

Journée Toulousaine d'Electrochimie :

“Electrochimie et applications”

Lundi 21 Juillet 2014



21 juillet 2014



Journée Toulousaine d'Electrochimie *« L'electrochimie et ses applications »*



<http://jte.name>



Conférenciers invités : Sophie TINGRY (Institut Européen des Membranes)
Olivier LACROIX (AREVA)

Contact : Mathieu GIBILARO (jtelec2014@gmail.com) ☎ 05-61-55-72-19)

Organisateurs : L. ARURAUULT, R. BASSEGUY, P. CHAMELOT, F. CHAUVET, D. EVRARD, M. GIBILARO, P. GROS,
L. LATAPIE, L. MASSOT, A. MOREAU, N. PEBERE, A. SAQUET, K. SERRANO, T. TZEDAKIS



Mot des organisateurs

Sous l'impulsion de Dominique de Montauzon (1942-2001) Ingénieur de Recherche CNRS et fondateur du "Club des Electrochimistes Toulousains", la Journée Toulousaine d'Electrochimie célèbre sa cinquième édition depuis 2006.

Ce succès s'explique par une forte implication du tissu local, aussi bien industriel qu'universitaire. Les PME et PMI régionales (même si la notion de région est actuellement en discussion !) ont toujours été présentes (communications orales, stands d'exposition, subventions...) et nous les remercions chaleureusement. Cette rencontre a toujours stimulé les échanges et collaborations entre différents partenaires, venant de différents horizons et est une occasion unique de connaître les applications de l'électrochimie autour de Toulouse.

La Journée Toulousaine d'Electrochimie est donc un lieu de rencontre, de partage de nos expériences ayant pour point commun cette particule élémentaire appelée électron! L'échange (électronique ou non) a, par le passé, toujours été couronné de succès. Les plus petites choses peuvent ainsi mener à de grandes manifestations!

Les intervenants sont principalement des doctorants, force vive de la recherche, et toute présentation dans l'arène de l'amphithéâtre Concorde sera gratifiée d'un ouvrage académique traitant de l'électrochimie naturellement. J'en profite pour les remercier à leur tour, au nom de tout le comité d'organisation.

La JTE a le plaisir de recevoir cette année comme conférencière académique Sophie Tingry de l'Institut Européen des Membranes de Montpellier, qui nous parlera des biopiles enzymatiques, technologie émergente et alternative de production d'électricité. Quant à la conférence industrielle, notre invité est Olivier Lacroix d'AREVA.

Pour finir,

Merci à tous ceux qui se sont impliqués pour l'organisation,
Merci à vos soutiens financiers indispensables,
Merci à tous de votre participation,

Le comité d'organisation :

L. Arurault, R. Basseguy, P. Chamelot, F. Chauvet, D. Evrard, M. Gibilaro, K. Groenen-Serrano, P. Gros, L. Latapie, S. Marcelin, L. Massot, A. Moreau, N. Pébère, A. Saquet, T. Tzedakis

Mathieu Gibilaro
Laboratoire de Génie Chimique

Programme

8h00-8h30 *Accueil-Café*

8h30-8h40 Introduction

SECTION 1 : BIOÉNERGIES, SYSTÈMES DE STOCKAGE ET DE CONVERSION

8h40-9h25 Conférence académique :
«LES BIOPILES ENZYMATIQUES POUR LA PRODUCTION D'ÉNERGIE DURABLE», S. Tingry

9h25-9h45 1-1 «BIO-INGÉNIERIE POUR LES PILES À COMBUSTIBLE MICROBIENNES », M. Oliot, A. Bergel, M.L. Délia, B. Erable, L. Etcheverry

SECTION 2 : ELECTROCHIMIE ET ANALYSE

9h45-10h05 2-1 «DISPOSITIF ELECTROCHIMIQUE COUPLANT LA MINÉRALISATION D'ÉCHANTILLON AU DOSAGE DE TRACES DE MÉTAUX LOURDS : APPLICATION AU DOSAGE DU PLOMB», L. Pujol, K. Groenen Serrano, D. Evrard, M. Freyssinier, A. Ruffien Ciszak, P. Gros

10h05-10h25 2-2 «LAB-ON-CHIP MICROBIOSSENSOR FOR ENVIRONMENTAL MONITORING», A. Tsopela, A. Lale, A. Laborde, P. Temple-Boyer, I. Séguy, P. Juneau, R. Izquierdo, J. Launay

10h25-10h45 *Pause - Posters*

10h45-11h15 2-3 «ÉTUDE DE MÉCANISMES SYNERGIQUES ANTIOXYDANTS. DÉTERMINATION VOLTAMMÉTRIQUE DE LA CINÉTIQUE DE RÉGÉNÉRATION DE L'ACIDE URIQUE PAR L'ACIDE ASCORBIQUE», C. Crosnier, L. Latapie, D. Evrard, P. Gros

11h15-11h35 2-4 Origalys : C. Martinez et B. Normand

11h35-11h55 2-5 Hiden Analytical : T. Gaudy

11h55-12h15 Présentation posters

12h15-13h45 *Buffet - Posters*

13h45- 14h15 Conférence industrielle : Olivier Lacroix

SECTION 3: ELECTROSYNTHÈSE ET PROCÉDES ELECTROCHIMIQUES

14h15-14h35 3-1 «TREATMENT OF HOSPITAL WASTEWATER BY COUPLING NANOFILTRATION AND ELECTROCHEMICAL OXIDATION: STUDY OF THE REMOVAL OF CIPROFLOXACIN», Y. Lan, C. Coetsier, C. Causserand, K. Groenen Serrano

14h35-14h55 3-2 «ÉTUDE DE LA RÉDUCTION ELECTROCHIMIQUE D'OXYDES MÉTALLIQUES D'INTÉRÊT NUCLEAIRE EN MILIEUX DE SELS

FONDUS», S. Bolmont, P. Chamelot, J. Serp, M. Gibilaro, L. Massot, G. Bourges

14h55-15h15 3-3 «ELECTROSYNTHESE DE NANOPARTICULES DE FER : ETUDE DE L'ADHESION ET DE LA DISPERSION DU DEPOT CATHODIQUE», A. Iranzo, F. Chauvet, T. Tzedakis

15h15-15h35 3-4 «PRODUCTION DE TERRES RARES METALLIQUES PAR PROCEDE PYROELECTROMETALLURGIQUE», M. Ciumag, M. Gibilaro, L. Massot, P. Chamelot

15h35-16h05 *Pause - Posters*

SECTION 4 : CORROSION - TRAITEMENT DES SURFACES

16h05-16h25 4-1 «BIO-CORROSION ET HYDROGENASE : INFLUENCE DES MOLECULES CHIMIQUES ANNEXES DU MILIEU DE PRODUCTION SUR LA REPOSE ELECTROCHIMIQUE», I. Rouvre, C. Gauquelin, I. Meynial-Salles, R. Basseguy

16h25-16h45 4-2 «APPROCHE MULTI-EHELLE DE L'INFLUENCE DE L'AGRESSIVITE DU MILIEU SUR LES CINETIQUES DE CORROSION ASSOCIEES AUX CONNECTIONS ENTRE CABLES EN ALLIAGE D'ALUMINIUM ET ELEMENTS DE CONNECTIQUE EN CUIVRE», R. Gravina, C. Blanc, A. Laurino, and J.P. Harouard

16h45 Conclusions

Posters :

Poster 1 : « ANESIS: AUTONOMOUS NUTRIENT ELECTROCHEMICAL SENSOR IN SITU », C. Barus, J. Jonca, W. Giraud, E. Calas, D. Aguilar, D. Legrand, N. Striebig, M. Armengaud, K. Fajerweg, M. Comtat, V. Garçon

Poster 2 : « ELECTROPHORESE DANS UN SOL HYBRIDE CHARGE DE NANOPARTICULES », C. Patricio Magalhaes, F. Ansart, P.L. Taberna, J.P. Bonino

Poster 3 : « ECHELLE DE FLUOROACIDITE EN MILIEUX SELS FONDUS », M. Kergoat, L. Massot, M. Gibilaro, P. Chamelot

Poster 4 : « HOMOLEPTIC COPPER(I), SILVER(I), AND GOLD(I) BISPHOSPHINE COMPLEXES », A. Kaeser, B. Delavaux-Nicot, O. Moudam, C. Duhayon, G. Accorsi, I. Séguy, J. Navarro, A. Belbakra, N. Armaroli, J.-F. Nierengarten

Poster 5 : « A STABLE AND STRONGLY LUMINESCENT DINUCLEAR CU(I) HELICAL COMPLEX PREPARED FROM 2-DIPHENYLPHOSPHINO-6-METHYLPYRIDINE AND ITS COPPER DERIVATIVES », J.-J. Cid, A. Kaeser, J. Mohanraj, M. Mohankumar, M. Holler, G. Accorsi, I. Nierengarten, N. Armaroli, B. Delavaux-Nicot, J.F. Nierengarten

Poster 6 : « THE ALUCHROMISTS : AN ARTISTIC MOVEMENT USING ORGANIC COLOURING OF ANODIC FILMS ON ALUMINIUM FOR ARTWORKS CREATION », J-P. Cavalié, L. Arurault

Conférence académique :

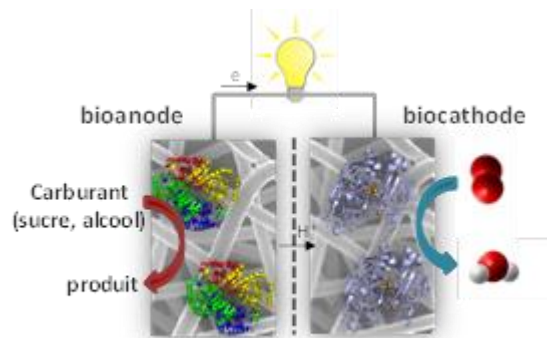
Les biopiles enzymatiques pour la production d'énergie durable.

S. Tingry

*Institut Européen des Membranes, UMR 5635, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier (ENSCM), CNRS, Université Montpellier 2, cc 047, Place Eugène Bataillon, 34095 Montpellier, France
sophie.tingry@iemm.univ-montp2.fr*

Les biopiles enzymatiques représentent une technologie émergente et alternative de production d'électricité utilisant des combustibles renouvelables d'origine naturelle et des biocatalyseurs enzymatiques. Ces dispositifs sont approvisionnés en continu par une solution contenant un carburant et un comburant. A l'anode, le carburant est oxydé et les électrons produits circulent jusqu'à la cathode pour réduire le comburant et donner un courant électrique. Ces systèmes sont actifs à basse température (20-35 °C), en milieu physiologique et fonctionnent à partir de combustibles biodégradables comme les sucres. Les biopiles génèrent une énergie électrique sans combustion, ce qui rend ces dispositifs attractifs pour la protection de l'environnement. L'intérêt de tels systèmes est la spécificité des enzymes vis-à-vis des réactions électrochimiques et l'utilisation de ressources inépuisables et biodégradables. Les applications potentielles des biopiles concernent le développement de sources d'énergie pour l'alimentation d'appareils électriques. Ces dispositifs délivrent des densités de puissance $\sim 1 \text{ mW.cm}^{-2}$ et présentent une faible stabilité au cours du temps liée à la perte d'activité des catalyseurs enzymatiques.

Ce travail présente les pistes scientifiques et les perspectives développées à l'Institut Européen des Membranes, au regard des avancées dans le domaine des matériaux d'électrodes et de la miniaturisation de ces dispositifs.



Principe de fonctionnement d'une biopile enzymatique.

Communications orales :

Communication 1-1 :

Bio-ingénierie pour les Piles à Combustible Microbiennes

M. Oliot¹, A. Bergel¹, M.L. Délia¹, B. Erable¹ and L. Etcheverry¹

1) *Laboratoire de Génie chimique, CNRS-Université de Toulouse (INP, UPS), 4 allée Emile Monso, BP 84234, 31432 Toulouse, France*
Auteur correspondant : manon.oliot@ensiacet.fr

Depuis les années 2000, le développement de piles à combustibles microbiennes (PACM) a pris de l'ampleur, notamment dans le but de remplacer le platine très onéreux utilisé comme catalyseur dans les piles à combustibles conventionnelles.

Les PACMs convertissent l'énergie chimique issue de l'oxydation de matière organique directement en énergie électrique. Cette oxydation est catalysée par des bactéries qui adhèrent à la surface de l'anode dite microbienne sous forme de biofilm électro-actif [1]. L'oxygène de l'air est utilisé comme oxydant à la cathode dite à air abiotique. Cette dernière se trouve cependant être le verrou majeur de la PACM [2], notamment en raison de la perte d'efficacité du platine en conditions de pH neutre observées dans les PACMs.

Cette thèse a pour but de concevoir de façon optimale deux prototypes de PACM en adoptant une stratégie de bio-ingénierie. Le premier sera composé d'une cathode à air abiotique et le second, visant à lever ce verrou, sera muni d'une cathode microbienne, à la surface de laquelle se développeraient des microbes capables de catalyser la réduction de l'oxygène de l'air.

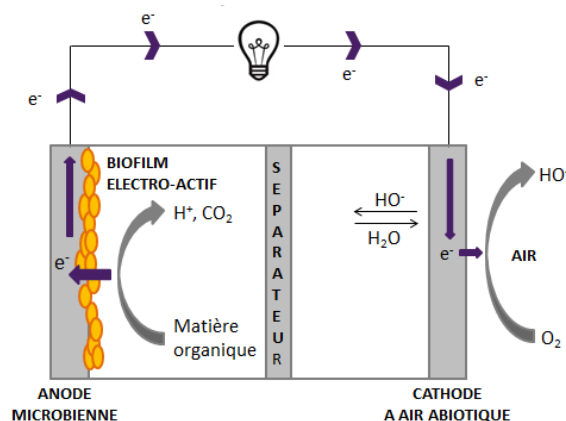


Schéma de fonctionnement d'une PACM avec une cathode à air abiotique.

[1] Tender L.M., Reimers C.E., Stecher H.A. et al., *Nature Biotechnology* 20 (2002) 821-825

[2] Harnisch F., Schröder U., *Chem. Soc. Rev.* 39 (2010) 4433-4448

Communication 2-1 :

Dispositif électrochimique couplant la minéralisation d'échantillon au dosage de traces de métaux lourds : application au dosage du plomb

L. Pujol^{1,2,3*}, K. Groenen Serrano^{1,2}, D. Evrard^{1,2}, M. Freyssinier³, A. Ruffien Ciszak³, P. Gros^{1,2}

1) Université de Toulouse, UPS, INPT, Laboratoire de Génie Chimique, 118 Route de Narbonne, F-31062 Toulouse, France

2) CNRS, Laboratoire de Génie Chimique, F-31062 Toulouse, France

3) ELTA, 14 place Marcel Dassault 31702 Blagnac, France

*Auteur correspondant : lpujol@chimie.ups-tlse.fr

La détection de métaux lourds à l'état de traces dans l'eau est un enjeu en termes de santé publique et de protection de l'environnement. Il est donc nécessaire de développer des instruments de mesure performants pour assurer la traçabilité de ces composés dans le milieu aquatique et ainsi répondre aux exigences de la Directive Cadre sur l'Eau [1] (2008).

C'est dans ce contexte que s'inscrit le projet de collaboration entre le LGC et ELTA, visant au contrôle des rejets industriels par la mise au point d'un dispositif électroanalytique intégrant une étape de minéralisation et une étape de détection pour le dosage de métaux lourds. La minéralisation préalable des échantillons acidifiés est nécessaire afin de détruire la matière organique (MO), car cette dernière peut être un verrou à la détection en raison de son action de « fouling » de la surface d'électrode [2] ou de sa capacité à piéger les métaux lourds par complexation [3]. Pour répondre à cette double problématique minéralisation/détection, des électrodes de diamant dopé au bore (DDB) ont été utilisées. En effet, les propriétés remarquables du DDB en termes de fenêtre électrochimique (~3,5V), de tenues mécanique et chimique, d'activité électrocatalytique élevée et de faible courant capacitif en font un matériau de choix pour ces applications.

Les résultats concernant la dégradation de la MO par réaction avec les radicaux hydroxyles générés à l'anode seront abordés. L'étude de la détection du plomb dans une cellule à trois électrodes classique sera ensuite présentée. Les trois méthodes électrochimiques testées pour doser les métaux lourds (CV, LSASV, DPASV) ont chacune permis d'atteindre des gammes de concentration spécifiques. Cependant, en termes de détection, la voltammétrie impulsionnelle à redissolution anodique (DPASV) semble la plus intéressante en terme de sensibilité avec l'obtention de courbes de calibrations linéaires et reproductibles dans une gamme de concentration en Pb(II) de 200 à 1200 ppb, proches des valeurs visées industriellement (100-1000 ppb).

[1] Directive 2008/105/EC; Official Journal of the European Union; 2008

[2] Shu Min Tan et al. ; Analyst, 138, 2013 ; 4885–4891

[3] Janina M. Plach et al.; Chemical Geology 304–305; 2012; 97–105

Communication 2-2 :

Lab-on-chip microbiosensor for environmental monitoring

A. Tsopela^{1*}, A. Lale¹, A. Laborde¹, P. Temple-Boyer¹, I. Séguy¹,
P. Juneau², R. Izquierdo², J. Launay¹

1) LAAS-CNRS ; Université de Toulouse, Toulouse, France

2) Université du Québec à Montréal ; Montréal, Canada

*Auteur correspondant : attsopel@laas.fr

The present work aims at developing a microbiosensor for water toxicity analysis. It consists in fabricating a portable system for real-time detection that provides an early indication by sorting the samples needed to be further analyzed by conventional techniques. The lab-on-chip platform offers the possibility of conducting double complementary detection: optical and electrochemical. Disturbances in metabolic activities of algae, the biological sensing element inserted to the solution to be evaluated, are generated by the presence of pesticide (Diuron). These modifications are monitored by measuring simultaneously variations in fluorescence emitted by algae as well as current variations reflecting the biochemical phenomena taking place (photosynthetic O₂ production and H₂O₂/OH⁻ concentration variations at intracellular level). The lab-on-chip structure is fabricated on a high optical transmission glass substrate. The integrated three-electrode electrochemical microsensors are developed by PVD process (Ti/Pt layers for working and counter electrodes, Ti/Pt/Ag layers for reference electrode later oxidized in Ag/AgCl) followed by electrodeposition of Black Platinum (BI Pt) or IrOx in order to functionalise working electrodes. Si₃N₄ layer deposited by ICP-CVD process is used as long-term passivation. Microfluidic chambers and channels are structured by patterning SU8 photoresist whereas a glass cover is stuck on the structure using the wafer bonder to seal microfluidic tanks (Fig 1). Microbiosensors, integrated on the microfluidic lab-on-chip structure, demonstrate highly sensitive Nernstian responses for pH measurements with no hysteresis (59mV/pH for the IrOx electrode). A LOD of 50nM is obtained for H₂O₂ with BI Pt electrode. BI Pt electrodes are then used to monitor microalgae photosynthetic activity (i.e. O₂ production) in the presence and absence of pesticide (Fig 2). Even if algal respiration (light off) is not disturbed, photosynthesis (light on) is partially hindered by pesticide and therefore a variation in oxygen production rate is observed.

Fig 1: Lab-on chip biosensor platform
Diuron pollutant

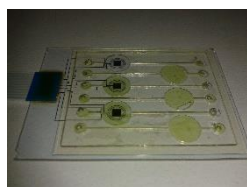
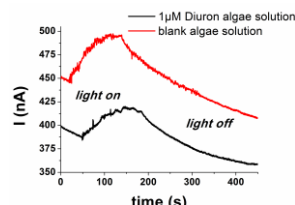


Fig 2: Algal response to



Communication 2-3 :

Etude de mécanismes synergiques antioxydants. Détermination voltammétrique de la cinétique de régénération de l'acide urique par l'acide ascorbique

C. Crosnier^{1,2}, L. Latapie^{1,2}, D. Evrard^{1,2} et P. Gros^{1,2*}

1) Université de Toulouse, UPS, INPT, Laboratoire de Génie Chimique, 118 Route de Narbonne, F-31062

2) CNRS, UMR 5503, F-31062 Toulouse

*P. Gros : gros@chimie.ups-tlse.fr

Le stress oxydant, déséquilibre entre la production de molécules oxydantes et la capacité de défense des antioxydants, est responsable de nombreuses maladies neurodégénératives, métaboliques ou cancéreuses [1]. Dans ce contexte, mesurer qualitativement et quantitativement l'activité antioxydante de tissus et de liquides physiologiques est un enjeu majeur auquel l'électrochimie peut apporter des réponses.

Récemment, notre équipe a mis au point une électrode fonctionnalisée par un polymère conducteur, le poly(3,4-éthylènedioxythiophène) (PEDOT), pour la détection sélective et le dosage des acides ascorbique (AA) et urique (UA). Au cours de ce travail, un processus de régénération des propriétés antioxydantes du milieu a été mis en évidence [2]. Ce phénomène est la conséquence d'un mécanisme EC' couplant une réaction chimique au transfert redox.

$$\frac{I_{cat}}{I_L} = \pi^{1/2} (kC_S t)^{1/2}$$

Nous présentons ici pour la première fois une évaluation de la constante de vitesse de la réaction de régénération de l'UA par l'AA. Cette constante ne peut être déterminée par un traitement cinétique homogène en raison du caractère transitoire des réactifs. Des mesures chronoampérométriques ont permis de quantifier la variation du courant d'oxydation de l'UA en présence ou en absence d'AA sur une macroélectrode d'or fonctionnalisée par le PEDOT. La comparaison du courant catalytique et du courant de diffusion a permis, sous certaines conditions expérimentales, de déterminer la constante de vitesse selon la relation [3] :

Cette étude ouvre des perspectives intéressantes pour une meilleure association d'antioxydants notamment en vue d'applications pharmaceutiques ou dermo-cosmétiques.

[1] J. Delattre *et al.*, Radicaux libres et stress oxydant, Paris, 2005, Lavoisier

[2] F. Sekli-Belaidi *et al.*, Electrochem. Commun., 2011, 13, 423

[3] L. Tatsuo Kubota *et al.*, Electroanalysis, 2009, 21, 2311

Communication 2-4 : Orignalys

Communication 2-5 : Hiden Analytical

Conférence industrielle :

XXXX.

O. Lacroix

Communication 3-1 :

Treatment of hospital wastewater by coupling nanofiltration and electrochemical oxidation: study of the removal of ciprofloxacin

Y. Lan* ^{1,2}, C. Coetsier^{1,2}, C. Causserand^{1,2}, K. Groenen Serrano^{1,2}

1) *Université de Toulouse ; INPT, UPS ; Laboratoire de Génie Chimique, 118 route de Narbonne, F-31062 Toulouse, France*

2) *CNRS, UMR 5503, F-31432 Toulouse Cedex 04, France*

* e-mail : lan@chimie.ups-tlse.fr

It is nowadays well known that micropollutants such as pharmaceuticals are widespread in the aquatic environment. The difficulty in removing these contaminants from waters comes from their resistance to biological degradation, their small size or their extreme dilution. Within the framework of the conservation of the environment and the water resource, it seems necessary besides limiting the discharges of micropollutants, developing new technologies allowing the purification of waters. In the case of wastewater treatment, membrane bioreactor (MBR) exhibits good purification performances but MBR permeate can still contain refractory pollutants that have to be removed before water reuse or discharge. The present project is an attempt to combine the advantages of two well-known technologies, which are nanofiltration (NF) and electrochemical oxidation to treat MBR permeate. The concept is based on a preconcentration of micropollutants with a reduction of the wastewater volume by nanofiltration and treatment of the NF concentrate by oxidation. In this study, the specific case of hospital wastewater was investigated. The ciprofloxacin, CIP, has been chosen as model of antibiotic in order to evaluate filtration and oxidation performances. During filtration process, the rejection of CIP went beyond 99% in MBR permeate matrix. Then the NF concentrate was treated by electrochemical oxidation using a boron doped diamond anode (BDD). Galvanostatic electrolysis showed that this anode is very efficient to oxidize and mineralize the ciprofloxacin in aqueous solution. The results demonstrated that rapid mineralization has occurred: the removal of total organic carbon and chemical oxygen demand reached 97 % and 100% respectively for an electrical charge of 2.5 Ah/L.

Communication 3-2 :

Etude de la réduction électrochimique d'oxydes métalliques d'intérêt nucléaire en milieux de sels fondus

S. Bolmont^{1*}, P. Chamelot¹, J. Serp², M. Gibilaro¹, L. Massot¹ and G. Bourges³

1) Université de Toulouse, INPT, UPS, Laboratoire de Génie Chimique, Département Procédés Electrochimiques, F-31062 Toulouse cedex 09.

2) CEA Marcoule, 30207 Bagnols-sur-Cèze Cedex.

3) CEA Valduc, 21120 Is sur Tille.

*Auteur correspondant : stanislas.bolmont@laposte.net

La plupart des métaux de transition, des terres rares et des actinides sont extraits de leur minerai et purifiés sous forme d'oxydes. L'obtention du métal est effectuée par réduction de son oxyde métallique. Cette thèse concerne une optimisation du procédé de réduction électrochimique d'un oxyde d'intérêt nucléaire en milieu de sel fondu.

L'oxyde de cérium CeO_2 est étudié et le sel utilisé est $\text{CaCl}_2\text{-CaO}$ à 850°C .

La réduction de l'oxyde de cérium par voie électrochimique est envisagée. Son potentiel est proche du solvant, le mécanisme de réduction prédominant est la réduction indirecte. Le procédé OS (Ono et Suzuki), développée pour la métallurgie du titane, permet de convertir par électrolyse, un oxyde en métal par l'intermédiaire d'un agent réducteur (le calcium) formé in-situ par réduction du solvant. Cette réaction libère des ions oxyde qui sont transportés à l'anode pour être oxydé en dioxygène sur électrode inerte. La conversion d'un oxyde en métal se déroule en une étape ce qui limite les déchets.

Ce travail propose une étude en oxydation de divers matériaux d'anode dits inerte tels que l'or, le platine et l'oxyde d'étain. Par voltammétrie linéaire et par électrolyse, la dégradation de ces matériaux dans des conditions électrolytiques en présence d'ions oxyde ou non a été montrée. L'optimisation des paramètres électrochimiques a été réalisée sur des électrolyses de CeO_2 telles que les compartiments anodique et cathodique ainsi que le milieu réactionnel. Les performances du procédé de réduction électrochimique de l'oxyde de cérium en métal ont été significativement améliorées.

Communication 3-3 :

Electrosynthèse de nanoparticules de fer : étude de l'adhésion et de la dispersion du dépôt cathodique

A. Iranzo^{1,2*}, F. Chauvet^{1,2}, T. Tzedakis^{1,2}

1) Université de Toulouse, INPT, UPS, Laboratoire de Génie Chimique, 118 Route de Narbonne, F-31062 Toulouse, France

2) CNRS, UMR 5503, F-31062 Toulouse, France

*Auteur correspondant : iranzo@chimie.ups-tlse.fr

La synthèse de nanoparticules métalliques fait l'objet de nombreuses recherches en raison des propriétés que la taille nanométrique confère à ses matériaux. Du fait de leur caractère hautement réactif, les nanoparticules 'superparamagnétiques' de fer à valence zéro, trouvent des applications dans divers domaines : dans le stockage de données, en catalyse (synthèse, décontamination des eaux et des sols pollués), dans le médical (traitement des cancers par hyperthermie, IRM) etc... L'objectif de l'étude est l'électrosynthèse de nanoparticules de fer à valence zéro par réduction directe d'un précurseur de fer en milieu aqueux. Les principaux verrous sont la limitation de la vitesse de corrosion chimique du fer (0), le contrôle de la croissance du dépôt et la dispersion de ce dépôt formé à la cathode. C'est ce dernier point qui fait l'objet de cette communication. Les deux méthodes étudiées pour répondre à cette problématique sont :

- l'emploi d'un tensioactif permettant de rendre le dépôt moins adhérent
- l'usage des ultrasons pour disperser le dépôt.

L'étude est menée en cellule électrochimique avec un montage à trois électrodes comprenant une électrode de travail en carbone vitreux. Les techniques voltampérométriques ont été mises à profit pour évaluer l'adhérence du dépôt ainsi que la vitesse de corrosion du fer dans les conditions définies. La comparaison des charges cathodiques et anodiques permet d'évaluer la quantité de fer(0) restant à la surface de la cathode et n'ayant pas été chimiquement corrodé, donnant ainsi accès au fer dispersé en solution. L'effet des ultrasons seuls puis associés à des tensioactifs a ainsi pu être mis en évidence.

Communication 3-4 :

Production de terres rares métalliques par procédé pyroélectrométallurgique

M. Ciumag*, M. Gibilaro, L. Massot et P. Chamelot

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

*Auteur correspondant : ciumag@chimie.ups-tlse.fr

Les terres rares (néodyme, dysprosium,...) sont indispensables pour la production d'aimants permanents. L'électrolyse en milieu de sels fondus est un procédé envisageable pour la production de ces métaux par réduction de leurs oxydes métalliques. Deux types de procédé peuvent être envisagés :

- la réduction électrochimique directe, pour oxydes solubles en sels fondus;
- la réduction indirecte : l'oxyde de lanthanide est réduit chimiquement par un agent réducteur produit à la cathode, en électrolysant le solvant.

Pour cette étude, la réduction de l'oxyde de néodyme en milieu de fluorures fondus $\text{LiF-CaF}_2\text{-Li}_2\text{O}$ a été retenue. La caractérisation électrochimique par voltammétrie linéaire n'a pas mis en évidence la réduction directe de l'oxyde. Par ailleurs, l'oxyde de néodyme étant peu soluble en milieu de sels fondus et peu conducteur électronique ($\sigma_{650^\circ, 0,2 \text{ bar O}_2} = 1,45 \times 10^{-6} \text{ } \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$), le mécanisme de réduction de Nd_2O_3 est indirecte, comme présenté ci-dessous :

1. Electroréduction du solvant: $\text{Li}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Li}$
2. Réduction chimique de Nd_2O_3 par le Li: $6 \text{Li} + \text{Nd}_2\text{O}_3 \rightarrow 3 \text{Li}_2\text{O} + \text{Nd}$

Les ions O^{2-} (Li_2O) produits à la cathode sont oxydés à l'anode:

Carbone vitreux: $2\text{O}^{2-}(\text{Li}_2\text{O}) + \text{C}(\text{s}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + 4\text{e}^-$
ou Au: $2\text{O}^{2-}(\text{Li}_2\text{O}) \rightarrow \text{O}_2(\text{g}) + 4\text{e}^-$

Des électrolyses galvanostatiques de poudre de Nd_2O_3 pressée ont été effectuées sur cathode de Mo et sous atmosphère inerte (Ar). L'influence de divers paramètres sur la faisabilité du procédé a été étudiée : température (840° à 950°C), intensité du courant imposé ($-0,1$ à $-0,8 \text{ A}$), matériau d'anode, présence simultanée d'oxydes conducteurs (CuO , Fe_2O_3 , Fe_3O_4),...

Les produits de réaction, caractérisés par MEB-EDS et DRX, ont montré la présence d'alliages néodyme-calcium en surface de l'échantillon, et l'absence de Nd métallique à l'intérieur de la pastille de Nd_2O_3 . Le coefficient Pilling-Bedworth (rapport des volumes molaires du Nd métallique et de Nd_2O_3) proche de l'unité (0,89) suggère la présence d'une barrière de diffusion des ions O^{2-} , ce qui limite le transfert de matière et donc la réduction de Nd_2O_3 .

La modification du montage expérimental et l'utilisation de Nd_2O_3 divisée permettraient l'augmentation de la surface de contact entre l'agent réducteur, la poudre d'oxyde et l'électrolyte.

Communication 4-1 :

Bio-corrosion et hydrogénase : Influence des molécules chimiques annexes du milieu de production sur la réponse électrochimique

I. Rouvre^{1*}, C. Gauquelin², I. Meynial-Salles², R. Basseguy¹ ;

1) Laboratoire de Génie Chimique, CNRS-Université de Toulouse (INP, UPS), 4 allée Emile Monso, BP 84234, 31432 Toulouse

2) Université de Toulouse, INSA, UPS, INP, LISBP, 135 avenue de Rangueil, F-31077 Toulouse ;

*Auteur correspondant : ingrid.rouvre@ensiacet.fr

La corrosion induite par les micro-organismes (MIC) est un problème qui touche les matériaux utilisés dans de nombreux domaines industriels. Il s'agit de l'accélération de la dégradation des matériaux conducteurs en présence de micro-organismes qui adhèrent et se développent sur la surface sous la forme de biofilm. Il est maintenant admis que les bactéries sulfato-réductrices (BSR) et thiosulfato-réductrices (BTR) sont les principales causes de la MIC anaérobie [1]. Les hydrogénases, enzymes présentes chez des bactéries anaérobies (telles que les BSR) ou encore libres en solution ont également été identifiées comme des protéines clé de la MIC [2], [3].

Dans ce travail, l'influence de la [Fe-Fe]-hydrogénase de *Clostridium acetobutylicum* est étudiée sur la corrosion anaérobie d'un acier doux (S235JR). Cependant, lors de la production et purification de l'enzyme, des molécules, autres que l'enzyme se retrouvent dans le milieu [4]. Ces molécules sont des réducteurs permettant de stabiliser l'enzyme en cas d'éventuelles traces d'oxygène dans le milieu. Il paraît intéressant d'étudier l'effet de ces molécules sur la corrosion de l'acier afin de mieux analyser le potentiel effet de l'enzyme.

Les méthodes électrochimiques (suivi de potentiel de corrosion, polarisation linéaire, électrolyse, impédance) couplées à des analyses de surface (MEB, EDX) ont montré que les molécules contenues dans le milieu semblent couvrir l'effet de l'enzyme sur la corrosion de l'acier. Malgré une concentration très faible de ces molécules (0,01mM), le potentiel de corrosion augmente de 30mV en 5h. La résistance de polarisation augmente de 17000 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ en 5h alors que sans ces molécules, le résistance de polarisation reste à peu près stable au cours du temps (1000 $\Omega \cdot \text{cm}^2$).

[1] C. Xu, Y. Zhang, G. Cheng, and W. Zhu, *Materials Science and Engineering: A*, vol. 443, no. 1–2, pp. 235–241, Jan. 2007.

[2] M. Mehanna, R. Basseguy, M.-L. Delia, L. Girbal, M. Demuez, and A. Bergel, *Electrochimica Acta*, vol. 54, no. 1, pp. 140–147, Dec. 2008.

[3] S. Da Silva, R. Basséguy, and A. Bergel, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 561, no. 0, pp. 93–102, Jan. 2004.

[4] L. Girbal, G. von Abendroth, M. Winkler, P. M. C. Benton, I. Meynial-Salles, C. Croux, J. W. Peters, T. Happe, and P. Soucaille, *Applied and Environmental Microbiology*, vol. 71, no. 5, pp. 2777–2781, Jan. 2005.

Communication 4-2 :

Approche multi-échelle de l'influence de l'agressivité du milieu sur les cinétiques de corrosion associées aux connexions entre câbles en alliage d'aluminium et éléments de connectique en cuivre

R. Gravina^{1,2*}, C. Blanc¹, A. Laurino², and J.P. Harouard²

1) Institut Carnot CIRIMAT-ENSIACET, INPT-UPS-CNRS, 4 Allée Emile Monso,
BP 44362, 31030 Toulouse Cedex 4

2) LEONI W.S.F., 5 avenue Newton, 78180 Montigny-le-Bretonneux

*Auteur correspondant : rosanne.gravina@ensiacet.fr

LEONI est un groupe industriel indépendant dont l'activité est centrée sur la fabrication de faisceaux électriques dédiés à l'industrie automobile. Au regard des contraintes environnementales et économiques, la société vise à remplacer les câbles en cuivre par des câbles en alliage d'aluminium. Ces câbles seront assemblés à des éléments de connectiques en cuivre ce qui risque d'induire des couplages galvaniques cuivre-aluminium pouvant conduire à un endommagement prématuré des connexions et, par là même des faisceaux lors d'une exposition à un milieu agressif. L'étude présentée ici a pour objectif d'apporter des éléments de compréhension pour ce qui concerne le comportement en corrosion d'assemblages Al-Cu et d'évaluer leur durée de vie en fonction de l'agressivité du milieu.

La démarche a été élaborée suivant une approche multi-échelle avec notamment (i) un premier axe de recherche à l'échelle du matériau constitutif des fils tréfilés pour comprendre l'influence des différentes étapes de mise en forme sur la microstructure et le comportement en corrosion des alliages d'aluminium sélectionnés, AA1370 et AA6101, (ii) un second axe d'étude défini à l'échelle du câble, afin d'en caractériser le comportement en corrosion en prenant en compte l'existence de zones propices au confinement de l'électrolyte entre chaque brin du câble, et (iii) un troisième axe à l'échelle de l'assemblage, focalisé sur l'influence du procédé d'assemblage sur les propriétés des alliages d'aluminium et sur le couplage galvanique avec les éléments de connectique en cuivre. Les premiers résultats montrent (i) une microstructure très particulière de l'alliage 6101 constitutifs des fils du fait du tréfilage (ii) un endommagement en corrosion de l'alliage plus important à l'échelle du câble que des fils et (iii) l'introduction d'hétérogénéités diverses dans la partie aluminium de l'assemblage dépendant du procédé d'assemblage choisi.

Posters :

Poster 1 :

ANESIS: Autonomous Nutrient Electrochemical Sensor *In Situ*

**C. Barus^{1*}, J. Jonca¹, W. Giraud¹, E. Calas¹, D. Aguilar¹, D. Legrand¹,
N. Striebig², M. Armengaud², K. Fajerweg³, M. Comtat⁴, V. Garçon¹**

1) *Laboratoire d'Etudes en Géophysique et Océanographie Spatiales, CNRS/UMR 5566, 18 Avenue Edouard Belin, 31401 Toulouse Cedex 9*

2) *Observatoire Midi-Pyrénées, 14 Avenue Edouard Belin, 31400 Toulouse*

3) *Laboratoire de Chimie de Coordination, UPR 8241, 205 Route de Narbonne, 31077 Toulouse Cedex 4*

4) *Laboratoire de Génie Chimique, UMR 5503, 118 Route de Narbonne, 31062 Toulouse Cedex*

*Auteur correspondant : carole.barus@legos.obs-mip.fr

L'acquisition de longues séries temporelles de données de concentrations en sels nutritifs tels que les silicates, les phosphates et les nitrates nous permettra de progresser dans notre compréhension du rôle de l'océan dans l'évolution du climat. Pour atteindre cet objectif de capteurs *in situ*, miniaturisés et autonomes, l'électrochimie a été choisie pour la détection et la quantification des sels nutritifs dans l'eau de mer sans ajout de réactif liquide.

Les silicates et les phosphates étant non-électroactifs, les complexes silico et phosphomolybdiques sont formés *in situ* par simple oxydation de molybdène pour former des molybdates et des protons. Pour atteindre le pH acide souhaité, une membrane non-échangeuse de proton est utilisée pour isoler la contre-électrode [1]. Dans le cas des phosphates, un ratio protons/molybdates de 70 est atteint grâce à l'oxydation d'une 2^{ème} électrode de molybdène et une membrane échangeuse de protons. Les protons sont ainsi concentrés dans le compartiment de détection permettant de détecter uniquement les phosphates sans l'interférence des silicates [2]. Les complexes silico et phospho-molybdiques formés sont ensuite détectés sur une électrode d'or ou de platine. En utilisant 2 électrodes de travail de tailles différentes, il est possible de déterminer la concentration des silicates directement, sans calibration, utilisant un système à 2 équations, 2 inconnues [3].

La détection des nitrates se fait sur une électrode de travail en or recouverte de nanoparticules d'argent (AgNPs). Deux phénomènes catalytiques simultanés sont observés permettant d'augmenter le signal électrochimique [4].

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

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

[3] Giraud/Lesven et al., *Talanta* 97 (2012) 157-162

[4] Fajerweg et al., *Electrochemistry Communications* 12 (2010) 1439-1441

Poster 2 :

Electrophorèse dans un sol hybride chargé de nanoparticules

C. Patricio Magalhaes^{1*}, F. Ansart¹, P.L. Taberna¹, J.P. Bonino¹

¹ Centre Inter-Universitaire de Recherche et d'Ingénierie des Matériaux CIRIMAT
UMR 5085, 31062 Toulouse

*Auteur correspondant : magalhaes@chimie.ups-tlse.fr

La technique de dépôt par électrophorèse est une technique simple de mise en forme de matériaux massifs et de revêtements sur substrat. Elle s'appuie sur la migration de particules chargées et stables en suspension, dont le déplacement, est généré par l'application d'un champ électrique entre deux électrodes (figure 1). A l'heure actuelle, l'exploitation expérimentale de ce procédé ne cesse de se développer et est fortement utilisé industriellement dans de nombreux secteurs scientifiques (aéronautique, biomédical, etc.).

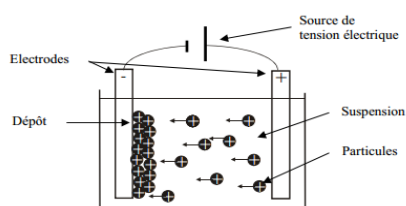


Figure 1 : Schéma du procédé de dépôt par électrophorèse

Notre étude consiste à évaluer les potentialités de la technique de dépôt par électrophorèse pour l'élaboration, par voie sol gel, de revêtements anticorrosion "base époxy" exempt de chrome VI, qui soit couvrant et uniforme en épaisseur sur des substrats de géométrie complexe. Nous cherchons à adapter le procédé électrophorétique au sol (optimisation du temps de dépôt et du champ électrique appliqué) et réciproquement. Les premiers essais ont montré qu'une tension de 3V pour un temps de dépôt fixé à 30 min donne les dépôts les plus épais et les plus denses (figure 2).

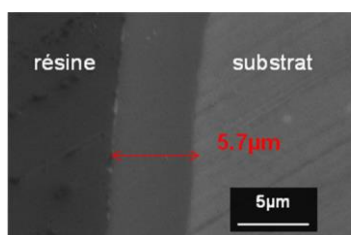


Figure 2 : Clichés MEB d'un dépôt réalisé sous une tension de 3V et pour un temps de dépôt de 30min.

Poster 3 :

Echelle de fluoroacidité en milieux sels fondus

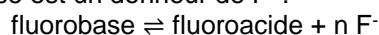
M. Kergoat, L. Massot, M. Gibilaro, P. Chamelot

Laboratoire de Génie Chimique UMR 5503, Département Procédés
Electrochimiques, Université de Toulouse, 31062 Toulouse Cedex, France

*Auteur correspondant : kergoat@chimie.ups-tse.fr

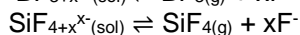
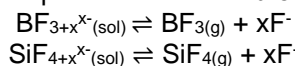
Certains procédés électrochimiques industriels mettent en œuvre des milieux de sels fondus à hautes températures, comme le procédé Hall-Héroult pour la production d'aluminium. Ces solvants doivent présenter des caractéristiques physico-chimiques spécifiques : fenêtre électrochimique adéquate, grande stabilité chimique, pouvoir de dissolution et de complexation importants.

Par analogie avec les milieux aqueux où l'acidité selon Brønsted (pH) est basée sur l'échange de H⁺, la notion de fluoroacidité selon Lux-Flood (pF) représente l'échange de F⁻ en milieu de fluorures fondus. L'activité des ions F⁻ libres est dépendante du caractère plus ou moins donneur ou accepteur de F⁻ des cations du solvant. Par définition un fluoroacide est un accepteur de F⁻ et une fluorobase est un donneur de F⁻ :



Les solvants classiquement utilisés sont des mélanges d'alcalins et d'alcalino-terreux (LiF, NaF, KF, CaF₂, MgF₂...) à des températures comprises entre 700 et 1000°C.

Actuellement la mesure de l'activité des F⁻ libres est impossible à mettre en œuvre du fait de l'absence d'électrode de référence en fluorures fondus. La stratégie envisagée consiste donc à suivre l'évolution d'une réaction à l'équilibre influencée par la quantité d'ions F⁻ libres en solution, telle que :



L'approche expérimentale consiste à analyser la cinétique du régime transitoire conduisant à l'état d'équilibre et à mesurer les constantes cinétiques des deux réactions dans le sens direct, par un suivi in-situ de la concentration à l'aide de techniques électrochimiques classiques [1]. L'analyse cinétique permet de classer les différents milieux étudiés en fonction de leur fluoroacidité selon le principe de Le Chatelier : un solvant acide ([F⁻]_{libre} faible) favorise le dégagement gazeux (constantes de vitesse élevées), alors qu'un solvant basique ([F⁻]_{libre} élevée) le défavorise (constantes de vitesse faibles).

Un classement de fluoroacidité de sels et de mélanges eutectiques de fluorures fondus a ainsi pu être établi.

[1] M. Kergoat, L. Massot, M. Gibilaro, and P. Chamelot, "Investigation on fluoroacidity of molten fluorides solutions in relation with mass transport," *Electrochimica Acta*, vol. 120, pp. 258-263, 2014.

Poster 4 :

Homoleptic Copper(I), Silver(I), and Gold(I) Bisphosphine Complexes

A. Kaeser¹, B. Delavaux-Nicot^{1*}, O. Moudam^{1,2}, C. Duhayon¹,
G. Accorsi³, I. Séguy⁴, J. Navarro⁴, A. Belbakra³, N. Armaroli³, and J.-
F. Nierengarten^{1,2}

1) *Laboratoire de Chimie de Coordination du CNRS (UPR 8241), Université de Toulouse (UPS, INPT), 205 Route de Narbonne, 31077 Toulouse Cedex 04, France*

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

3) *Istituto per la Sintesi Organica e la Fotoreattività, Consiglio Nazionale delle Ricerche, Via Gobetti 101, 40129 Bologna, Italy*

4) *Laboratoire Plasma et Conversion d'Énergie (LAPLACE), UPS-CNRS (UMR 5213), 118 route de Narbonne, 31062 Toulouse Cedex 9, France*

* B. Delavaux-Nicot : beatrice.delavaux-nicot@lcc-toulouse.fr

The discovery of strongly luminescent copper(I) complexes incorporating bisphosphine ligands in their coordination sphere has been the starting point of this research. In particular, McMillin and coworkers have reported heteroleptic Cu(I) complexes prepared from 1,10-phenanthroline derivatives and bis[2-(diphenylphosphino)phenyl]ether (POP) [1] which are characterized by remarkably high emission quantum yields from their long lived metal-to-ligand charge-transfer (MLCT) excited states. In the frame of this expanding research field, we prepared [Cu(PP)₂]⁺ complexes with various bisphosphine ligands and systematically investigated their electronic properties [2].

We now report homoleptic copper(I), silver(I), and gold(I) complexes prepared from two bisphosphine ligands, namely, 1,2-bis(diphenylphosphino)benzene (dppb) and POP. The electrochemical and photophysical properties of the six compounds have been investigated and rationalized on the basis of their different coordination geometries. Finally, the potential for electroluminescence applications has been evaluated for the most promising compounds [3].

[1] D. G. Cuttall, S.-M. Kuang, P. E. Fanwick, D. R. McMillin, R. A. Walton, *J. Am. Chem. Soc.* 2002, *124*, 6; b) S.-M. Kuang, D. G. Cuttall, D. R. McMillin, P. E. Fanwick, R. A. Walton, *Inorg. Chem.* 2002, *41*, 3313.

[2] O. Moudam, A. Kaeser, B. Delavaux-Nicot, C. Duhayon, M. Holler, G. Accorsi, N. Armaroli, I. Séguy, J. Navarro, P. Destruel, J.-F. Nierengarten, *Chem. Commun.* 2007, 3077.

[3] A. Kaeser, O. Moudam, G. Accorsi, I. Séguy, J. Navarro, A. Belbakra, C. Duhayon, N. Armaroli, B. Delavaux-Nicot, J.-F. Nierengarten, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2014, 1345.

Poster 5 :

A Stable and Strongly Luminescent Dinuclear Cu(I) Helical Complex Prepared from 2-Diphenylphosphino-6-Methylpyridine and its Copper Derivatives

J.-J. Cid², A. Kaeser¹, J. Mohanraj², M. Mohankumar², M. Holler², G. Accorsi³, I. Nierengarten², N. Armaroli³, B. Delavaux-Nicot^{1*}, and J.F. Nierengarten²

1) Laboratoire de Chimie de Coordination du CNRS (UPR 8241), Université de Toulouse (UPS, INPT), 205 Route de Narbonne, 31077 Toulouse Cedex 04, France

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

3) Istituto per la Sintesi Organica e la Fotoreattività, Consiglio Nazionale delle Ricerche, Via Gobetti 101, 40129 Bologna, Italy

* B. Delavaux-Nicot : beatrice.delavaux-nicot@lcc-toulouse.fr

Concerning Cu(I) complexes, the coordination chemistry of P,N-ligands is often complicated and mixtures of complexes in equilibrium are sometimes obtained in solution [1]. It is likely that these considerations may have hampered interest in projects directed towards the preparation of luminescent Cu(I) complexes from P,N-ligands. A few recent reports revealed spectacular emission quantum yields for coordination compounds based on P,N-ligands [2].

As part of this research, we became interested in exploring the coordination chemistry of 2-diphenylphosphino-6-methylpyridine (dpPyMe) with Cu(I) cations. Thus, a stable dinuclear Cu(I) complex $[\text{Cu}_2(\text{I-dpPyMe})_3(\text{CH}_3\text{CN})](\text{BF}_4)_2$ has been successfully obtained. Its axial CH_3CN ligand can be suitably exchanged with other nitrile ligands to yield new dinuclear copper compounds. Their electrochemical and photophysical properties have been systematically investigated. It is noteworthy that the Cu(II)/Cu(I) redox potentials are very sensitive to steric effects and redox-induced changes of the coordination sphere around the copper centre. Correlations of the electrochemical data with DFT calculations and RX structures have been highlighted. The $[\text{Cu}_2(\mu\text{-dpPyMe})_3(\text{L})](\text{BF}_4)_2$ derivatives are weak emitters in solution but remarkable emission quantum yields (6 to 46%) have been found in rigid matrices at room temperature [3].

[1] Y.-J. Li, Z.-Y. Deng, X.-F. Xu, H.-B. Wu, Z.-X. Cao and Q.-M. Wang, *Chem. Commun.* 2011, 47, 9179.

[2] J. C. Deaton, S. C. Switalski, D. Y. Kondakov, R. H. Young, T. D. Pawlik, D. J. Giesen, S. B. Harkins, A. J. M. Miller, S. F. Mickenberg, J. C. Peters, *J. Am. Chem. Soc.* 2010, 132, 9499.

[3] a) J.-J. Cid, J. Mohanraj, M. Mohankumar, M. Holler, G. Accorsi, L. BreLOT, I. Nierengarten, O. Moudam, A. Kaeser, B. Delavaux-Nicot, N. Armaroli, J.-F. Nierengarten, *Chem. Commun.* 2013, 49, 859; b) J.-J. Cid, J. Mohanraj, M. Mohankumar, M. Holler, F. Monti, G. Accorsi, L. Karmazin-BreLOT, I. Nierengarten, J.M. Malicka, M. Cocchi, B. Delavaux-Nicot, N. Armaroli, J.-F. Nierengarten, *Polyhedron* 2014, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.poly.2014.06.009>.

Poster 6 :

The Aluchromists: an artistic movement using organic colouring of anodic films on aluminium for artworks creation

J-P. Cavalié, L. Arurault*

**Université de Toulouse, CIRIMAT-Institut Carnot, UPS/ INPT/CNRS,
118 route de Narbonne, 31062 Toulouse Cedex 09, France
arurault@chimie.ups-tlse.fr*

At the end of the 1950's, a group of Belgian artists gathered together under the name "Group of Belgian Aluchromists" and created the first artworks using the colouring of porous anodized aluminium plates. The artists succeeded in appropriating industrial procedures and technologies, such as the use of colouring organic pigments, but adapted them to their creative needs. Artists in France also followed this Belgian artistic trend in the 1960's and 1970's and form a group around Cannes gallery owner Cécile de Terssac. Claude Morini (1939-1982) was the most emblematic of the members of this French artistic group. Now, there is no more specific Aluchromists group, but numerous artists use the Aluchromy, alone or in association with other techniques (collage, painting...) or materials (metal, wood, plastic...) to create decorative parts (costume jewellery...) or more personal artworks.

This study is mainly focused on the historical development of this artistic movement and the analysis on their specific techniques to apply the colouring pigments. Several outdoor or indoor artworks will be showed to illustrate the different creations.

[1] L. Arurault, « L'électrochimie pour la décoration et la création artistique – Coloration de l'aluminium en architecture et en aluchromie – The use of electrochemistry for decoration and artworks : the colouring of the aluminium from the architecture to the aluchromy », *Actualité Chimique*, 327-328, (2009), 45-50.

[2] L. Arurault, « Les aluchromistes français et leur technique », *Cahiers d'Histoire de l'Aluminium*, 40, (2008), 54-63.