ-tlse3.fr	
BUESS-HERMAN	Claudine	claudine.buess-herman@ulb.be	
BUKOWSKI	Arthur	arthur.bukowski@grenoble-inp.fr	P2-09
BURIEZ	Olivier	olivier.buriez@ens.psl.eu	
BUTCHA	Sopon	sopon.b_s17@vistec.ac.th	T3-08
CABY	Gauthier		Quantum Design
CACHET-VIVIER	Christine	christine.cachet-vivier@cnrs.fr	P2-11
CALVET	Corentin	corentin.calvet@u-paris.fr	T2-06
CANCIANI	Giacomo	giacomo.canciani@cea.fr	P3-13
CANNES	Céline	celine.cannes@ijclab.in2p3.fr	T7-03
CARETERO	Théo	theo.caretero@univ-tlse3.fr	

CARRE	Ludovic	ludovic.carre@chimieparistech.psl.eu	P4-03
CARRÉ	Bryan	bryan.carre@uliege.be	T4-01
CHAHINE	Abdelkrim	abdelkrim.chahine@uit.ac.ma	P7-06, P7-07, P7-08
CHAMELOT	Pierre	pierre.chamelot@univ-tlse3.fr	
CHARDON	Sylvie	sylvie.chardon@univ-grenoble-alpes.fr	
CHARLIER	Hugues	hugues.charlier@umons.ac.be	P5-01
CHIRON	Christelle	christelle.chiron@univ-tlse3.fr	
COCCI	Paolo	Paolo.ciocci@u-paris.fr	T3-09
COLLOMB	Marie-Noëlle	marie-noelle.collomb@univ-grenoble-alpes.fr	THE-10
CROGUENNEC	Laurence	Laurence.Croguennec@icmcb.cnrs.fr	THE-2
DANNAOUI	Reina	reina.dannaoui@ens.psl.eu	P5-04
DEBLIQUY	Marc	marc.debliquy@umons.ac.be	
DEEBA	Rana	rana.deeba@univ-grenoble-alpes.fr	T1-04
DELAHAYE	Thomas	thomas.delahaye@ens.psl.eu	P3-07
DESCAMPS	Julie	julie.descamps@enscbp.fr	P1-04
DESCHANELS	Mathieu	mathieu.deschanelsl@grenoble-inp.fr	T4-09
DEVAUX	Didier	didier.devaux@grenoble-inp.fr	T4-03
DIETRICH	Marc	marc.dietrich@cea.fr	T4-11
DKHIRECHE	Nadia	nadia.dkhireche@uit.ac.ma	P7-03
DOGAR	Vlad	vlad69915092@yahoo.com	
DOS SANTOS CURSI	Fabiano	fabiano.dos.santos.cursi@univ-poitiers.fr	T2-02
DOS SANTOS FAJARDO	Ana Sofia	anasofia.dossantosfajardo@sorbonne-universite.fr	T6-03
DRIDI	Amina	amina.dridi@univ-fcomte.fr	T7-11
EBN TOUHAMI	Mohammed	mohamed.ebntouhami@uit.ac.ma	THE-7
EL HAGE	Ranine	ranine.El-hage@univ-lorraine.fr	T4-02
EL HOUSSEINI	Wassim	wassim.el-housseini@univ-lorraine.fr	T5-01
EL KAFSSAOUI	El Hassan	elhassan.elkafssaoui@uit.ac.ma	
ETIENNE	Mathieu	mathieu.etienne@univ-lorraine.fr	
FADEL	Mariam	mariamfadel.mf@gmail.com	T4-14
FILLAUD	Laure	laure.fillaud@sorbonne-universite.fr	
FONTAINE	Olivier	Olivier.fontaine@vistec.ac.th	THE-12
FOURES	Thibaut	thibaut.foures@univ-tlse3.fr	
GAMBY	Jean	jean.gamby@universite-paris-saclay.fr	
GANDAR	Aude	aude.gandar@univ-perp.fr	P1-01
GASCO OWENS	Ana	delphine.veys-renaux@univ-lorraine.fr	T7-15
GAUTIER	Christelle	christelle.gautier@univ-angers.fr	P1-02
GENIES	Sylvie	sylvie.genies@cea.fr	T4-04
GIBILARO	Mathieu	mathieu.gibilaro@univ-tlse3.fr	
GODEFFROY	Louis	louis.godeffroy@etu.u.fr	T4-17
GREGORI	Giacomo	giacomo.gregori@ulb.be	T7-04
GRIVEAU	Sophie	sophie.griveau@chimieparistech.psl.eu	T3-05, P505
GROENEN SERRANO	Karine	karine.groenen-serrano@univ-tlse3.fr	
GROS	Pierre	pierre.gros@univ-tlse3.fr	

GUERRERO	Julian	julianguerrero17@gmail.com	T1-02
GUILLE-COLLIGNON	Manon	manon.guille_collignon@sorbonne-universite.fr	THE-3
GUYOT	Mélanie	melanie.guyot@univ-grenoble-alpes.fr	T2-11
GYORFI	Szabolcs	szabolcsjanos.gyorfi@gmail.com	P3-14
HAEFFELE	Romain	romain.haeffele@insa-lyon.fr	T7-01
HAUCHARD	Didier	didier.hauchard@ensc-rennes.fr	P3-06, P4-01
HERZOG	Grégoire	gregoire.herzog@cnrs.fr	T2-07
HIHN	Jean-Yves	jean-yves.hihn@univ-fcomte.fr	
HOAREAU	Morgane	morgane.hoareau@univ-lorraine.fr	T3-06
HOLADE	Yaovi	yaovi.holade@ensem.fr	T2-04
HUBIN	Annick	annick.hubin@vub.be	THE-9
JERO	Deni	deni.jero@toulouse-inp.fr	T7-13
JIANG	Ning	ning.jiang@etu.unistra.fr	T2-10
JOLLY	Anju	Anju.JOLLY@umons.ac.be	P7-02
JUBERT TOMASSO	Camille	camille.jubert@sorbonne-universite.fr	T1-05
KADEM	Mohamed		Origalys
KANOUI	Frédéric	frederic.kanoufi@u-paris.fr	
KASSEM	Racha	racha.kassem@univ-paris-diderot.fr	P5-03
KÉRANGUÉVEN	Gwénaëlle	kerangueven@unistra.fr	T4-05
KLINKLIN	Hugo	hugo.klinklin@insa-lyon.fr	T7-10
KOSTOPOULOS	Nikolaos	nikolaos.kostopoulos@u-paris.fr	T2-09
KRZEMINSKI	Christophe	christophe.krzeminski@univ-lille.fr	P1-03
KUHN	Alexander	kuhn@enscbp.fr	PLE-3
LABBÉ	Eric	eric.labbe@ens.psl.eu	
LAGROST	Corinne	corinne.lagrost@univ-rennes1.fr	
LAPICQUE	Francois	francois.lapicque@univ-lorraine.fr	T6-01
LATTACH	Youssef	info@madelecs.com	Madelecs
LEBÈGUE	Estelle	estelle.lebegue@univ-nantes.fr	T3-10
LEMINEUR	Jean-Francois	jeanfrancois.lemineur@u-paris.fr	T3-11
LEROUX	Yann	yann.leroux@univ-rennes1.fr	THE-1
LEVANEN	Gaël	gael.levanen@univ-rennes1.fr	T3-07
LODATO	Guillaume	guillaume.lodato@toulouse-inp.fr	T3-04
LOGET	Gabriel	gabriel.loget@univ-rennes1.fr	THE-6
LOJOU	Elisabeth	lojou@imm.cnrs.fr	PLE-1
LOURHZAL	Oumayma	oumayma.lourhzal@cnrs-orleans.fr	T3-01
LUCAS	Ivan	ivan.lucas@sorbonne-universite.fr	THE-8
LYBAERT	Jeroen	jeroen.lybaert@metrohm.be	Metrohm
MA	Yumeng	yumeng.ma@ens.psl.eu	P3-15
MA	Jing	jing.ma@univ-eiffel.fr	T6-04
MAES	Maarten	maarten.maes@univ-tlse3.fr	T6-02
MAISONHAUTE	Emmanuel	emmanuel.maisonhaute@sorbonne-universite.fr	T3-14
MARCELIN	Sabrina	sabrina.marcelin@insa-lyon.fr	
MARTIN	Pascal	pascal.martin@u-paris.fr	T2-16
MASSOT	Laurent	laurent.massot@univ-tlse3.fr	THE-11

MERLET	Céline	celine.merlet@univ-tlse3.fr	T4-12
MIOMANDRE	Fabien	mioman@ens-cachan.fr	T1-07
MOUSTY	Christine	christine.mousty@uca.fr	P2-06
NGAMENI	Emmanuel	engameni@yahoo.fr	P3-11
NOËL	Jean-Marc	jean-marc.noel@cnrs.fr	P2-05, P3-04
NOUIGUES	Soumaya	soumaya.nouigues@sorbonne-universite.fr	P7-01
OLEINICK	Alexander	oleksandr.oliynyk@ens.psl.eu	T5-03
OLIVIER	Marie_Georges	marjorie.olivier@umons.ac.be	
OUAKI	Bennaceur	ouaki.bennaceur@gmail.com	
PAILLERET	Alain	alain.pailleret@sorbonne-universite.fr	P1-05
PAIN	Yves	yves.pain@cnrs-orleans.fr	P3-12
PEACOCK	Martin		Madelecs
PEBERE	Nadine	nadine.pebere@ensiacet.fr	T7-07
PERROT	Hubert	hubert.perrot@sorbonne-universite.fr	T4-13
PERTUISET	Julien	julien.pertuiset@cea.fr	T7-05
PETENZI	Thomas	thomas.petenzi@sorbonne-universite.fr	T3-12
PICART	Sébastien	sebastien.picart@cea.fr	T3-13
PICHONAT	Jean-Michel		BIO-LOGIC
PIGNOL	Guilhem	guilhem.pignol@univ-rennes1.fr	P3-10
PRINCE	Loïc	loic.prince@umons.ac.be	T7-02
PUSTA	Alexandra	alexandra.pusta@umfcluj.ro	P3-01, P3-02
RAGHIBI	Mohamed	mohamed.raghibi@grenoble-inp.fr	P4-02
REBIAI	Lamia	lamia.rebiai@cnrs.fr	T1-01
ROCCA	Emmanuel	delphine.veys-renaux@univ-lorraine.fr	
ROCHE	Jérôme	jerome.roche@univ-tlse3.fr	T7-16, P7-05
RODRIGUEZ	Julymar	julymar.rodriguez@univ-fcomte.fr	T7-06
ROSSI	Stefano	stefano.rossi@unitn.it	T7-09
ROUX	Olivier	olivier.roux@biologic.net	BIO-LOGIC
RUHLMANN	Laurent	lruhlmann@unistra.fr	THE-5
RUZHYLO	Illia	illia.ruzhylo@lcc-toulouse.fr	T2-08
SADDIQUE	Waqas		Madelecs
SADKI	Saïd	said.sadki@univ-grenoble-alpes.fr	
SANCHEZ-SANCHEZ	Carlos	carlos.sanchez@sorbonne-universite.fr	P2-10
SAQUET	Alix	alix.saquet@lcc-toulouse.fr	P2-01, P2-02, P2-03
SARDINHA	Eduardo	eduardo@palmsens.com	PALMSENS
SERVAIS	Tom	tom.servais@uliege.be	T4-16
SHKIRSKIY	Viacheslav	viacheslav.shkirskiy@cnrs.fr	T7-14
SMIDA	Hassiba	hassiba.smida@univ-nantes.fr	P5-02
SORO	Lassina	lassina.soro@ulb.be	
STEPHAN	Marion	marion.stephan@inserm.fr	T5-06
SUN	Jie	jie.sun@chimieparistech.psl.eu	P3-09
SUN	Jing	jing.sun@etu.unistra.fr	T2-01
TARABET	Madjid	Madjid.Tarabet@univ-lorraine.fr	P3-05

TARHINI	Ali	ali.tarhini@doctorant.uca.fr	P2-07, P2-08
THIRUCHELVAM	Thuvaraka	thuvaraka.thiruchelvam@noptrack.fr	
THOUIN	Laurent	laurent.thouin@ens.psl.eu	T3-03
TONLE KENFACK	Ignas	ignas.tonle@univ-dschang.org	P3-03
TORRALBA PENALVER	Encarnacion	encarnacion.torralba-penalver@cnrs.fr	T2-05
TOURNAY- DUFRENNE	Isis	535046@umons.ac.be	T7-08
USTARROZ	Jon	jon.ustarroz@ulb.be	T4-15
VALAY	Maxime	maxime.valay@origalys.com	Origalys
VAN REGEMORTER	Tanguy	tanguy.vr@manetco.be	MANETCO
VANDER STEEN	Julien	julien.vander.steen@ulb.be	T2-13
VANNASY	Nina	nina.vannasy@univ-tlse3.fr	
VERRET	Sébastien		HTDS
VEYS-RENAUX	Delphine	delphine.veys-renaux@univ-lorraine.fr	P7-10
VLAD	Alexandru	alexandru.vlad@uclouvain.be	
VOISIN	Pierre-Julien	pierre-julien.voisin@htds.fr	HTDS
ZHAO	Yiran	yiran.zhao@univ-rennes1.fr	T1-03

