



HAL
open science

Adsorption et influence sur le degagement d'hydrogene de quelques tensio-actifs perfluores ou hydrogenes sur electrodes solides : electrode d'or.

Valérie Mariotte

► To cite this version:

Valérie Mariotte. Adsorption et influence sur le degagement d'hydrogene de quelques tensio-actifs perfluores ou hydrogenes sur electrodes solides : electrode d'or.. Chimie. Université Pierre & Marie Curie - Paris 6, 1991. Français. NNT : 1991PA066229 . tel-04217847

HAL Id: tel-04217847

<https://hal.sorbonne-universite.fr/tel-04217847>

Submitted on 26 Sep 2023

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Distributed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License

THESE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITE PARIS VI

spécialité : Spectrochimie - Analyse organique et biologique

présentée par

Valérie MARIOTTE

sujet :

**ADSORPTION ET INFLUENCE SUR LE DEGAGEMENT D'HYDROGENE DE
QUELQUES TENSIO-ACTIFS PERFLUORES OU HYDROGENES SUR
ELECTRODES SOLIDES**

CHAPITRES I à IV : ELECTRODE D'OR

soutenue le 18 septembre 1991

devant le jury composé de :

M. J.J. BASSELIER	Président
M. C. FIAUD M. E. POU	Rapporteur .
Mme. C. CACHET M. I. DEVAUX M. R. WIART	Examineur . .

A Pierre

A mes parents

REMERCIEMENTS

Ce travail n'aurait pu être mené à bien sans le soutien financier de la Société ATOCHEM que je tiens à remercier sincèrement par l'intermédiaire de M. C. BOURGEOIS (Centre d'Application de Levallois (CAL) Service Fluides Techniques et Solvants), initiateur de cette recherche et de M. C. COLETTE (CAL Service Agent d'Interface), qui lui a succédé.

J'exprime également ma profonde gratitude à M. I. DEVAUX (CAL Service Agent d'Interface) d'avoir accepté de participer à ce jury. Je lui suis, de plus, reconnaissante de l'aide qu'il m'a apportée durant le suivi de ce travail ainsi que pour sa grande disponibilité.

Je remercie de même sincèrement M. E. POU (CAL Service Chimie Organique CECA) d'avoir accepté d'être un des rapporteurs de ce mémoire ainsi que pour les nombreux conseils qu'il m'a fournis tout au long de ce travail.

C'est avec grand plaisir que je remercie M. J.J. BASSELIER (Professeur à l'Université Pierre et Marie Curie) responsable de la formation doctorale de spectrochimie, analyse organique et biologique qui a accepté d'examiner ce travail et de présider ce jury.

Je remercie M. M. FROMENT, Directeur du Laboratoire de Physique des Liquides et Electrochimie (UPR 15 du CNRS), d'avoir bien voulu m'accueillir au sein de son laboratoire.

Mes remerciements vont tout particulièrement à M. R. WIART (Directeur de Recherche au CNRS), pour m'avoir accueillie dans son équipe et qui tout au long de ce travail, a su me faire profiter de son expérience et m'a constamment guidée et soutenue.

J'adresse mes plus vifs remerciements à M. C. FIAUD (Professeur à l'Université Pierre et Marie Curie) d'avoir accepté d'analyser ce mémoire et de participer à ce jury en qualité de rapporteur.

Je dois beaucoup à la disponibilité de Mme C. CACHET (Ingénieur de Recherche au CNRS), qui en suivant ce travail de près m'a apporté une aide précieuse.

Je tiens également à remercier M. M. KEDDAM (Directeur de Recherche au CNRS), pour ses nombreux et pertinents conseils.

Je remercie M. J. LEBOULANGER (Département propriété industrielle, ATOCHEM) de m'avoir initiée au monde des brevets.

Ma gratitude va également à tout le service du CAL qui m'a toujours accueillie avec gentillesse et sympathie et plus particulièrement à M. P. BRODER pour sa disponibilité et l'aide qu'il m'a apportée lors des mesures de tensions superficielles.

Je remercie également M. R.M. TORRESI (chercheur Post Doc), de m'avoir initiée à la technique de la microbalance à quartz et de m'avoir aidée lors de ces expériences.

Je ne saurais suffisamment remercier toutes les personnes qui m'ont aidée à réaliser ce travail et plus particulièrement :

- MM. H. CACHET et H. TAKENOUTI pour leurs conseils judicieux,*
- Mme J. SAUVINET et Melle F. PILLIER pour leur aide lors de l'observation et l'analyse des surfaces.*
- MM A. BULLIER, J.L. PERNIERE et J.P. TOQUE pour leur soutien technique.*
- M R. VAESKEN, Mme S. BRIN, Mme I. CHOQUET et M. S. MAURO pour leur aide à la réalisation pratique de ce mémoire.*

Je n'oublierai pas de remercier tous mes compagnons de route, les thésards, qui ont toujours su maintenir une bonne ambiance tout au long de mon séjour dans ce laboratoire.

RESUME

Le comportement à l'interface or-électrolyte de quelques tensio-actifs perfluorés ou hydrogénés a été analysé à l'aide de la technique d'impédance électrochimique. Par l'étude de la variation de la capacité de double couche, provoquée par la présence d'additifs, nous avons pu évaluer les domaines de potentiels d'adsorption et les isothermes correspondantes pour les différents tensio-actifs, en fonction de leur structure moléculaire et de leur concentration. Nous avons observé que le tensio-actif cationique perfluoré est le plus actif en s'adsorbant probablement à plat. Par contre le tensio-actif anionique perfluoré s'adsorbe seulement aux potentiels supérieurs au potentiel de charge nulle, et probablement par sa tête hydrophile. Quant aux tensio-actifs non ioniques perfluoré ou hydrogéné, ils s'adsorbent, à partir d'une concentration suffisante, sur un assez large domaine de potentiels en passant probablement de la position à plat à la position debout en allant vers les potentiels positifs. Nous avons également étudié l'influence de ces tensio-actifs sur la réaction de dégagement d'hydrogène. Bien que l'addition de ces molécules ne modifie pas fondamentalement le mécanisme de cette réaction, on met en évidence une inhibition de la réaction et une modification de l'effet d'écran de la surface qui sont liées à la structure moléculaire de l'additif. L'inhibition et l'effet d'écran sont plus marqués lorsque l'on passe des tensio-actifs non ioniques, aux anioniques puis aux cationiques. Les tensio-actifs hydrogénés sont plus inhibiteurs que les perfluorés tandis que ces derniers provoquent généralement un effet d'écran plus grand. Une étude complémentaire liée au comportement de l'électrode de zinc en présence de certains tensio-actifs perfluorés constitue une pièce annexe de ce mémoire.

Mots clefs :

Tensio-actifs
Impédance
Adsorption
Electrodes d'or et de zinc
Inhibition du dégagement d'hydrogène
Effet d'écran

ABSTRACT

The behaviour of some perfluorinated or hydrogenated surfactants at gold - electrolyte interface was studied by impedance spectroscopy. The study of the variation of double layer capacitance, generated by the addition of surfactants, allows us to evaluate the adsorption potentials region and the corresponding isotherms for these different surfactants, in relation with their molecular structure and with their concentration. We observed that the perfluorinated cationic surfactant is the most active and probably adsorbed in flat position. On the other hand, the perfluorinated anionic surfactant is only adsorbed at potentials higher than the potential of zero charge. The nonionic perfluorinated or hydrogenated surfactants are adsorbed in a large potential region for sufficiently high concentrations and their orientation changes from a flat to a perpendicular position when going to positive potentials. We also studied the influence of these surfactants on hydrogen evolution. The reaction mechanism is not modified by the addition of these molecules. However a reaction inhibition and a modification to the screening effect of bubbles are observed to be dependent of the additive molecular structure. Indeed, the inhibition and the screening effect are more important with a cationic surfactant and less important with a nonionic surfactant. The hydrogenated surfactants are stronger inhibitors than the perfluorinated ones, but the screening effect is generally more important in the presence of perfluorinated surfactants.

The behaviour of zinc electrode in the presence of some of these perfluorinated surfactants is presented in a confidential appendix.

Key words :

Surfactants
Impedance
Adsorption
Gold and zinc electrodes
Hydrogen evolution inhibition
Screening effect

SOMMAIRE

	page
INTRODUCTION	1
I. RAPPELS GENERAUX	5
I.1 Comportement des tensio-actifs aux interfaces air-liquide	5
I.1.1 concept de la concentration micellaire critique	5
I.1.2 détermination de la concentration micellaire critique	5
I.2.3 forme des micelles	7
I.2 Interface métal-électrolyte	8
I.2.1 le modèle de la double couche électrochimique	8
I.2.2 le potentiel de charge nulle (p.c.n)	10
I.2.3 adsorption de molécules organiques	13
I.2.3.1 interactions régissant l'adsorption	13
I.2.3.2 isothermes d'adsorption	14
I.2.3.3 comportement des molécules amphiphiles aux interfaces liquide-solide	17
II. METHODES ET CONDITIONS EXPERIMENTALES	29
II.1 Méthodes expérimentales	29
II.1.1 voltammétrie cyclique	29
II.1.1.1 principe	29
II.1.1.2 dispositif expérimental	29
II.1.2 impédance électrochimique	31
II.2 Conditions expérimentales	37
II.2.1 étude de l'adsorption des tensio-actifs en l'absence de réaction	37
II.2.1.1 cellule	37
II.2.1.2 électrolyte	37
II.2.1.3 contre électrode	39
II.2.1.4 électrode de référence	39
II.2.1.5 électrode de travail	39
a) isolation	
b) polissage	
c) décontamination in-situ	

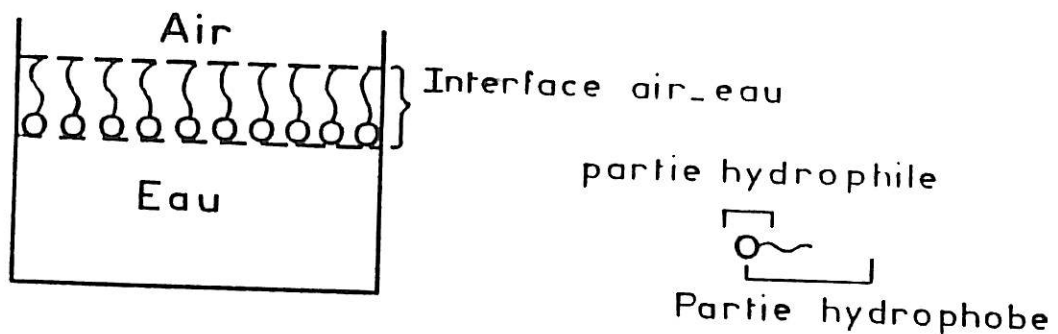
II.2.1.6 montage de l'électrode tournante	43
II.2.2 étude du dégagement d'hydrogène	43
II.2.2.1 cellule	43
II.2.2.2 électrolyte	45
II.2.2.3 contre électrode	45
II.2.2.4 électrode de référence	45
II.2.2.5 électrode de travail	45
II.2.3 description des tensio-actifs étudiés	46
II.2.3.1 les tensio-actifs fluorés : les FORAFAC	46
II.2.3.2 les tensio-actifs hydrogénés	48
II.2.3.3 les concentrations micellaires critiques	48
III. ETUDE DE L'ADSORPTION DES TENSIO-ACTIFS EN L'ABSENCE DE REACTION	51
III.1 Définition de l'état de référence	51
III.2 Résultats	55
III.2.1 Tensio-actif perfluoré non ionique F1110	58
III.2.1.1 voltammogramme	58
III.2.1.2 courbes capacité-potentiel en fonction de la concentration c en F1110. $\Omega = 650 \text{ tr mn}^{-1}$	58
III.2.1.3 courbes capacité-potentiel en fonction de la vitesse de rotation Ω . (F1110) = $3 \cdot 10^{-5} \text{ M}$	62
III.2.1.4 isothermes d'adsorption $\theta = f(\log c)$. $\Omega = 650 \text{ tr mn}^{-1}$	64
III.2.2 Tensio-actif perfluoré cationique F1098	67
III.2.2.1 voltammogramme	67
III.2.2.2 courbes capacité-potentiel en fonction de la concentration en F1098. $\Omega = 650 \text{ tr mn}^{-1}$	69
III.2.2.3 isothermes d'adsorption $\theta = f(\log c)$. $\Omega = 650 \text{ tr mn}^{-1}$	71
III.2.3 Tensio-actif perfluoré anionique F1176	71
III.2.3.1 voltammogramme	71
III.2.3.2 courbes capacité-potentiel en fonction de la concentration c en F1176. $\Omega = 650 \text{ tr mn}^{-1}$	71
III.2.3.3 courbes capacité-potentiel en fonction de la vitesse de rotation Ω . (F1116) = $5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$	73
III.2.3.4 isothermes d'adsorption $\theta = f(\log c)$. $\Omega = 650 \text{ tr mn}^{-1}$	74

III.2.4 Tensio-actif hydrogéné non ionique H1110	74
III.2.4.1 voltammogramme	74
III.2.4.2 courbes capacité-potentiel en fonction de la concentration c en H1110. $\Omega = 650 \text{ tr mn}^{-1}$	76
III.2.4.3 courbes capacité-potentiel en fonction de la vitesse de rotation Ω . $(\text{H1110}) = 3 \cdot 10^{-4} \text{ M}$	78
III.2.4.4 isothermes d'adsorption $\theta = f(\log c)$. $\Omega = 650 \text{ tr mn}^{-1}$	80
III.3 Discussion et conclusion	82
IV. LE DEGAGEMENT D'HYDROGENE	95
IV.1 Définition de l'état de référence	96
IV.2 Résultats-discussion	97
IV.2.1 étude de la résistance d'électrolyte R_e	97
IV.2.2 courbes courant-tension	103
IV.2.3 mesures d'impédance	108
IV.2.4 courbes $\log i = f(E)$	116
IV.3 Conclusion	119
CONCLUSION	121
ANNEXE 1	125
ANNEXE 2	127
ANNEXE 3	131
ANNEXE 4	139
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	147

INTRODUCTION

Le terme tensio-actif se rapporte généralement à des molécules possédant une structure dissymétrique dite amphiphile, matérialisée par l'existence de deux groupements fonctionnels ayant des caractères de solubilité totalement différents. Le premier groupement est hydrophile et est généralement représenté par des fonctions polaires tels que les sulfonates ($-\text{SO}_3\text{Na}$), les sels d'acides ($-\text{CO}_2\text{Na}$) ou les alcools ethoxylés ($(-\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH}$). Quant au deuxième, il est lipophile (ou hydrophobe) et est représenté par des chaînes hydrocarbonées ou perfluorées ramifiées ou non. De ce fait, ces molécules tensio-actives forment, au-dessus d'une certaine concentration appelée concentration micellaire critique des micelles par un phénomène d'autoassociation. De plus, ces substances modifient considérablement, même en petite quantité, le comportement des systèmes biphasiques liquide-gaz, liquide-solide ou liquide-liquide en s'adsorbant à l'interface, selon une orientation dépendant des critères d'affinité des deux groupements. En effet, chaque chaîne se rapproche de la phase avec laquelle elle a le plus d'affinité, formant ainsi un véritable film organisé.

Par exemple, dans le cas de l'interface air-eau, la partie hydrophobe s'orientera vers l'air de la manière suivante :



Cette couche adsorbée modifie les forces intermoléculaires du solvant et crée un minimum d'énergie qui se traduit par un abaissement de la tension superficielle γ . Cet abaissement est plus important en présence de tensio-actifs fluorés qu'en présence de tensio-actifs hydrogénés à cause de la faiblesse des forces intermoléculaires des groupements fluorés ($\gamma_{\text{hydrogène}} \# 2 \gamma_{\text{fluorés}}$). De plus, les caractéristiques d'inertie chimique, d'hydrophobie et d'organophobie des parties fluorées, associées à des fonctions réactives très variées, leur confèrent des propriétés inhabituelles et très utiles dans de nombreux domaines influencés par les effets de surface.

Par exemple, l'obtention d'un tissu ou d'un cuir prétendu insalissable est rendue possible, par un recouvrement de la fibre ou de la peau par une couche régulièrement distribuée de chaînons fluorocarbonés, telle que le matériau présente une surface essentiellement fluorée. En effet, la partie fluorée étant hydrophobe et oléophobe, aucune substance, qu'elle soit aqueuse ou grasse, ne peut atteindre la surface traitée.

Dans le papier, les dérivés fluorés peuvent apporter une meilleure résistance à l'eau et aux matières grasses. De plus, leur aptitude à faire baisser la tension superficielle de l'eau au-dessous de celle des hydrocarbures permet de les "mouiller" avec de l'eau et donc d'éteindre des feux d'hydrocarbures. Par formation d'une pellicule s'étendant sur la surface de l'hydrocarbure en flamme, les tensio-actifs perfluorés empêchent la libération des vapeurs inflammables et l'accès de l'air à la surface.

Dans le domaine des métaux, il existe aussi diverses applications des tensio-actifs perfluorés. Par exemple, ils empêchent par formation d'un film moléculaire, l'adhérence de la glace sur l'aluminium diminuant ainsi le risque de givrage des avions. En électrochimie, ces dérivés fluorés sont connus par leur aptitude à former une couverture de mousse afin d'empêcher le départ de vapeurs corrosives dans le chromage électrolytique. Ils ont aussi une influence inhibitrice sur la croissance irrégulière des dépôts électrolytiques et sur la corrosion du zinc, tant en milieu acide que basique [1-3]. Cette dernière propriété a permis de remplacer le mercure, inhibiteur de corrosion, par des tensio-actifs fluorés dans les piles à électrode négative de zinc [4]. Suite à cette découverte importante, au moins du point de vue écologique, nous nous sommes intéressés au comportement des FORAFAC (molécules perfluorées commercialisées par la Société ATOCHEM) vis à vis d'une interface électrolyte-métal en cherchant à préciser leurs modalités d'adsorption en liaison avec leur structure moléculaire. La majorité des applications potentielles en électrochimie concernant l'amélioration de procédés où interviennent des métaux (inhibition de corrosion, effet de nivellement en galvanoplastie...), nous avons préféré étudier l'adsorption sur électrode solide, bien que cela soit délicat de par, la sensibilité du métal à la présence d'impuretés et, la difficulté pour obtenir un état de surface reproductible, considéré comme état de référence. L'or, ayant la propriété d'être un métal noble idéalement polarisable sur un large domaine de potentiels, a été choisi comme électrode de travail.

Parmi les nombreuses méthodes permettant l'étude de l'adsorption de molécules organiques, la mesure de capacité de double couche en fonction du potentiel est la plus utilisée [5-17]. En effet, particulièrement bien adaptée et relativement facile à mettre en oeuvre, elle permet de caractériser la nature et la structure de la surface métallique à partir de l'adsorption spécifique et du potentiel de charge nulle, sensibles aux orientations cristallographiques. On peut alors déterminer les domaines de potentiels et de concentrations dans lesquels des molécules organiques s'adsorbent, et évaluer les taux de recouvrement de la surface. Cependant, les résultats obtenus par cette méthode, ne suffisent pas pour définir de manière absolue la quantité de molécules adsorbées et décrire complètement le mode d'adsorption. C'est pourquoi elle est généralement complétée par d'autres techniques.

Les pics d'électroréflexion obtenus à partir des mesures de réflectivité différentielle [10-12] confirment l'adsorption des molécules déduite des mesures de capacité et renseignent sur les interactions molécule - métal.

Les méthodes optiques, par exemple SERS (Surface Enhanced Raman Spectroscopy) [18,19] et FTIRS (Fourier Transform Infra-Red Spectroscopy) [20], identifient par des mesures de longueurs d'ondes, les adsorbats et la nature de leurs liaisons avec la surface métallique.

La chronocoulométrie donne accès à la quantité de molécules adsorbées par mesure de la densité de charge associées à un saut de potentiel [5-8].

L'ellipsométrie [9], par le biais des mesures d'épaisseur de couches et d'indice de réfraction permet l'estimation du nombre de molécules adsorbées et renseigne sur leur orientation.

La quantité de molécules adsorbées sur une surface peut être aussi évaluée avec un radiotraceur suivant la molécule marquée, avec une précision de 1% sur la monocouche [21,22].

De plus, récemment, de nouvelles techniques telle que la microbalance à quartz donne accès, par l'étude de la variation de la fréquence de vibration du quartz, à cette même quantité [23,24].

Pour notre part nous avons opté, dans une première approche de l'adsorption des tensio-actifs perfluorés FORAFAC sur l'or en absence de réaction, pour la méthode de mesures de capacités de double couche. L'étude de sa variation, résultant de la présence des FORAFAC dans l'électrolyte, va nous permettre de distinguer les différentes zones de potentiels d'adsorption en fonction de leur structure moléculaire et de suivre l'influence de leur concentration sur la quantité de molécules adsorbées.

Après cette étude de l'adsorption effectuée sur une surface d'or, nous étudierons le comportement de telles molécules en présence d'une réaction électrochimique sur cette même électrode d'or. Leur influence sur la cinétique du dégagement d'hydrogène sera analysée par la technique d'impédance électrochimique, méthode bien connue pour donner des informations mécanistiques sur les processus se déroulant aux électrodes [25].

La structure de ce mémoire se présente donc ainsi :

- * le premier chapitre est constitué de quelques rappels généraux sur l'interface métal-électrolyte en absence ou en présence des molécules organiques.
- * les méthodes et conditions expérimentales sont décrites dans le deuxième chapitre.
- * le troisième chapitre est relatif à l'étude de l'adsorption des FORAFAC sur l'électrode d'or.
- * les résultats de l'étude sur le comportement de ces tensio-actifs en présence de réaction électrochimique telle que le dégagement d'hydrogène constitueront le quatrième chapitre.
- * une étude complémentaire liée au comportement de l'électrode de zinc en présence de certains FORAFAC sera présentée dans le cinquième chapitre. Pour des raisons de confidentialité et de propriété industrielle, elle constitue une pièce annexe de ce mémoire, à tirage limité.

CHAPITRE I

RAPPELS GENERAUX

Dans un premier temps, nous analyserons le comportement des tensio-actifs en solution. Puis, avant de faire une mise au point bibliographique du comportement de ces molécules à l'interface liquide-solide, un rappel des connaissances sur l'interface métal-électrolyte sans additif sera effectué.

I.1 Comportement des tensio-actifs aux interfaces air-liquide

I.1.1 Concept de la concentration micellaire critique

Les tensio-actifs ou molécules amphiphiles se composent d'une tête hydrophile (partie polaire) et d'une queue hydrophobe (chaîne hydrocarbonée ou perfluorée). Dissoutes dans l'eau, ces molécules vont avoir tendance à se rassembler à l'interface air-solution et à s'orienter de façon à ce que l'affinité de chaque groupement soit respectée. Mais au-delà d'une certaine concentration l'interface se trouvant saturée, elles vont s'associer au sein de la solution afin de former des agrégats (effet hydrophobe). Ces agrégats sont appelés micelles et sont obtenus à partir de la concentration micellaire critique (c.m.c). Leur structure est dictée par les différentes affinités des deux groupements : la partie hydrophobe se tourne vers l'intérieur afin de présenter le minimum de contact avec l'eau (figure I.1).

I.1.2 Détermination de la concentration micellaire critique

L'existence de ces micelles provoque des anomalies au niveau des propriétés de la solution. De ce fait, l'étude d'une propriété physico-chimique en fonction de la concentration en tensio-actif permet de déterminer la valeur de la concentration micellaire critique. Plusieurs techniques expérimentales peuvent être utilisées pour déterminer cette valeur. Selon la propriété étudiée, la valeur de la c.m.c est différente mais l'ordre de grandeur reste le même (figure I.2). Rappelons la définition de certaines propriétés tensio-actives énoncées sur la figure I.2 :

Le pouvoir moussant est le degré d'aptitude à former de la mousse.

La détergence est l'aptitude qu'ont les tensio-actifs à séparer les souillures huileuses ou solides de la surface à nettoyer par la création d'un film. Ces salissures sont ensuite maintenues en suspension pour éviter qu'elles ne se redéposent.

Le pouvoir mouillant est la tendance que possède un liquide à s'étaler sur une surface.

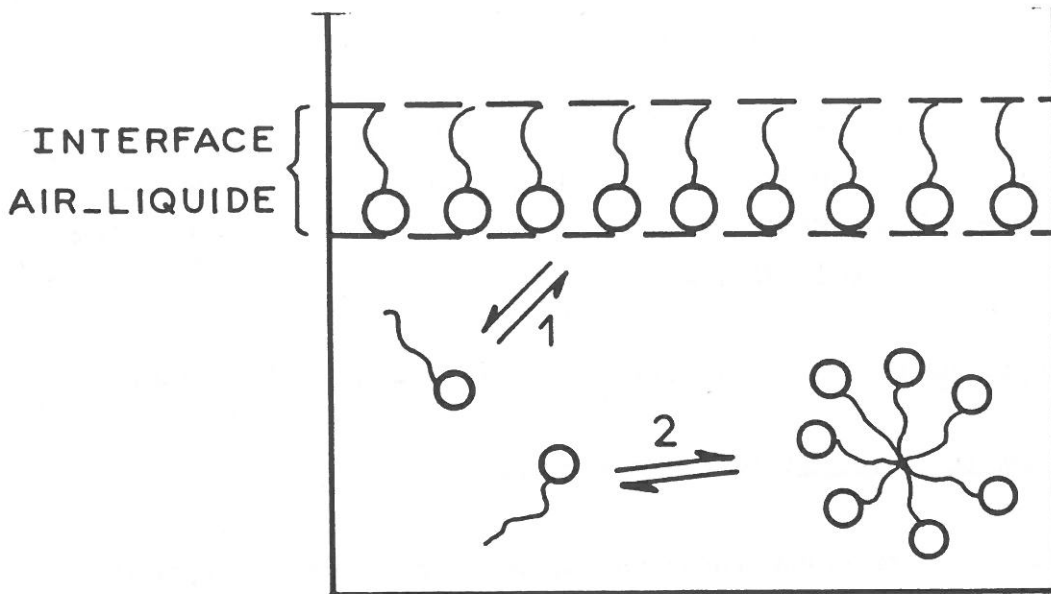


Figure I.1 : 1. adsorption de monomères à l'interface
2. formation de micelles

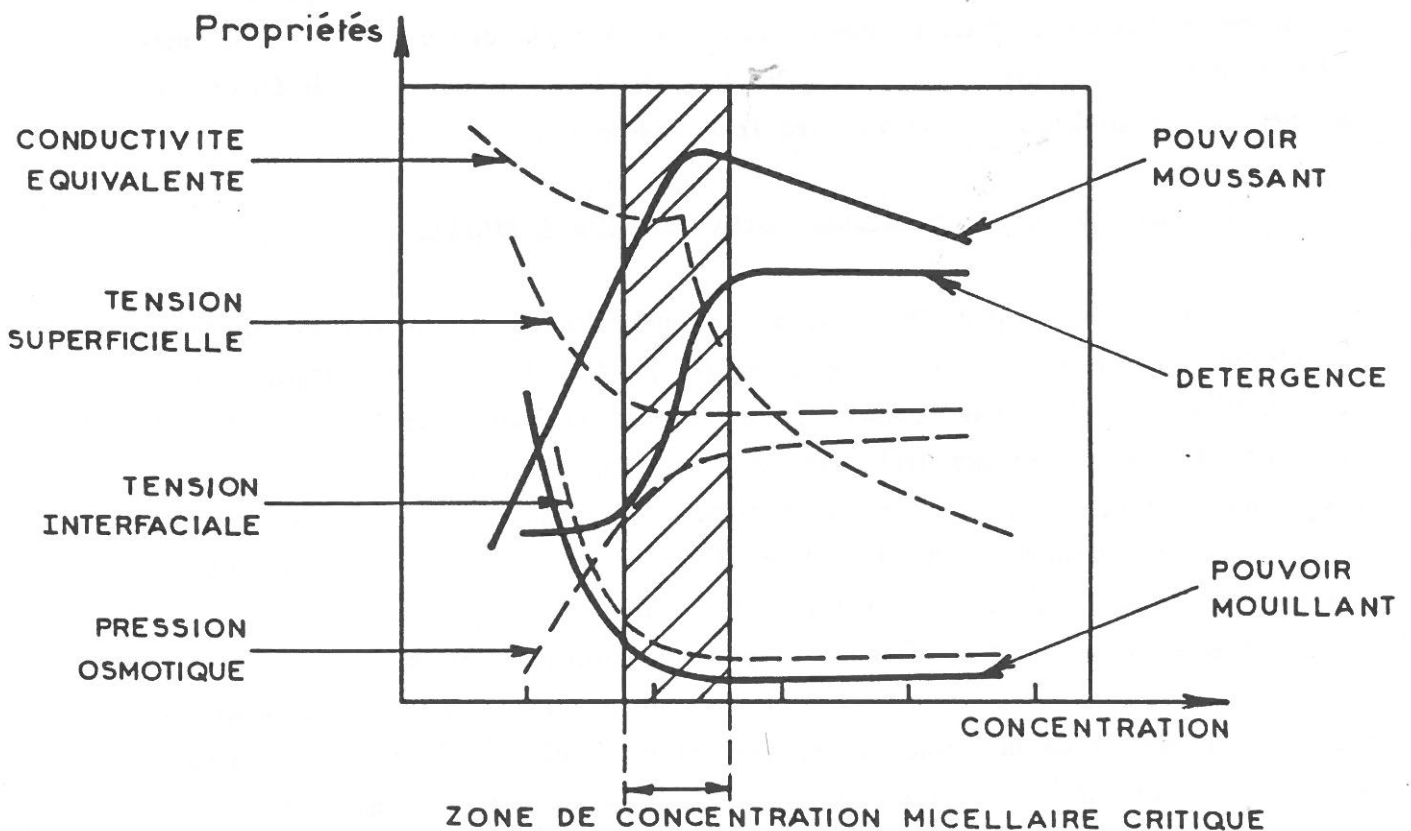


Figure I.2 : Représentation schématique des propriétés d'une solution de tensio-actifs en fonction de la concentration

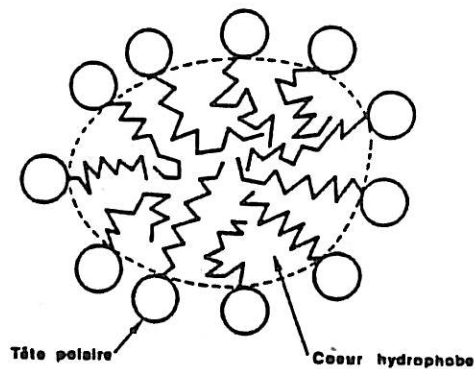
La tension superficielle est la force par unité de longueur nécessaire pour que la surface de séparation entre une phase liquide et une phase gazeuse soit à l'équilibre.

La tension interfaciale est la force par unité de longueur nécessaire pour que la surface de séparation entre deux liquides non miscibles soit à l'équilibre.

En choisissant une de ces propriétés, on peut suivre l'évolution de la c.m.c. en fonction de la structure moléculaire du tensio-actif et effectuer des comparaisons.

1.1.3 Forme des micelles

Leur dimension varie de quelques dizaines à quelques centaines d'Ångstrom [26]. Ce sont des structures dynamiques : le temps de séjour d'une molécule à l'intérieur d'une micelle est de l'ordre de 10^{-6} s [27]. Une représentation classique de la micelle qui n'est pas nécessairement sphérique, est la suivante [26] :



Pour minimiser raisonnablement la zone de contact eau-hydrocarbure, le nombre de molécules s'autoassociant est supérieur à un nombre minimum (quelques dizaines) qui dépend de la longueur de chaîne de l'hydrocarbure (chaîne hydrophobe). Ce nombre reste fini et relativement faible à cause d'une part des interactions répulsives entre les têtes polaires et d'autre part pour des raisons entropiques [26]. Pourtant, lorsque la concentration en tensio-actifs augmente, on observe plutôt une augmentation de la taille des agrégats que l'augmentation du nombre de micelles dans la solution [27].

I.2 Interface métal-électrolyte

I.2.1 Le modèle de la double couche électrochimique

La présence de porteurs de charges mobiles dans les deux phases d'un système électrode/électrolyte et l'existence d'une différence de potentiel électrique entre ces deux phases impliquent qu'une accumulation de charges s'établit de part et d'autre de l'interface. La charge accumulée d'un côté de l'interface est contrebalancée par celle accumulée de l'autre côté. Le premier modèle, celui de Helmholtz [28,34], représentait l'interface par une double couche électrisée assimilable à un condensateur à plaques parallèles. La capacité de ce dernier était indépendante du potentiel, ce qui était en contradiction avec la réalité.

Les caractéristiques structurales et électriques étant en fait beaucoup plus complexes, Gouy et Chapman ont alors avancé l'idée selon laquelle, même si la charge de l'électrode est confinée à sa surface, il n'en est pas nécessairement de même pour l'électrolyte. En effet, au voisinage immédiat du métal, les forces électrostatiques étant capables de dominer les effets de l'agitation thermique, les ions sont fortement concentrés dans cette région (couche de Helmholtz) [figure I.3]. Mais lorsqu'on s'éloigne du métal, l'agitation thermique devient dominante et provoque un effet de diffusion au sein de l'électrolyte. Il s'établit alors une autre couche de répartition des ions dont la concentration décroît en fonction de la distance au plan d'Helmholtz. Cette couche est appelée couche diffuse de Gouy-Chapman [28,34]. Ce modèle dans lequel les ions sont assimilés à des charges ponctuelles et les forces sont uniquement électrostatiques conduit à des valeurs de la charge de l'électrode souvent nettement plus grandes que celles données par l'expérience. Aussi des améliorations ont été proposées par Stern qui suppose en particulier que les ions ayant une taille finie, sont maintenus à une distance minimale du métal, distance supérieure ou égale au rayon ionique. Selon Stern la double couche peut être alors divisée en une double couche rigide (ou double couche de Helmholtz) comprise entre le métal et un plan dont la position dépend de la taille des différents ions, et en une double couche diffuse (ou double couche de Gouy-Chapman) s'étendant du plan d'Helmholtz jusqu'au sein de l'électrolyte.

Enfin, Grahame introduit pour traduire le comportement différent des ions, deux plans d'approche limite : le plan d'Helmholtz intérieur (PHI) et le plan d'Helmholtz extérieur (PHE). Grahame considère que les anions s'adsorbent spécifiquement et viennent au contact direct du métal [figure I.4]. Leur distance

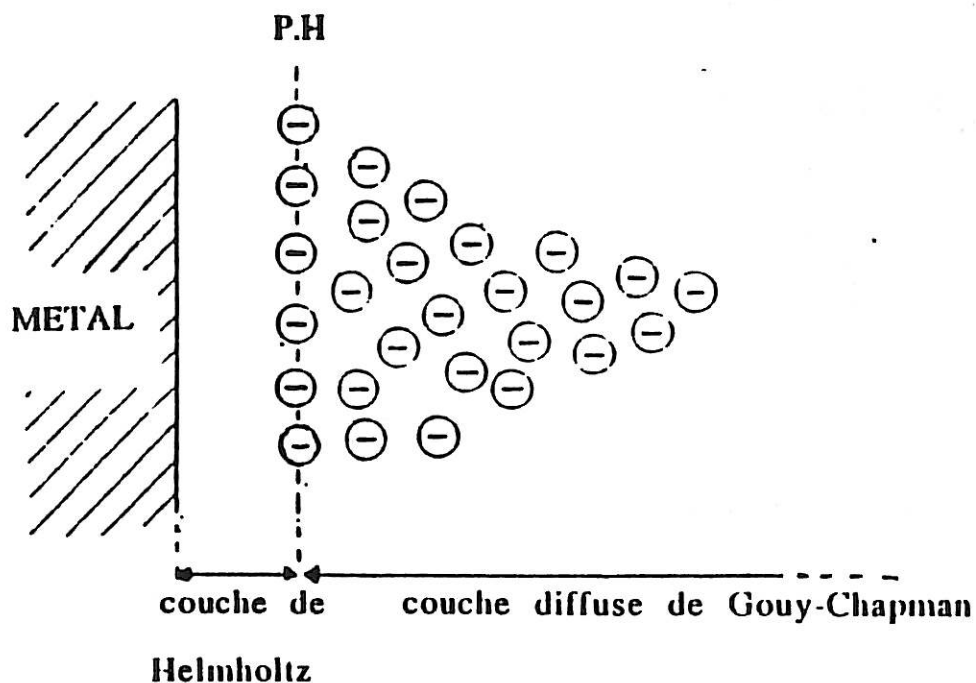


Figure I.3 : Modèle de la double couche électrochimique d'après Gouy-Chapman

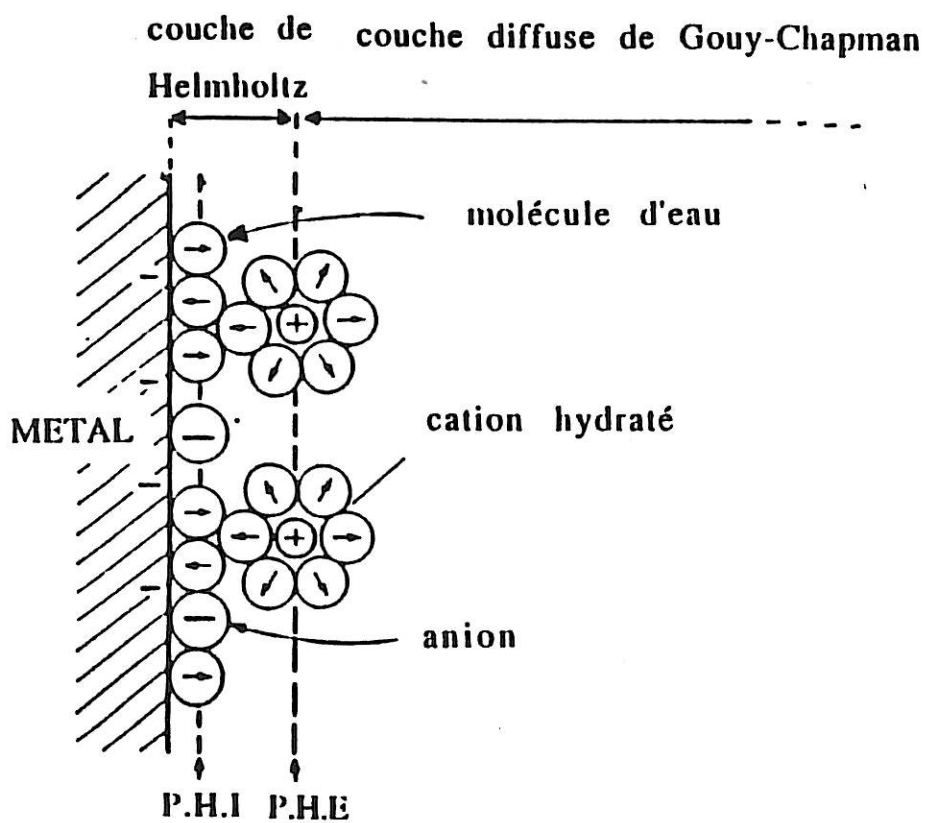


Figure I.4 : Modèle de la double couche électrochimique après les modifications de Stern et Grahame

minimale d'approche est alors égale au rayon ionique et définit le plan d'Helmholtz intérieur. Par contre, les cations ne sont pas adsorbés spécifiquement et sont maintenus à distance par leur coque de solvation et par la présence d'une couche de molécules de solvant. Leur distance minimale d'approche est alors définie par le plan externe de Helmholtz.

L'ensemble double couche de Helmholtz et double couche de Gouy-Chapman modifié par Stern puis par Grahame constitue la double couche électrochimique. Ce modèle de double couche peut être assimilé à deux condensateurs en série. Le premier représente la couche de Helmholtz et le second, la couche diffuse de Gouy-Chapman.

La capacité de ce système sera alors égale à :

$$\frac{1}{C_d} = \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_{GC}}$$

C_d : capacité totale de l'interface entre le métal et l'électrolyte.

C_H : capacité de la double couche de Helmholtz entre le métal et le plan externe de Helmholtz

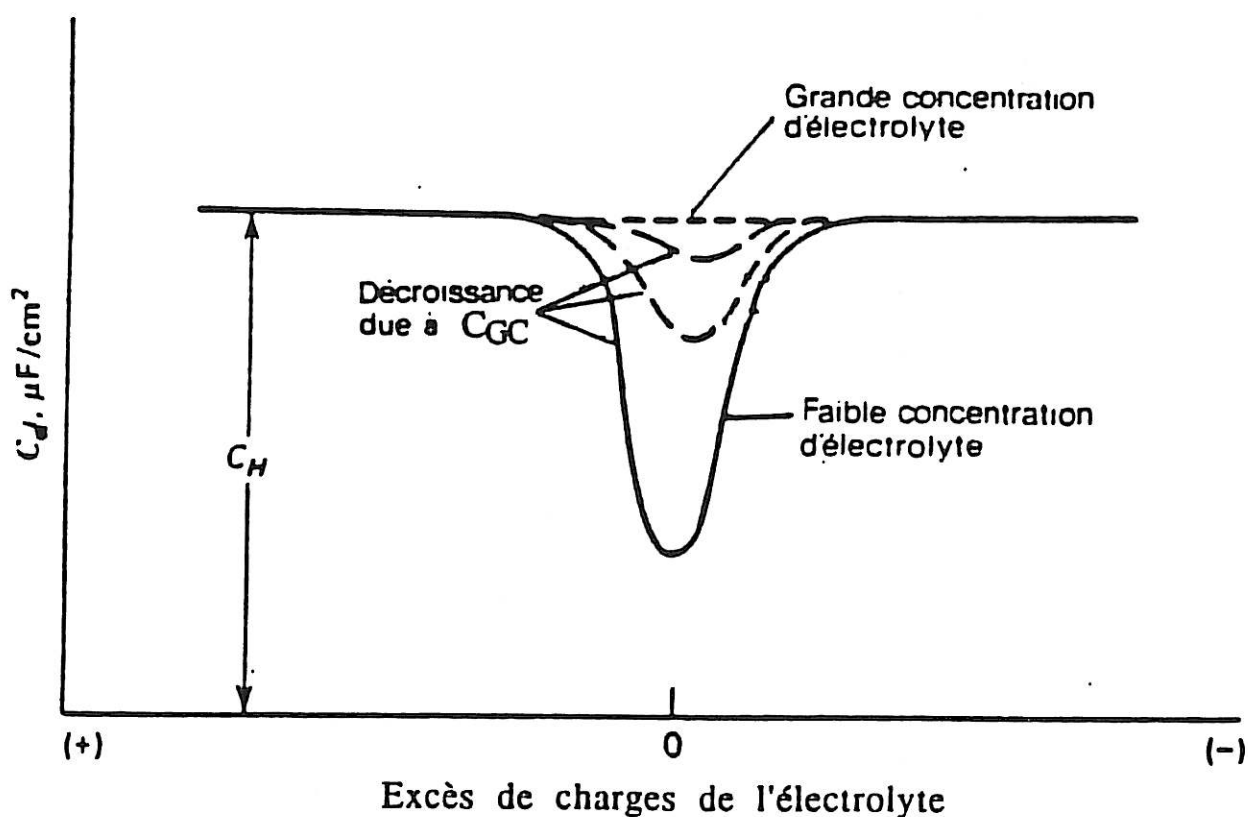
C_{GC} : capacité de la double couche de Gouy-Chapman entre le plan externe de Helmholtz et l'électrolyte.

Nous remarquons que la capacité de chaque condensateur reflète l'arrangement des ions en présence dans chaque couche. De plus la capacité de l'interface caractérise sa facilité à stocker une charge en réponse à une variation de potentiel. La capacité différentielle de double couche C_d est alors définie à chaque potentiel comme une faible variation de densité de charge provoquée par une faible variation de potentiel : $C_d = \left(\frac{dq}{dE}\right)$. Cette grandeur est souvent utilisée car elle est mesurable avec précision à l'aide de l'impédance.

I.2.2 Le potentiel de charge nulle (p.c.n)

Il existe, pour chaque métal et selon les électrolytes étudiés, un potentiel particulier appelé potentiel de charge nulle pour lequel les charges côté métal comme celles côté solution sont nulles. A ce potentiel, on observe, pour de faibles concentrations en électrolyte, un minimum de capacité. En effet, la capacité C_d est gouvernée par la plus petite valeur de capacité des condensateurs C_H et C_{GC} définis précédemment. Pour des concentrations d'électrolyte faibles près du potentiel de charge nulle, C_{GC} est faible par rapport à C_H et montre une variation en forme de V

prévue par la théorie de Gouy-Chapman, C_d est alors gouvernée par C_{GC} . Par contre aux concentrations élevées, C_{GC} devient si grand qu'il ne contribue plus à C_d . On observe alors uniquement la capacité C_H qui en première approximation ne dépend pas du potentiel. Ce comportement est représenté sur la figure suivante :



Au p.c.n on considère que le métal, étant en contact avec autant de charges positives (cations) que de charges négatives (anions), n'est pas chargé. Par contre pour des potentiels plus négatifs que le potentiel de charge nulle, le métal aura une charge q_m négative et l'excès de charge dans l'électrolyte sera formé de cations. Pour des potentiels plus positifs que le potentiel de charge nulle, le métal sera chargé positivement et l'excès de charge sera formé d'anions.

Par la mesure de capacité de double couche, des valeurs différentes du p.c.n pour l'or polycristallin ont été obtenues.

p.c.n V/ESS	électrolyte	remarques	référence
-0,535	Na ₂ SO ₄		29
-0,454	HClO ₄	ClO ₄ ⁻ est comparable à SO ₄ ²⁻	13
-0,464 ; -0,494	HClO ₄	Le p.c.n du polycristal est proche de celui de (110) et (410)	30
-0,405		L'inhomogénéité cristalline est prise en compte	31
-0,485	HClO ₄		32
-0,564	K ₂ SO ₄	Le p.c.n correspond à une valeur approchée. En effet le p.c.n coïncide avec la capacité minimale uniquement lorsque l'électrolyte est z-z valent. Si l'électrolyte est dissymétrique, le p.c.n se situera aux environs du minimum de capacité	33

Ces différentes valeurs nous permettent de situer le potentiel de charge nulle de l'or polycristallin aux environs de -0,5 V/ESS.

On remarque que la valeur du potentiel de charge nulle dépend de l'électrolyte étudié ainsi que de la méthode de mesure utilisée pour la déterminer. Nous avons donc restreint cette étude bibliographique à la détermination du p.c.n par la mesure de capacité dans le cas des électrolytes Na₂SO₄, K₂SO₄ et HClO₄, car ces cas sont comparables au nôtre.

En résumé, nous pouvons dire que l'interface métal-électrolyte, assimilable à deux condensateurs en série peut être caractérisée par la capacité différentielle de double couche C_d. Nous allons donc étudier au moyen de cette même capacité, le comportement de cette interface en présence de molécules organiques.

I.2.3 Adsorption de molécules organiques

Il faut considérer dans ce cas la présence de trois partenaires (métal, molécules organiques, électrolyte) et examiner les diverses interactions existant entre eux. En effet l'adsorption est déterminée par trois types d'interactions : électrode-adsorbat, électrode-solvant et adsorbat-solvant ; les deux premiers dépendent fortement de la densité de charges de la surface du métal.

1.2.3.1 *interactions régissant l'adsorption*

* interaction électrode-adsorbat

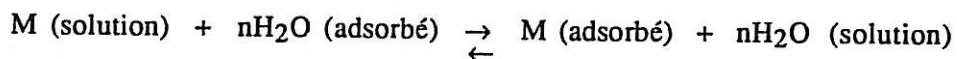
Elle peut être d'origine chimique (création d'une liaison métal-molécule) ou électrostatique (interaction métal-électron Π pour les composés aromatiques). Dans le cas de molécules dipolaires, celles-ci vont s'orienter dans le champs électrique et ce sont les interactions latérales adsorbat-adsorbat qui stabiliseront la structure.

* interaction adsorbat-solvant

Les molécules organiques sont généralement hydrophobes. Le solvant, principalement l'eau, a tendance à chasser ces molécules vers l'extérieur de la phase aussi bien à l'interface solution-air qu'à l'interface solution-métal. L'adsorbabilité de ces substances sera alors inversement proportionnelle à leur solubilité dans l'eau.

* interaction métal-solvant

On considère généralement l'adsorption des molécules organiques électriquement neutres, comme un remplacement des molécules d'eau présentes à la surface du métal, par les molécules organiques M selon :



où n est le nombre de molécules d'eau remplacé par une molécule organique.

L'adsorbat aura d'autant plus de facilité à chasser l'eau de l'interface que celle-ci sera moins liée au métal. C'est pourquoi on observe une adsorption maximale des molécules organiques au voisinage du potentiel de charge nulle, potentiel qui correspond à l'état de désorientation maximale de l'eau à l'interface selon Bockris [34]. De plus cette interaction métal-molécule d'eau sera d'autant plus faible que le métal aura une tendance hydrophobe [35].

Ces interactions conditionnent la quantité de molécules susceptibles d'être adsorbées à la surface de l'électrode et pouvant éventuellement bloquer les réactions se déroulant à l'interface. La connaissance de l'isotherme d'adsorption correspondante est alors indispensable pour étudier l'effet de l'adsorbat sur la cinétique d'une réaction électrochimique se déroulant à l'électrode.

1.2.3.2 isothermes d'adsorption

L'isotherme d'adsorption de l'espèce j est la relation entre sa concentration superficielle Γ_j et son activité $a^{\infty j}$ au sein de l'électrolyte. Pour des concentrations faibles on peut assimiler l'activité $a^{\infty j}$ à la concentration $C^{\infty j}$.

Nous avons la réaction d'adsorption suivante



Pour une charge donnée de l'électrode, il existe à l'équilibre une relation entre les activités des quatre espèces.

$$\frac{(a^{\text{ads}}_M) (a^{\infty}_{H_2O})^n}{(a^{\infty}_M) (a^{\text{ads}}_{H_2O})^n} = e^{-\frac{\Delta G^0}{RT}} \quad (1)$$

où ΔG^0 est l'enthalpie libre standard de la réaction d'adsorption pour un état électrique donné de l'interface. $\Delta G^0 = \Delta G^0_M - n \Delta G^0_{H_2O}$. L'activité de l'eau en solution, $a^{\infty}_{H_2O}$, étant voisine de l'unité nous avons :

$$\frac{a^{\text{ads}}_M}{(a^{\text{ads}}_{H_2O})^n} = a^{\infty}_M e^{-\frac{\Delta G^0}{RT}} \quad (2)$$

L'adsorption de l'espèce M occupe la place de n molécules d'eau. Si N est le nombre maximal de molécules d'eau par unité de surface et Γ_{Max} le nombre maximal d'espèces M , on a donc :

$$\Gamma_{\text{Max}} = \frac{N}{n} \quad (3)$$

On définit le taux de recouvrement θ de M par :

$$\theta = \frac{\Gamma_M}{\Gamma_{\text{Max}}} = \frac{n\Gamma_M}{N} \quad (4)$$

Γ_M étant le nombre d'espèce M adsorbées. Le reste de la surface non recouverte par les molécules M est recouverte par les molécules d'eau.

$$\text{Soit } 1-\theta = \frac{\Gamma_{\text{H}_2\text{O}}}{N} \quad (5)$$

$\Gamma_{\text{H}_2\text{O}}$ étant le nombre de molécules d'eau en présence. Si l'on admet que l'on peut confondre les activités et les concentrations, la relation (2) devient :

$$\frac{\theta}{(1-\theta)^n} = n N^{n-1} a^{\infty}_M e^{-\frac{\Delta G^0}{RT}} \quad (6)$$

si l'on pose $\beta = n N^{n-1} e^{-\Delta G/RT}$ le coefficient d'adsorption, nous avons

$$\frac{\theta}{(1-\theta)^n} = \beta a^{\infty}_M \quad (7)$$

$$\frac{\theta}{1-\theta} = \beta a^{\infty}_M \quad \text{si } n = 1 \quad (8)$$

on retrouve l'isotherme de Langmuir qui signifie que chaque espèce M occupe la place d'une seule molécule d'eau (figure 1.5).

$$\theta = \beta a^{\infty}_M \quad \text{pour } \theta \ll 1, \quad (9)$$

correspond à l'isotherme d'Henry.

Lorsque les activités et les concentrations ne peuvent plus être confondues, elles sont reliées entre elles par une fonction de θ qui traduit les interactions entre l'adsorbat et les espèces environnantes. Si l'on considère les seules interactions latérales molécule-molécule, cette fonction est une exponentielle [36] et l'on a :

$$\frac{\theta}{(1-\theta)^n} e^{-2a\theta} = \beta a^{\infty}_M \quad (10)$$

qui représente l'isotherme très générale de Flory-Huggins.

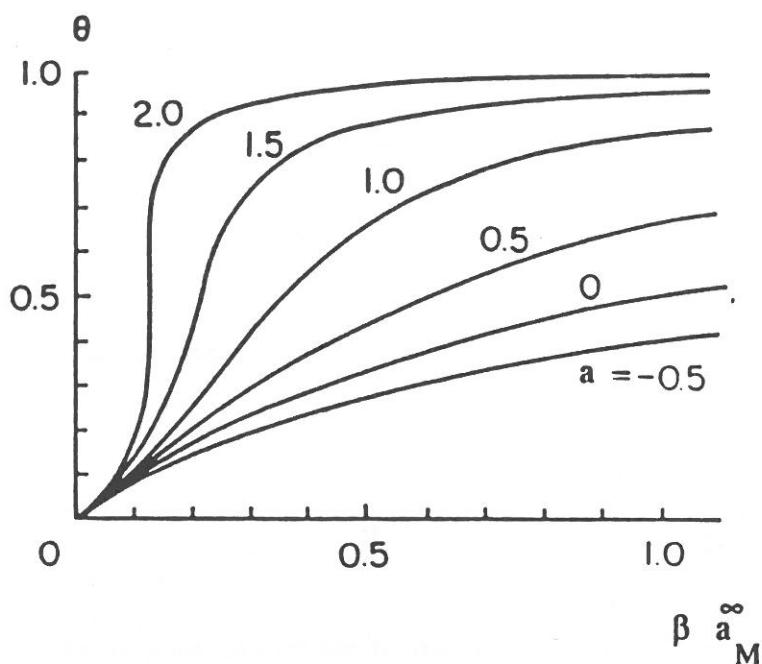


Figure 1.5 : Isothermes d'adsorption déduites de l'équation de Frumkin pour différentes valeurs du coefficient a .

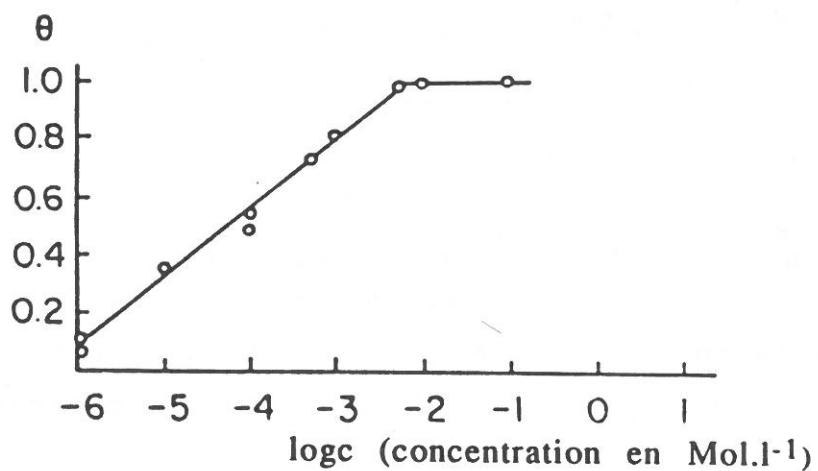


Figure 1.6 : Isotherme d'adsorption déduite de l'équation de Temkin.

Trois cas peuvent alors se présenter :

- $a < 0$: les interactions sont du type répulsif
- $a > 0$: les interactions sont du type attractif
- $a = 0$: les forces attractives et répulsives se compensent mutuellement

Quand $n = 1$ on retrouve l'isotherme de Frumkin d'équation :

$$\frac{\theta}{1-\theta} e^{-2a\theta} = \beta a^{\infty} M$$

représentée sur la figure I.5 pour différentes valeurs du coefficient a .

Pour $a = 0$, l'isotherme est du type Langmuir et représente l'adsorption de molécules indépendantes.

D'autres isothermes, telle l'isotherme de Temkin prennent en compte des paramètres qui caractérisent la dispersion de l'énergie d'adsorption dans le cas d'une surface hétérogène. L'isotherme représentée sur la figure I.6 est de la forme $\log \beta a^{\infty} M = g\theta$, g étant le facteur d'inhomogénéité.

Les tensio-actifs, par la présence de leur tête hydrophile et de leur queue hydrophobe risquent d'avoir des modalités d'adsorption plus complexes. Nous allons donc effectuer une mise au point bibliographique sur leur comportement aux interfaces liquide-solide.

1.2.3.3 comportement des molécules amphiphiles aux interfaces liquide-solide

Dans un premier temps, notre étude portera sur les interfaces liquide-solide, dans lesquelles le solide n'est pas polarisé et est constitué de divers oxydes minéraux chargés (alumine, silice, fluorure de calcium). Dans ce cas, les tensio-actifs ioniques ne s'adsorbent sur la surface que lorsqu'elle possède une charge opposée à la leur. Déduites d'une même isotherme typique obtenue expérimentalement (figure I.7) plusieurs théories décrivant le mécanisme d'adsorption de ces tensio-actifs ioniques sont proposées. Cette isotherme est divisée en quatre régions. La première est une droite obéissant à la loi d'Henry [37]. La région II est caractérisée par une augmentation rapide du taux de recouvrement. Dans la région III, le taux de recouvrement augmente toujours mais la pente est moins forte que dans la région II. La région IV est un plateau où la saturation est probablement atteinte. Ce plateau est obtenu, selon les auteurs, à la concentration micellaire critique [37-39] ou avant la concentration micellaire critique [40].

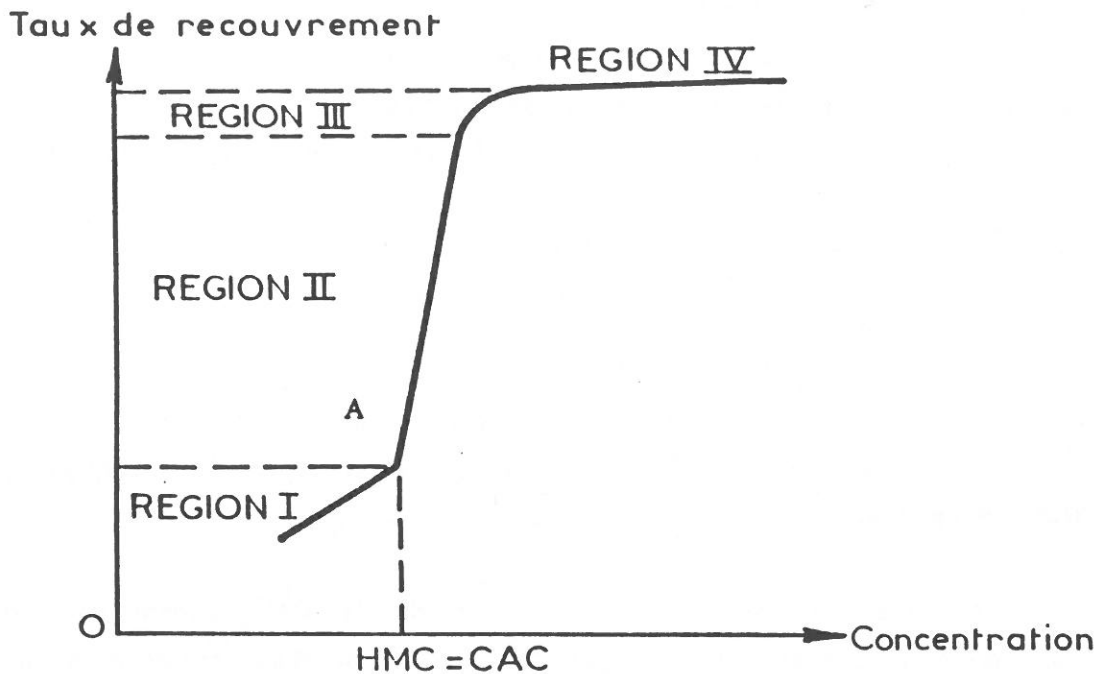


Figure I.7 : Isotherme d'adsorption typique des tensio-actifs ioniques sur des oxydes minéraux chargés

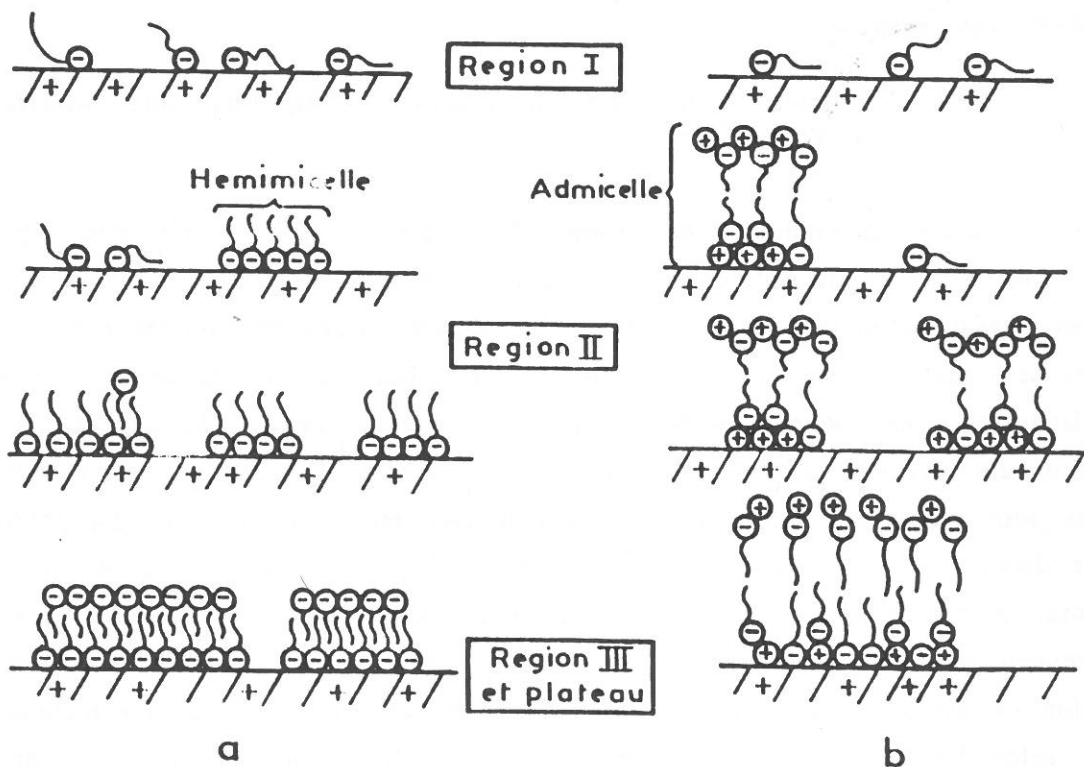


Figure I.8 : Adsorption de tensio-actifs anioniques sur une surface chargée positivement
 a : structure hémimicellaire ; b : structure admicellaire

Dans chaque région, il existe une organisation particulière des molécules [figure I.8a]. A faible concentration (région 1), gouvernés par l'attraction électrostatique, les tensio-actifs s'adsorbent individuellement sous forme de monomères par leur tête hydrophile [37,39,41-44]. A partir de la concentration correspondant au point A, appelée concentration hémimicellaire critique (H.M.C), les queues hydrophobes se redressent pour s'associer et former ainsi par interactions latérales, des agrégats à tendance hydrophobe appelés hémimicelles.

Dans la région II, le mécanisme, entropiquement favorable, gouvernant la formation de ces agrégats est le même que celui qui gouverne la formation des micelles. Les queues hydrophobes s'associent afin de diminuer le plus possible leur contact avec le solvant aqueux. Le nombre d'hémimicelles augmente régulièrement dans la région II en fonction de la concentration. Puis à plus forte concentration, on observe l'apparition d'une bicouche dans la région III et sur le plateau [37-43,45]. En effet, quand la charge de la surface est neutralisée par l'apport d'ions (tête hydrophile), la situation énergétique favorise plutôt la formation d'une bicouche que la formation de nouvelles hémimicelles directement liées à la surface [39]. De plus, la position des queues hydrophobes face à la solution dans les hémimicelles et les répulsions électrostatiques existant entre les têtes hydrophiles [37-43,45] favorisent la bicouche à tendance hydrophile.

On notera que la figure I.9 représente une isotherme mettant en évidence la formation d'une monocouche complète d'hémimicelles avant le début de la formation de la bicouche [40].

Certains auteurs [46] apportent une précision quant à la position des molécules adsorbées à faible concentration. D'après leurs travaux, la force gouvernant l'adsorption des tensio-actifs aux faibles taux de recouvrement est due aux interactions hydrophobes chaîne-surface. Ceci impliquerait une adsorption des monomères à plat c'est-à-dire parallèle à la surface. Cette hypothèse déjà proposée pour une surface hydrophobe [47] est aussi valable pour une surface hydrophile. En effet, il existe toujours quelques pourcents de surface hydrophobe sur la surface dite hydrophile qui permet l'adsorption à plat des molécules à faibles concentrations. A plus fortes concentrations, les queues hydrophobes se redresseraient et formeraient des hémimicelles.

La description du mécanisme précédent et de l'isotherme qui lui correspond [figure I.7] est valable si l'on considère que la surface du solide est homogène du point de vue énergétique. En effet, si l'on considère que la surface est

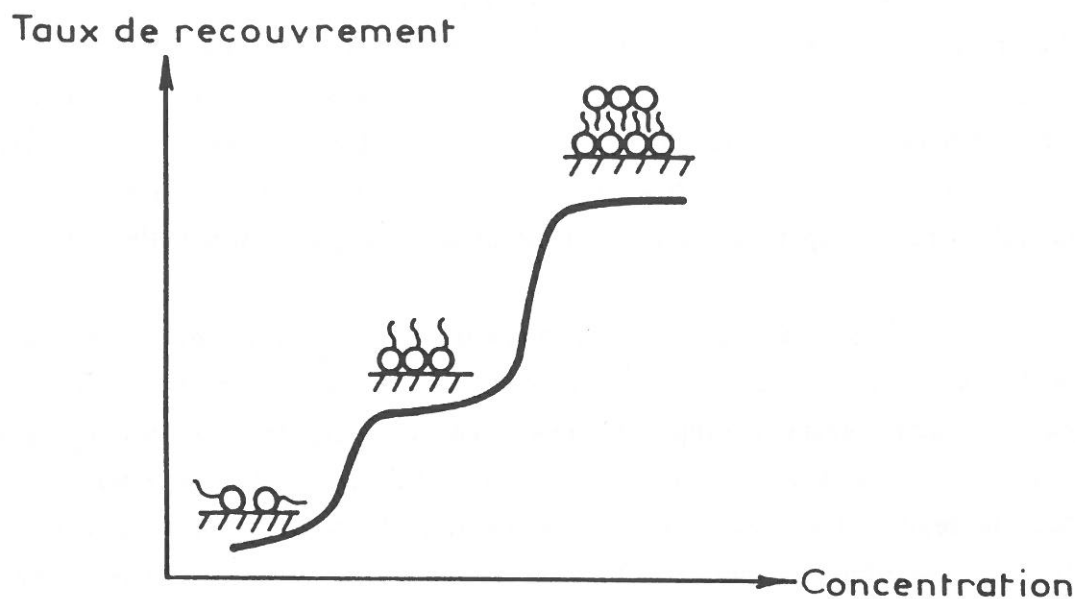


Figure I.9 : Allure de l'isotherme d'adsorption du chlorure de dodecylammonium sur le quartz d'après 40.

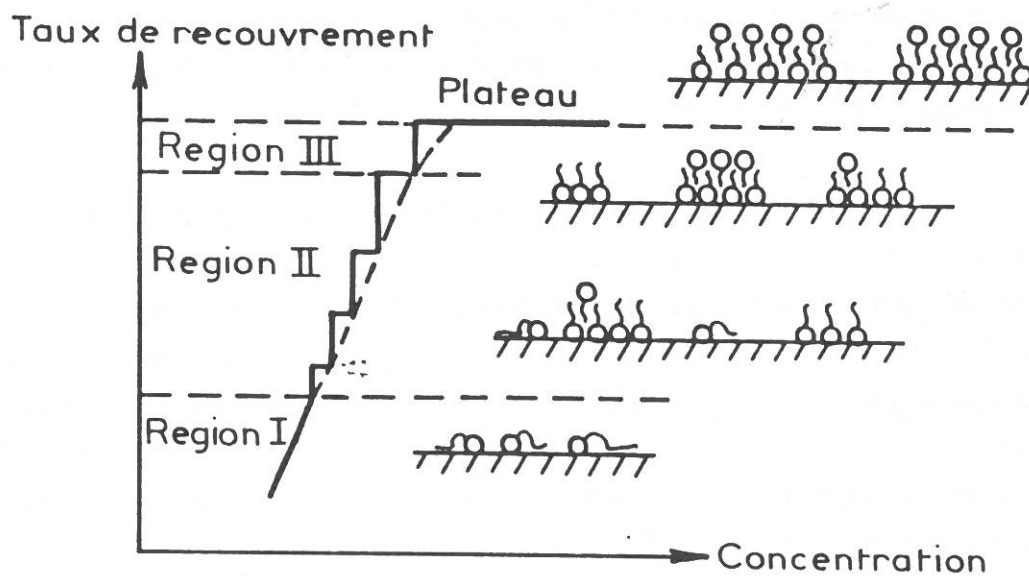


Figure I.10 : Allure de l'isotherme d'adsorption dans le cas d'une surface hétérogène en présence d'hémimicelles d'après 37.

hétérogène et est constituée de plaques de densités de charges différentes, l'isotherme présenterait une série de marches dans la région II [figure I.10] [37]. Les molécules se redresseraient sur les plaques les plus énergétiques au début de la région II tandis que sur les plaques les moins énergétiques, la transition se ferait dans la région III. Il y aurait alors coexistence dans la région II des trois formes d'adsorption monomère, monocouche (hémimicelles) et bicouche, la formation de la bicouche s'effectuant dans la région II sur les plaques de grande énergie.

Harwell [48] propose un autre mécanisme dépendant lui aussi de l'hétérogénéité de la surface. Il considère que les agrégats formés à l'interface liquide - solide se créent localement et directement sous forme de bicouches hydrophiles appelées admicelles, la monocouche (ou hémimicelles) hydrophobe n'étant quant à elle pas formée. De plus, la surface étant constituée de nombreuses plaques, l'agrégation des molécules produisant une bicouche (admicelles) a lieu sur chaque plaque à la concentration admicellaire critique (C.A.C), spécifique de chaque plaque, de manière indépendante.

Si la surface est globalement homogène, c'est-à-dire si toutes les plaques ont la même densité de charges, l'allure de l'isotherme sera comparable à celle décrite figure I.7. Le mécanisme d'adsorption est représenté figure I.8b. Aux faibles concentrations (région I), l'adsorption se fait progressivement en fonction de la concentration : les molécules s'adsorbent sous forme de monomères individuels. A plus fortes concentrations, il apparaît une rupture sur l'isotherme (transition région I à région II) correspondant à la concentration admicellaire critique (C.A.C). A partir de cette concentration, il apparaît des admicelles sur la surface. On observe alors une transition brutale conduisant jusqu'au plateau de l'isotherme représentant la saturation de la surface (régions II et III). Par contre, si la surface est hétérogène, l'isotherme aura l'allure de celle décrite figure I.10 : chaque marche représentera la saturation, sous forme de bicouches, d'une plaque. Dans ce modèle, les queues hydrophobes ne s'interpénètrent pas car la répulsion électrostatique existant entre les deux têtes hydrophiles est plus importante que les forces hydrophobes, impliquant l'interpénétration des chaînes hydrophobes [49].

Dans un deuxième temps, Harwell [49] étudie le passage de la structure hémimicellaire à la structure admicellaire en examinant l'importance relative des forces hydrophobes comparée aux interactions électrostatiques. Il en conclut que, bien que les forces hydrophobes soient importantes dans la formation d'agrégats, ce sont les interactions électrostatiques qui gouvernent le passage d'hémimicelles aux admicelles. En effet, en présence de liaison forte ion-contre-ion et d'une surface à

forte densité de charges, la formation d'admicelles sera favorisée. Par contre, une liaison ion-contre-ion faible et une surface à faible densité de charges favoriseront les hémimicelles. La possibilité de former ces deux structures, suggère qu'en présence d'une surface hétérogène, des hémimicelles se forment aux endroits peu chargés et des admicelles aux endroits fortement chargés. A une concentration donnée en tensio-actif, le système correspondrait globalement à une couche intermédiaire entre la monocouche et la bicouche [49].

Pour les tensio-actifs ioniques, à des concentrations inférieures à la concentration micellaire critique (c.m.c), il existe donc deux mécanismes d'adsorption différents qui peuvent interpréter une même isotherme [figures I.7-I.8]. Aux très faibles concentrations, les molécules ont la possibilité de s'adsorber à plat [46]. Aux plus fortes concentrations, le premier mécanisme [figure I.8a] décrit une adsorption en deux étapes : formation d'hémimicelles par interactions entre les queues hydrophobes des monomères adsorbés suivie de l'adsorption d'une deuxième couche afin de former une bicouche hydrophile. Le deuxième mécanisme [figure I.8b], décrit quant à lui, l'adsorption des molécules directement sous forme de bicouches (admicelles) à partir de la concentration admicellaire critique (C.A.C). Dans ce cas la liaison ion-contre-ion est forte.

L'existence de micelles provoquant des anomalies au niveau des propriétés de la solution, il est possible que les mécanismes d'adsorption se déroulant au-dessus de la concentration micellaire critique soient différents. Dans les schémas qui vont suivre, le mécanisme d'adsorption considéré est le mécanisme en deux étapes passant par l'intermédiaire des hémimicelles.

Pour expliquer l'adsorption des tensio-actifs ioniques sur des surfaces chargées non polarisées, pour des concentrations au-dessus de la c.m.c, Dobias [50,51] postule que les monomères et les micelles s'adsorbent simultanément avec des cinétiques différentes. Lorsque les micelles s'approchent de la surface, elles éclatent, s'adsorbant ainsi sous forme de monomères.

Si l'on considère C_0 , la concentration en tensio-actif en solution avant adsorption et C_{eq} , la concentration en tensio-actif en solution après adsorption, deux cas sont alors possibles :

$$C_0 \geq \text{c.m.c} \text{ et } C_{eq} < \text{c.m.c}$$

$$C_0 \gg \text{c.m.c} \text{ et } C_{eq} > \text{c.m.c}$$

1er cas : $C_0 \geq c.m.c$ et $C_{eq} > c.m.c$ [figure I.11].

En solution ($C_0 \geq c.m.c$), il existe un équilibre (1) monomère-micelle. Lors de l'adsorption de monomères, cet équilibre est perturbé et conduit nécessairement à une désintégration partielle ou complète des micelles en agrégats plus petits ou en monomères. De plus, le processus d'adsorption des micelles perturbe aussi l'équilibre (1) monomère-micelle. Une fois l'adsorption effectuée (étape 2), un nouvel équilibre entre monomères se forme et une deuxième adsorption peut éventuellement se former (étape 3).

Quand C_0 augmente, C_{eq} augmente et de nouvelles micelles apparaissent, formant ainsi un nouvel équilibre micelle-monomère.

Quand C_{eq} atteint la valeur de la c.m.c, un taux de recouvrement maximal est atteint.

2ème cas : $C_0 \gg c.m.c$ et $C_{eq} > c.m.c$ [figure I.12].

L'établissement permanent d'un équilibre (1) monomère-micelle peut amener une décroissance de la quantité adsorbée. Ceci peut être expliqué par la théorie d'association post-micellaire [52,53] qui décrit une augmentation du nombre d'association des micelles lorsque la concentration en tensio-actifs augmente. Après adsorption (étape 2), un nouvel équilibre monomère-micelle (3) se forme entraînant alors une désorption partielle des molécules.

Par contre, d'autres auteurs estiment [37] que les micelles ne s'adsorbent pas, induisant un taux de recouvrement indépendant de la concentration au-dessus de la c.m.c.

Ces divers mécanismes pré et post-micellaire relatifs à l'adsorption des tensio-actifs ioniques peuvent être appliqués à l'adsorption de tensio-actifs non ioniques (60). Cependant dans ce cas, selon les auteurs, le caractère hydrophile [44,54-59] de la surface joue un rôle important, les interactions électrostatiques ion-surface n'existant plus.

Dans le cas d'une surface hydrophile, à faible concentration, le tensio-actif s'adsorbe, en monomère par sa tête hydrophile, préférentiellement à plat [54]. Les chaînes hydrophobes se redressent alors et s'associent afin de réduire les points de contact avec le solvant aqueux. A plus forte concentration, la formation d'une

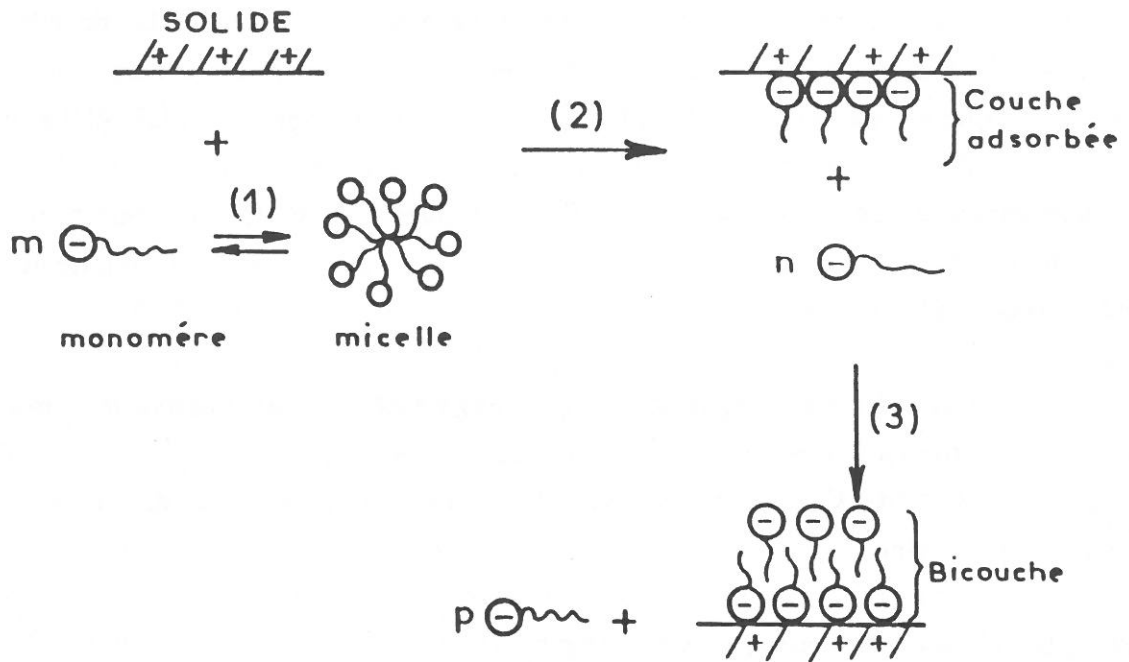


Figure I.11 : Adsorption de tensio-actifs anioniques sur une surface chargée positivement
 $C_0 \geq \text{c.m.c}$ $C_{eq} < \text{c.m.c}$ (d'après 50).

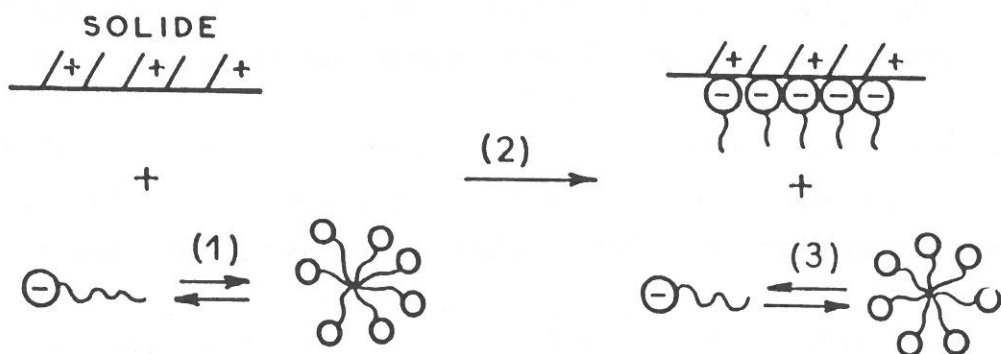


Figure I.12 : Adsorption de tensio-actifs anioniques sur une surface chargée positivement
 $C_0 \geq \text{c.m.c}$ $C_{eq} > \text{c.m.c}$ (d'après 50).

bicouche est envisagée [54-57]. Le plateau reflétant la saturation de la surface est atteint à la concentration micellaire critique [54].

Par contre, dans le cas d'une surface hydrophobe, seule la monocouche est envisageable. Aux faibles concentrations, les monomères s'adsorbent par leur queue hydrophobe, préférentiellement à plat [59]. Aux plus fortes concentrations les molécules se redressent : les queues hydrophobes sont alors localisées à la surface et les têtes hydrophiles sont face à la solution. Le plateau de la saturation est atteint avant la concentration micellaire critique [54,58,59].

Selon Clunie et Ingram [60], la polarité de la surface joue un rôle plus important que son hydrophilie [figure I.13]. On observe alors trois formes d'adsorption. Comme précédemment, à faible concentration, les molécules sont adsorbées à plat [figure I.13], mais à plus forte concentration [figure I.13.III], les molécules commencent à s'orienter selon la polarité de la surface. Dans le cas d'une surface non polaire on envisage plutôt une adsorption par la queue hydrophobe (cas IIIA-IVA). Par contre dans le cas d'une surface polaire, l'adsorption se fait par la tête hydrophile et une bicouche peut se former (cas IIIC-VC). Si aucune attraction préférentielle n'existe, le cas intermédiaire (cas IIIB) est envisagé et la formation de multicouches est possible. On note que le cas III.C-V.C peut aussi être obtenu pour une surface à tendance hydrophobe [60].

De tous ces travaux concernant l'interface métal non polarisé-solution, nous pouvons retenir les points suivants :

- la possibilité à faible concentration d'adsorption à plat.
- une fixation perpendiculaire à la surface aux plus fortes concentrations avec formation d'hémimicelles ou d'admicelles.
- l'existence d'un plateau correspondant généralement à la formation d'une bicouche, sauf dans le cas de l'adsorption de tensio-actifs non ioniques, sur une surface non polaire.
- à des concentrations supérieures à la c.m.c, une possibilité de désorption partielle des molécules, attribuée à une réorganisation du système par association post-micellaire.

Lorsque le métal est polarisé, les études sur l'adsorption basées principalement sur la variation de la capacité de double couche, portent surtout sur des molécules organiques neutres. Un abaissement de la capacité est alors observé

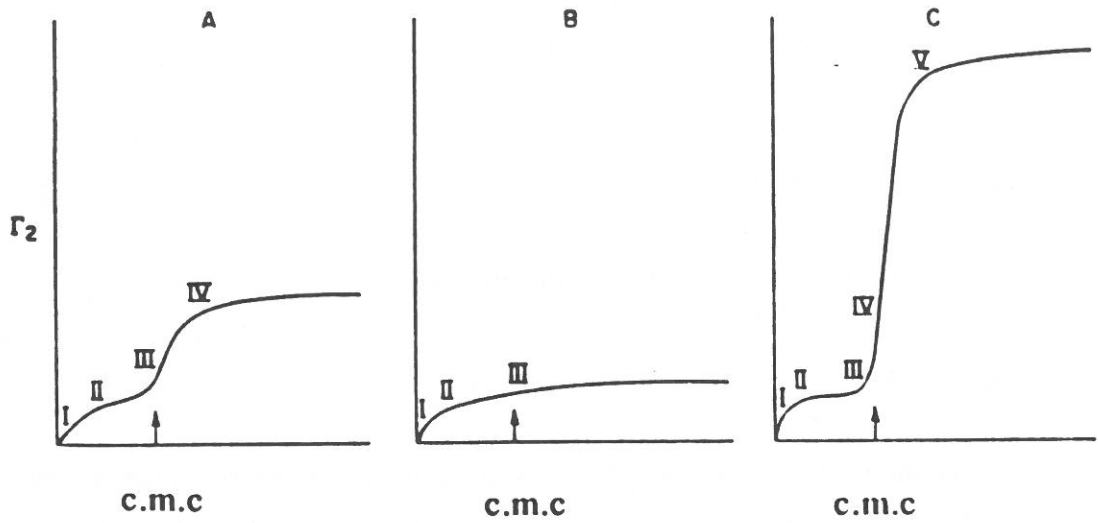


Figure 1.13a : Isothermes d'adsorption de tensio-actifs non ioniques selon la polarité de la surface.

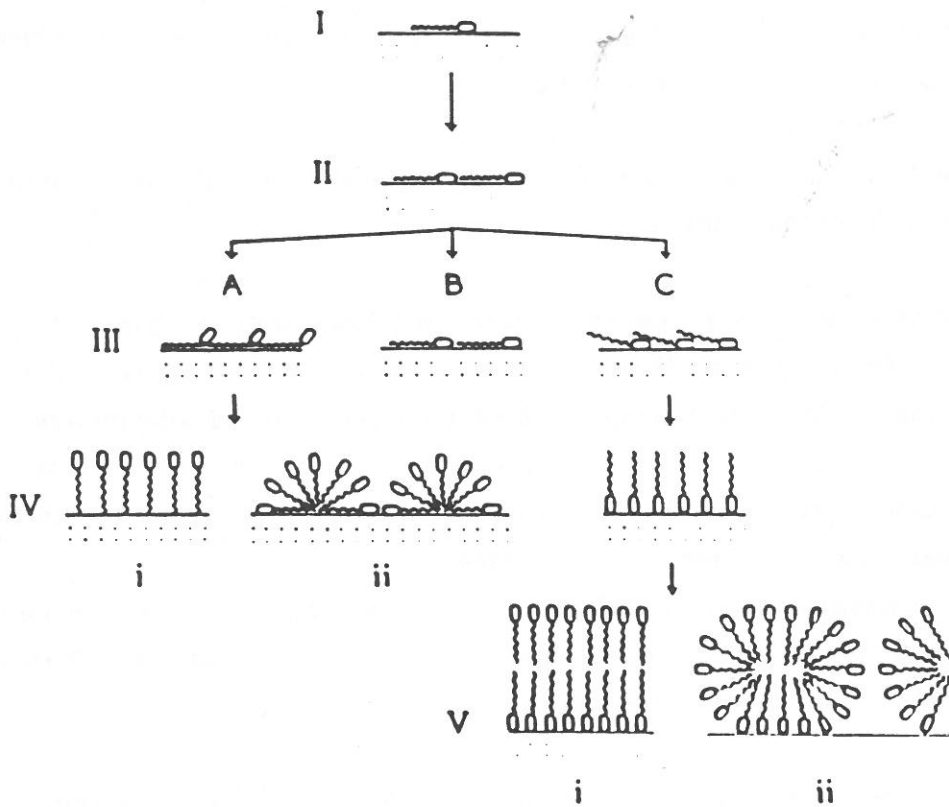


Figure 1.13b : Mécanismes d'adsorption de tensio-actifs non ioniques selon la polarité de la surface.

dans les domaines d'adsorption des molécules. Bien que ces études concernent rarement des tensio-actifs tels que nous les avons définis, certaines conclusions tirées de ces travaux peuvent être précieuses pour interpréter le comportement des molécules amphiphiles à l'interface métal-électrolyte. Parmi les phénomènes évoqués dans le cas de non polarisation [chapitre I.2.2], certains se retrouvent.

En effet, on note que :

- * Certaines molécules (pyridine [21], glucose [9]) se réorientent à potentiel constant en fonction de la concentration : la pyridine passe de la position à plat à la position verticale, tandis que le glucose s'aplatit lorsque la concentration augmente. Dans ce cas, la bicouche n'est pas observée.
- * La molécule s'oriente selon l'hydrophilie de la surface métallique :
 - le viologène [61] s'adsorbe perpendiculairement à l'or avec sa partie hydrophobe contre le métal et à plat sur le platine avec sa partie hydrophobe orientée vers la solution aqueuse.
 - la pyrazine [6] s'adsorbe à plat sur le mercure et verticalement sur l'or.

D'autres phénomènes liés aux potentiels apparaissent. En effet, selon la charge de l'électrode, les molécules organiques s'orientent différemment.

- La pyridine [21,5] s'adsorbe par le doublet libre de l'azote lorsque la charge de l'électrode d'or est positive (orientation verticale) et par les électrons π du noyau aromatique lorsque la charge du métal est négative (orientation horizontale).

- Le 4,4' bipyridil adsorbé sur l'or [62] a une orientation opposée à celle de la pyridine : il est à plat quand la charge est positive et perpendiculaire à la surface lorsque la charge est négative.

La remontée de capacité observée dans la courbe capacité de double couche-potential au potentiel de charge nulle représente le passage entre les deux formes. Ceci est en contradiction avec la théorie de Bockris [34] énonçant une adsorption maximale au p.c.n.

Ces molécules, en conservant la même orientation peuvent aussi, selon la charge de l'électrode s'adsorber sur des sites différents. C'est le cas du bromure de poly N-éthyl 4-vinyl pyridinium [63] qui s'adsorbe directement sur le mercure quand la charge est négative ; quand la charge est positive, l'anion de l'électrolyte s'adsorbant spécifiquement, l'ion pyridinium s'adsorbe sur les anions. Dans les deux

cas, l'adsorption se fait par l'azote, la partie hydrocarbonée se trouvant au contact de la solution électrolytique.

De plus, d'après Schuhmann et al [64,65] l'orientation de la molécule dépend aussi des longueurs des chaînes hydrophobes et hydrophiles. En étudiant l'adsorption de chaînes polyéthoxylées sur le mercure, ces auteurs ont remarqué que l'adsorption se fait préférentiellement à plat lorsque la chaîne hydrophile ou la chaîne hydrophobe est courte. Une augmentation de l'une ou de l'autre provoque un déplacement vers l'adsorption perpendiculaire, la chaîne hydrophobe se trouvant au contact du métal.

Après cette mise au point bibliographique, décrivant les modalités d'adsorption diverses des tensio-actifs, rencontrées dans les cas de solides polarisés ou non, nous allons maintenant étudier le comportement des FORAFAC, tensio-actifs perfluorés, à l'interface or-électrolyte.

CHAPITRE II

METHODES ET CONDITIONS EXPERIMENTALES

II.1 Méthodes expérimentales

II.1.1. Voltammétrie cyclique

II.1.1.1 *principe*

L'objectif principal de la voltammétrie est d'obtenir, pour une contrainte imposée par une variation progressive du potentiel E , une réponse en courant I du système étudié. La courbe alors obtenue s'appelle un voltammogramme ou voltampérogramme et elle renseigne par son analyse, sur les processus qui déterminent sa forme. En effet, les pics de courant observés sur ces courbes courant-tension traduisent la cinétique d'une réaction électrochimique dont la vitesse dépend essentiellement de la concentration en espèces électroactives en solution. Cette méthode permet donc de tirer des conclusions sur la réversibilité des réactions mises en oeuvre et sur leurs rapidités.

Dans l'étude du dégagement d'hydrogène, cette technique nous a permis de tracer des courbes de polarisation (I,E) quasi-stationnaires en employant une vitesse de balayage suffisamment faible pour permettre un établissement permanent du régime stationnaire malgré le changement continu des conditions à l'électrode. Dans ce cas, les balayages aller et retour coïncident. Par contre, lors de l'étude de l'oxydoréduction de l'or, le balayage retour ne coïncide pas avec le balayage aller. En effet, lors du balayage aller, une réaction électrochimique s'est produite et a modifié la composition superficielle de l'électrode. Le balayage retour immédiat et rapide va alors remodifier la composition en sens contraire par production de la réaction inverse.

II.1.1.2 *dispositif expérimental*

Il est décrit figure II.1.

Il comprend un potentiostat (Schlumberger 1186) imposant un potentiel entre l'électrode de travail et l'électrode de référence auquel nous avons surimposé une rampe produite par un générateur de signaux triangulaires (EURELCO PSI, modèle D3111). La table traçante (BBC SE 790), reliée d'une part sur la voie Y à la résistance R en série avec la cellule, et d'autre part sur la voie X aux électrodes de travail et de

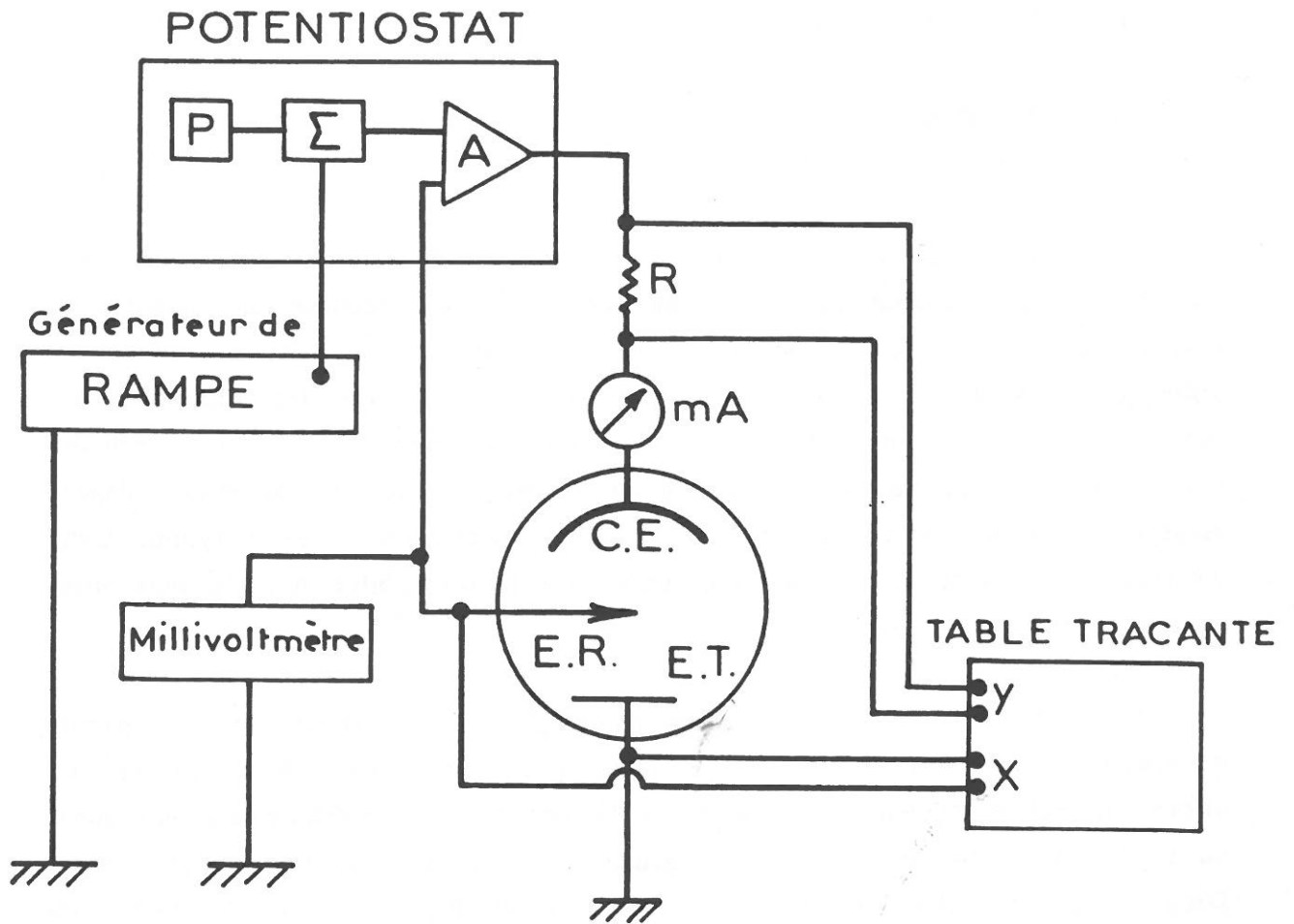


Figure II.1 : Dispositif expérimental de la voltammétrie cyclique.

référence, nous permet d'enregistrer directement le courant I en fonction du potentiel V .

La tension V mesurée et enregistrée sur la table traçante, n'est pas la tension E réellement appliquée. En effet, l'électrolyte se trouvant entre l'électrode de travail et l'électrode de référence crée une résistance R_e qui induit une tension $R_e I$; nous avons alors $V = E + R_e I$. Une mesure de la résistance d'électrolyte R_e à chaque potentiel est donc nécessaire pour accéder au potentiel réel E (cette méthode de mesure sera décrite ultérieurement dans le paragraphe II.1.2). Contrairement aux réactions d'oxydoréduction du fer et de dégagement d'hydrogène, le courant issu du processus d'oxydoréduction de l'or reste faible. Le produit $R_e I$ est alors négligeable et la tension appliquée correspond à la tension réelle.

II.1.2 Impédance électrochimique

L'intérêt de la méthode est de permettre d'accéder à la connaissance des processus se déroulant à l'interface métal-électrolyte. Son principe consiste en l'analyse de la réponse de l'interface à l'application d'une perturbation sinusoïdale surimposée à une composante continue. La perturbation doit être de faible amplitude afin d'opérer dans des conditions de quasi linéarité. Si la contrainte est de la forme $X(t) = |X| \exp j\omega t$, la réponse $Y(t)$ du système à la sortie sera de la forme $Y(t) = |Y| \exp j(\omega t + \varphi)$. La fonction de transfert étant définie comme le rapport du signal de sortie sur le signal d'entrée, la relation entre réponse et contrainte sera alors décrite d'une manière générale par : $H(\omega) = \frac{Y(t)}{X(t)}$ soit $H(\omega) = |H| \exp j\varphi$.

$|H|$ étant le module de la fonction de transfert,

φ la phase de la fonction de transfert,

j le nombre imaginaire tel que $j^2 = -1$

et ω la pulsation.

Dans le cas où la contrainte est le courant et la réponse la tension, la fonction de transfert H correspond à l'impédance complexe $Z(\omega)$ qui peut s'écrire $Z(\omega) = R_e(Z) + j\text{Im}(Z)$.

avec $R_e(Z)$ la composante réelle et $\text{Re}(Z) = |Z(\omega)| \cos \varphi$

$\text{Im}(Z)$ la partie imaginaire et $\text{Im}(Z) = |Z(\omega)| \sin \varphi$

Le module $|Z(\omega)|$ étant égal à $[\text{Re}(Z)^2 + \text{Im}(Z)^2]^{1/2}$ et φ , la phase, à $\text{arctg} \frac{\text{Im}(Z)}{\text{Re}(Z)}$

Une des représentations graphiques possibles de l'impédance $Z(\omega)$ est son tracé, dépendant de la fréquence, dans le plan complexe de Nyquist ($-\text{Im}(Z)$; $\text{Re}(Z)$).

Remarque : si la contrainte est le potentiel et la réponse le courant, nous obtenons

$$\text{l'admittance } Y = \frac{1}{Z}$$

Evaluation de l'impédance de l'interface :

A l'interface électrode-électrolyte, il existe deux voies parallèles de passage du courant :

- la production de la réaction électrochimique par transfert d'électrons à travers l'interface donnant naissance au courant faradique I_f .
- la variation de charge interfaciale engendrant le courant capacitif I_c .

L'impédance correspondant à la première voie est égale à Z_f tandis que celle de la deuxième voie est égale à $-j/\omega C_d$, où C_d est la capacité de double couche, ce qui nous donne une impédance totale Z_i de l'interface :

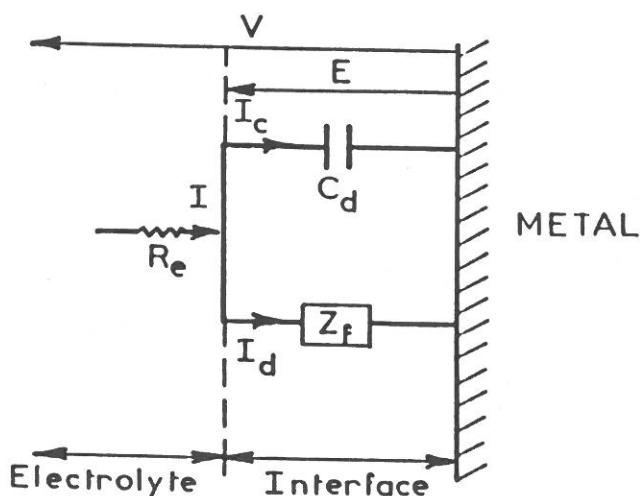
$$\frac{1}{Z_i} = \frac{1}{Z_f} + j\omega C_d$$

A cet ensemble, il faut ajouter en série la résistance de l'électrolyte R_e .

L'impédance totale Z_T est égale alors à :

$$Z_T = Z_i + R_e \quad \text{d'où : } Z_T = R_e + \left(\frac{1}{\frac{1}{Z_f} + j\omega C_d} \right)$$

Ceci peut être représenté par le schéma électrique équivalent suivant :

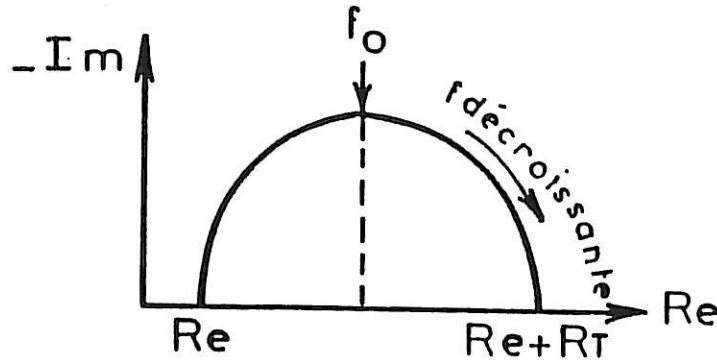


R_e : résistance de l'électrolyte ;
 C_d : capacité de double couche ;
 Z_f : impédance faradique

En très haute fréquence ($\omega \rightarrow \infty$), la valeur de l'impédance totale correspond à R_e . Ceci nous permet de déterminer la résistance d'électrolyte R_e à chaque potentiel.

Cas particulier :

Si C_d est une capacité pure et Z_f une résistance pure, le diagramme d'impédance dans le plan de Nyquist sera un demi-cercle ayant pour origine R_e .



$$f_0 = \frac{1}{2\pi C_d R_T} \Rightarrow C_d = \frac{1}{2\pi f_0 R_T}$$

* Expression analytique de l'impédance faradique

Pour des réactions électrochimiques d'oxydoréduction, d'une façon générale, le courant faradique I_f dépend principalement du potentiel appliqué E et des espèces en solution C_i .

Soit $I_f = I(E, C_i)$.

Lorsqu'une perturbation ΔE est appliquée au système, la réponse en courant ΔI_f s'exprime ainsi :

$$\Delta I_f = \Delta E \left(\frac{\partial I_f}{\partial E} \right)_{C_i} + \sum \Delta C_i \left(\frac{\partial I_f}{\partial C_i} \right)_E$$

soit
$$\frac{1}{Z_f} = \frac{\Delta I_f}{\Delta E} = \left(\frac{\partial I_f}{\partial E} \right)_{C_i} + \sum \left(\frac{\partial I_f}{\partial C_i} \right)_E \frac{\Delta C_i}{\Delta E}$$

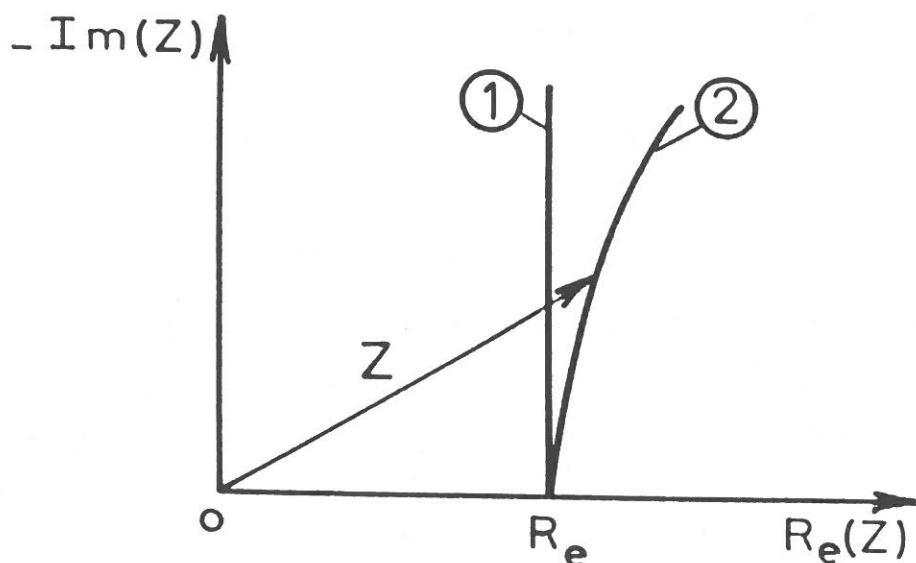
Le premier terme de l'équation, $\left(\frac{\partial I_f}{\partial C_i} \right)_{C_i}$ est indépendant de la fréquence et correspond à la résistance de transfert de charge notée : $R_T = \left(\frac{\partial I_f}{\partial E} \right)_{C_i}^{-1}$.

Le second terme dépend de la fréquence et représente la relaxation lente de concentration des espèces à l'intérieur de la couche de diffusion correspondant à l'impédance de diffusion notée Z_d . L'impédance faradique Z_f est donc égale à $Z_f = R_T + Z_d$.

Ces paramètres R_T et Z_d , nous fournissent des indications différentes. R_T nous renseigne sur le transfert électronique au niveau de l'interface tandis que les variations de Z_d traduisent les phénomènes se déroulant en volume dans la couche de diffusion. De plus, si I_f ne dépend pas uniquement de E et de C_i , mais aussi d'autres paramètres interfaciaux tels les taux de recouvrement par des adsorbats, d'autres boucles inductives ou capacitives peuvent s'ajouter au diagramme initial.

Le dispositif expérimental de mesures d'impédance en régulation potentiostatique est décrit figure II.2. Le générateur de fonctions présent dans l'analyseur de fonction de transfert (A.F.T : Solartron-Schlumberger 1174) envoie une perturbation sinusoïdale ΔV de faible amplitude qui est surimposée à la tension appliquée par le potentiostat (Schlumberger 1186). La réponse en courant $\Delta I + I$ est recueillie aux bornes de la résistance R . Les deux signaux ΔV et ΔI , privés de leurs composantes continues V et I , sont alors amplifiés par G_V et G_I (amplificateur Rockland modèle 452). Puis ils entrent respectivement sur les voies Y et X. Le corrélateur de l'A.F.T calcule alors le rapport $\frac{\Delta V}{\Delta I} = Z$ pour chaque fréquence demandée. Le pilotage de l'A.F.T par un micro-ordinateur (Apple IIc) nous permet de fixer les conditions de l'expérience, en particulier le balayage en fréquence, et de sauvegarder sur disquettes les résultats. Une imprimante est aussi installée pour le tracé des diagrammes d'impédance.

Dans le cas de l'adsorption sans réaction, l'électrode d'or a un comportement similaire à un condensateur pur. Le diagramme d'impédance suivant, représenté dans le plan de Nyquist schématise les deux systèmes.



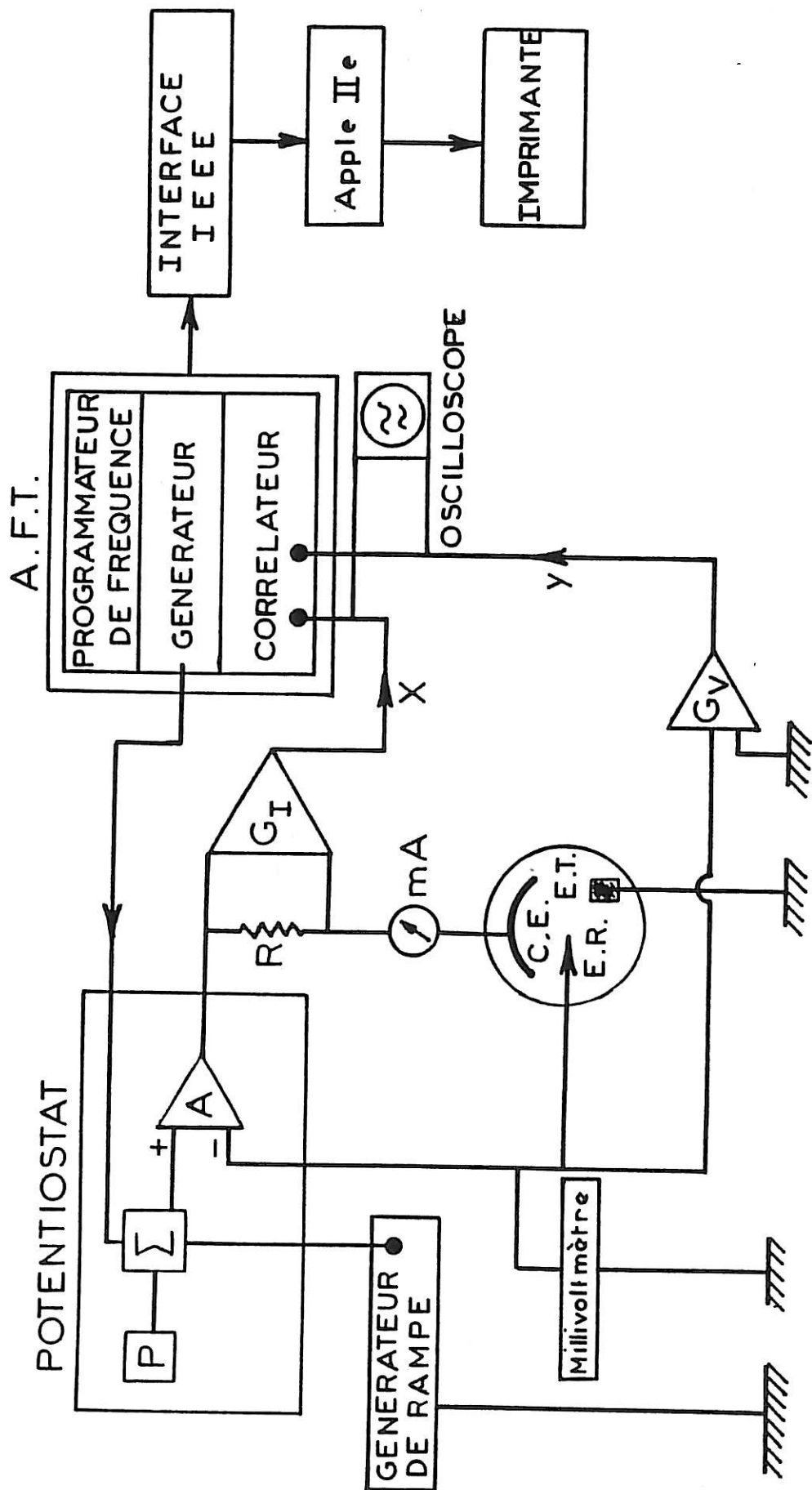
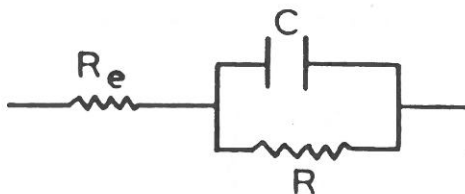


Figure II.2 : Dispositif expérimental de mesure de l'impédance électrochimique mode potentiostatique.

La droite (1) décrit le comportement d'un condensateur pur. Le schéma électrique équivalent correspond à une résistance R_e en série avec un condensateur C.



La courbe (2) décrit le comportement de notre système. Le schéma électrique équivalent est le suivant :



Une résistance R est considérée en parallèle avec le condensateur C.

L'impédance correspondante de ce système est capacitive ; la capacité peut être calculée, pour une fréquence donnée, par deux méthodes, selon le cas.

Si le système se comporte comme un condensateur pur à la fréquence étudiée, alors la capacité est indépendante de la partie réelle de l'impédance ($\text{Re}(Z)$) et est égale à :

$$C = \frac{-1}{2\pi f \text{Im}(Z) S} \text{ en Fcm}^{-2}.$$

avec f la fréquence étudiée

-Im(Z) la partie imaginaire de l'impédance à cette fréquence

S la surface de l'électrode de travail

Par contre si le système n'a pas ce comportement à cette fréquence, la capacité sera calculée par la formule suivante déduite du schéma équivalent de notre système:

$$C = \frac{-\text{Im}(Z)}{2\pi f S} \left[\frac{1}{[(\text{Re}(Z) - R_e)^2 + \text{Im}(Z)^2]} \right] \text{ en Fcm}^{-2}$$

II.2 Conditions expérimentales

II.2.1 Etude de l'adsorption des tensio-actifs en l'absence de réaction

II.2.1.1 cellule

La cellule, décrite figure II.3 est réalisée en verre Pyrex. Elle a été conçue dans le but d'éviter l'entrée de l'oxygène de l'air lors de l'addition des tensio-actifs en adaptant un passage permettant l'injection des produits sans ouvrir la cellule, dont l'atmosphère restait contrôlée par un barbotage d'argon U. D'autre part, les phénomènes de diffusion sont contrôlés grâce à l'utilisation d'une électrode de travail à disque tournant. De plus, un chapeau tournant avec l'électrode de travail a été ajouté afin d'éjecter par centrifugation la mousse créée par le dégazage de la solution contenant les additifs, qui sortait de la cellule par infiltration entre l'électrode de travail et le parafilm. Ainsi, nous évitons la pollution de l'électrolyte par le retour de la mousse dans la cellule.

II.2.1.2 électrolyte

Plutôt que d'employer un électrolyte tel que le fluorure de sodium (NaF) dont l'anion s'adsorbe peu ou pas [66,67,70,71] mais qui nécessite un nettoyage du système très minutieux, notre choix s'est porté sur un électrolyte support de sulfate de sodium (Na_2SO_4) de qualité supra pur (Merck), bien que l'adsorption spécifique des ions sulfate soit connue sur l'électrode d'or [66-70]. En effet, notre objectif étant d'obtenir un état de référence reproductible afin de comparer les propriétés électrochimiques des différents tensio-actifs, nous avons préféré éliminer l'influence de l'adsorption d'impuretés inconnues par une adsorption spécifique connue dans la zone anodique [68-69]. La faible concentration employée de 10^{-2} M permet d'accéder facilement à la valeur du potentiel de charge nulle (p.c.n.) de l'électrode d'or et de minimiser les effets d'adsorption spécifique et de compétition entre additifs et ions sulfate.

L'eau employée est de l'eau déminéralisée par le système AQUADEM qui comprend deux résines échangeuses d'ions, l'une d'anions, l'autre de cations et d'un filtre pour molécules organiques de porosité d'environ 30 μm . L'eau est ensuite bidistillée sur permanganate de potassium dans un distillateur en quartz.

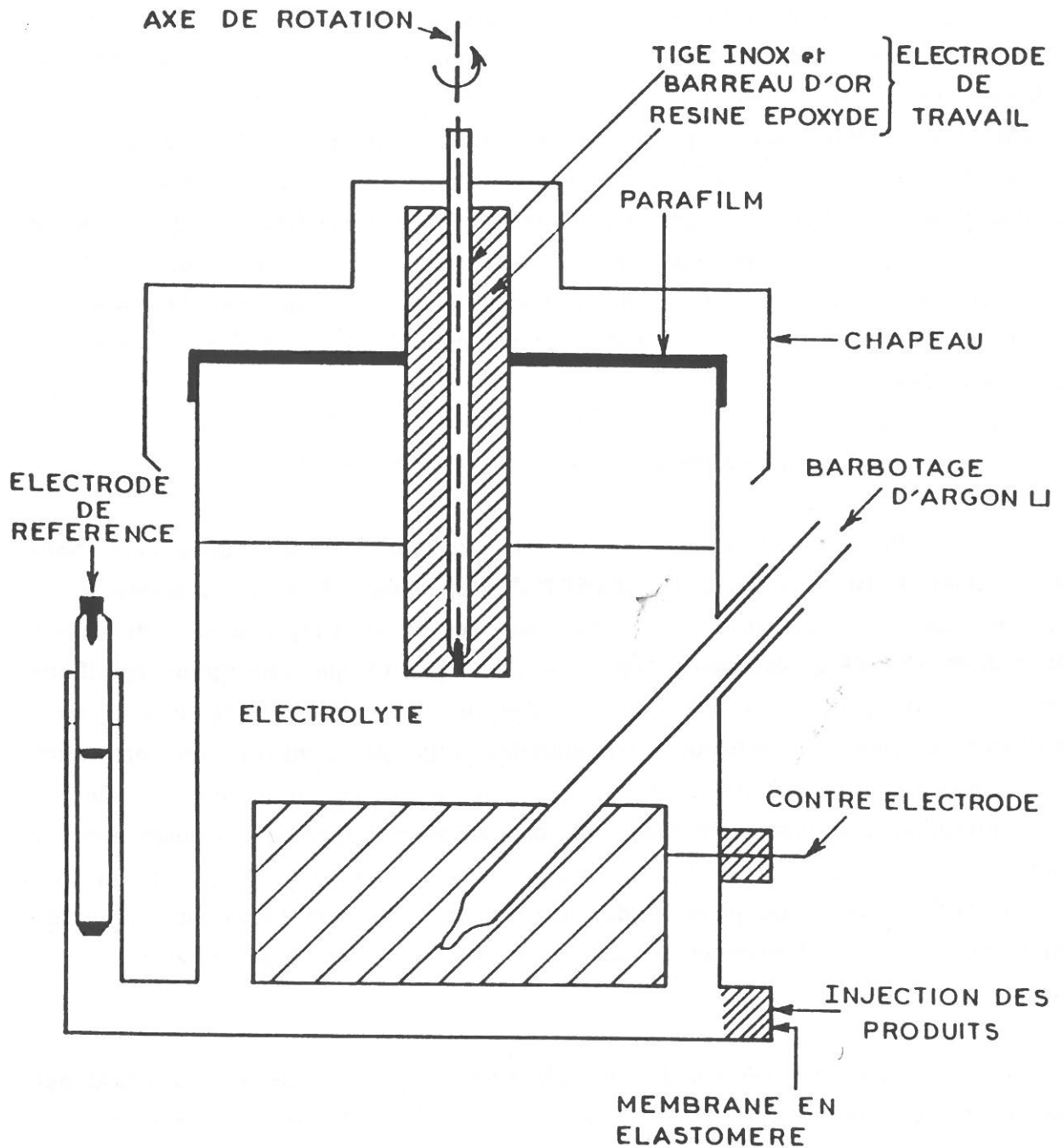


Figure II.3 :

Cellule de mesure pour l'étude de l'adsorption des tensio-actifs en l'absence de réaction sur l'or.

II.2.1.3 contre électrode

Une grille de platine est utilisée comme contre électrode. En effet, étant à un pH voisin de 6, il n'y a aucun risque pour que le platine soit attaqué et donc se dissolve dans la solution et la pollue. De plus, sa grande surface permettant son positionnement tout autour de l'électrode de travail, les lignes de champ électrique sont alors réparties avec une symétrie cylindrique et sont concentrées au voisinage de l'électrode de travail. La résistance d'électrolyte R_e se trouve ainsi localisée au voisinage de cette électrode et devient pratiquement indépendante de l'emplacement de l'électrode de référence.

II.2.1.4 électrode de référence

L'électrode de référence employée est au sulfate mercurieux ($\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$). L'électrolyte de référence est le sulfate de potassium saturé (K_2SO_4). La jonction électrolytique établissant le contact électrique entre le milieu de mesure et l'électrode est une pastille de céramique poreuse. L'électrolyte de référence risquant d'être contaminé par les tensio-actifs, une allonge de protection de même jonction que l'électrode de référence a été adaptée. La solution électrolytique de remplissage de cette allonge est du sulfate de potassium saturé.

II.2.1.5 électrode de travail

Elle est constituée de la section droite d'un barreau d'or de 3 mm de diamètre de qualité Specpure de Johnson Matthey, monté sur une tige en inox assurant le contact électrique.

a) isolation

La surface de travail de l'électrode devant être la section droite du barreau cylindrique, il est nécessaire d'isoler l'électrode. Cette préparation consiste dans un premier temps à effectuer le dépôt d'une couche de peinture cataphorétique d'environ $15 \mu\text{m}$ sur l'électrode de travail (Annexe 1). Ce revêtement n'ayant pas une bonne tenue mécanique, il est nécessaire de le recouvrir d'un autre isolant. Nous avons donc employé une résine époxyde (BUELHER), moulable et usinable après durcissement, permettant ainsi de réaliser un isolant cylindrique ne générant pas de turbulence lors de la rotation de l'électrode.

b) polissage mécanique

Le polissage du métal est une phase très importante de la préparation de l'expérience. En effet, il peut être responsable de l'irreproductibilité entre plusieurs mesures. Le choix du matériau de polissage est dicté par la dureté du métal à polir et par ses propriétés chimiques. L'or est un métal mou, plus difficile à polir que les métaux dits durs. En effet, des rayures, voire même des "trous" peuvent plus facilement se produire sur la surface et le matériau de polissage utilisé peut aisément entrer dans le métal et modifier sa composition chimique [66].

Différentes préparations sont possibles mais elles possèdent chacune un ou plusieurs inconvénients. Pour notre part, nous avons choisi de polir l'électrode d'or, d'abord sous courant d'eau au papier émeri 1200 [66], puis à l'alumine ($0,3 \mu\text{m}$) sur drap 431 LAMPLAN jusqu'à l'obtention d'un poli miroir [6, 8,66,72]. L'électrode est ensuite placée dans une cuve à ultra sons afin d'éliminer l'alumine restée en surface [9,61]. Ceci a été préféré à un polissage à la pâte diamant, [73,74] car certains constituants de cette pâte peuvent être piégés dans l'or, entraînant ainsi une modification de la composition chimique de la surface [66].

Pour parfaire la surface qui a déjà l'aspect d'un miroir, certains auteurs pronent ensuite, soit un nettoyage chimique à base d'acide sulfurique [72-75] soit un polissage électrolytique dans un bain de cyanure de potassium [66,75,76]. Dans notre cas nous avons préféré éviter tous risques de contamination chimique de la surface ou de l'isolant par les ions cyanure. Le recuit peut aussi être réalisé [77], mais l'électrode d'or étant enrobée il nous est difficile de le mettre en oeuvre. Nous avons donc procédé, pour parfaire la surface, à une décontamination in-situ [66].

c) décontamination in-situ

Ce traitement consiste à imposer à l'électrode de travail des cycles de polarisation par balayage triangulaire de potentiels (voltammétrie cyclique). Il permet, dans un premier temps, d'oxyder (ou de réduire) électrochimiquement des impuretés (généralement d'origine organique) bloquant la surface. Dans un deuxième temps, lorsque la majorité des impuretés est oxydée (ou réduite), il permet la formation et la réduction d'un oxyde d'or, régénérant ainsi à chaque cycle la surface métallique.

Les bornes de potentiels, pour un électrolyte support neutre sont variables selon les auteurs [33,71,76,78]. Mais dans tous les cas, la borne anodique a été choisie de manière à atteindre à chaque balayage anodique la formation complète d'au moins une monocouche du composé oxygéné superficiel qui se réduit lors du balayage cathodique. De plus, la zone de balayage est limitée par les potentiels de dégagements gazeux.

Quant à la vitesse de balayage, elle est, elle aussi, très variable [33,71,74,78]. En aucun cas elle ne doit être supérieure à 100 mVs^{-1} de manière à pouvoir former complètement les couches superficielles [66] ; mais elle doit être quand même relativement élevée afin que la décontamination de l'or due à l'alternance de l'oxydation et de la réduction de la surface ne soit pas compensée par la diffusion d'impuretés provenant du sein de la solution.

Pour notre part, nous avons choisi comme borne anodique $+ 0,8 \text{ V/ESS}$ et comme borne cathodique $-1,2 \text{ V/ESS}$. La vitesse de balayage est de 45 mVs^{-1} . L'évolution du voltammogramme [figure II.4] est suivie au cours du temps. Lorsqu'il n'évolue plus, c'est-à-dire quand toutes les impuretés superficielles sont éliminées, la surface de l'électrode est considérée entièrement décontaminée. Nous remarquons cependant que la quantité d'électricité Q_{ox} mise en jeu lors de l'oxydation de l'or reste toujours supérieure à la quantité d'électricité Q_{red} mise en jeu lors de la réduction. Cette différence est généralement attribuée soit à l'oxydation d'impuretés provenant de la solution électrolytique et venant s'adsorber sur l'électrode à chaque cycle de polarisation, soit à un dégagement prématuré d'oxygène sur des sites très actifs de l'or. Ces quantités d'électricité Q_{ox} ($Q_{\text{ox}} = 5,25 \cdot 10^{-5} \text{ C}$) et Q_{red} ($Q_{\text{red}} = 4,41 \cdot 10^{-5} \text{ C}$) correspondent à la formation et à la réduction d'un oxyde d'or du type Au_2O_3 . En effet Q_{ox} et Q_{red} nous permettent d'évaluer le nombre d'électrons passant lors de l'oxydation (ou de la réduction) du métal par la formule $n = \frac{Q}{S \cdot N \cdot e}$ avec :

- Q : la quantité d'électricité en coulombs
- S : la surface de l'électrode ($S = 0,07 \text{ cm}^2$)
- N : la densité superficielle des atomes d'or, assimilée à celle du plan dense d'orientation (1.1.1). $N = 1,39 \cdot 10^{15} \text{ at cm}^{-2}$
- e : la charge de l'électron $e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$

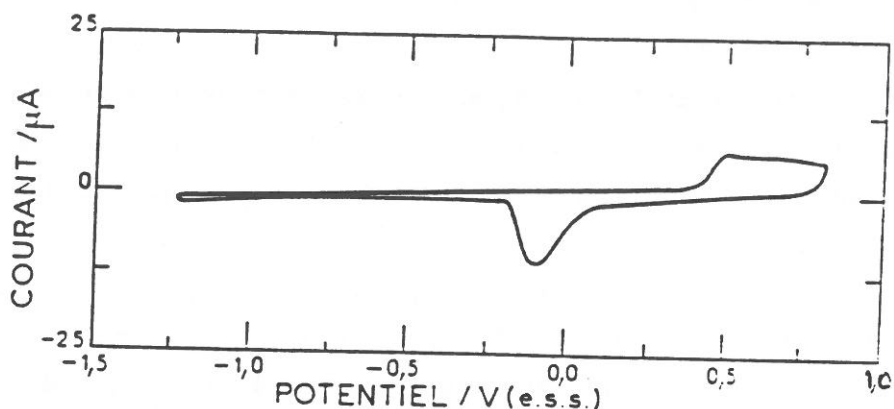


Figure II.4 : Voltammogramme de l'électrode d'or en milieu Na_2SO_4 10^{-2} M sans additif.
Vitesse de variation de potentiel 45 mVs^{-1} .
 $\Omega = 650 \text{ trmn}^{-1}$.

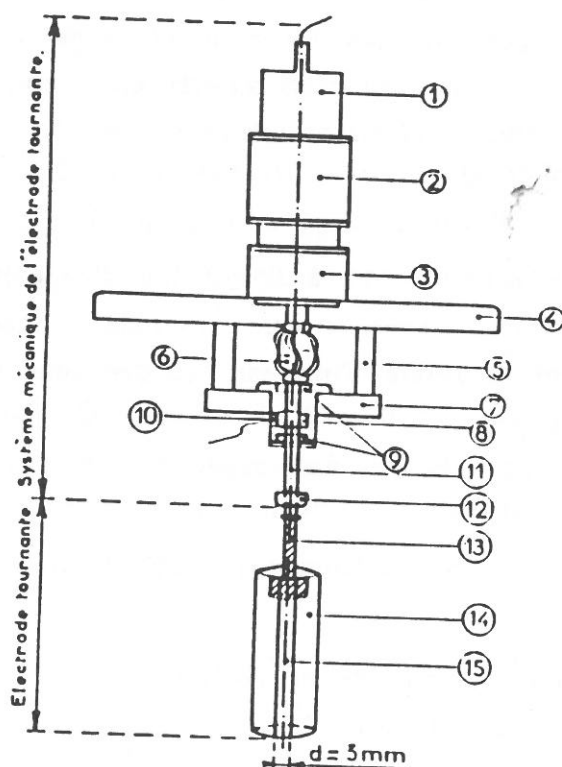


Figure II.5 : Dispositif expérimental de l'électrode à disque tournant.
(1) codeur incrémental, (2) dynamo tachymétrique, (3) moteur à courant continu (80 W), (4) support du moteur, (5) supports isolants, (6) joint de Oldham assurant la liaison mécanique et l'isolation électrique, (7) palier-contacteur, (8) chambre remplie de mercure, (9) roulements étanches, (10) bouchons, (11) axe de titane, (12) pince conique pour la fixation des électrodes, (13) support en acier inoxydable, (14) résine époxyde, (15) électrode d'or.

$$n_{\text{ox}} = \frac{Q_{\text{ox}}}{S.N.e.}$$

$$\text{A.N : } n_{\text{ox}} = \frac{5,25.10^{-5}}{0,07 \times 1,39.10^{15} \times 1,6.10^{-19}}$$

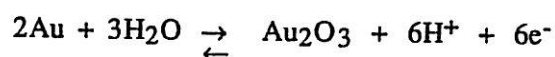
$$n_{\text{ox}} = 3,37$$

$$n_{\text{red}} = \frac{Q_{\text{red}}}{S.N.e.}$$

$$\text{A.N : } n_{\text{red}} = \frac{4,41.10^{-5}}{0,07 \times 1,39.10^{15} \times 1,6.10^{-19}}$$

$$n_{\text{red}} = 2,83$$

Le nombre d'électrons passant lors de la réaction d'oxydation (ou de réduction) est sensiblement égal à 3. Ce qui nous donne un état d'oxydation pour l'or de III parfaitement en accord avec la littérature [75]. La réaction est donc la suivante :



Une fois que toutes ces étapes sont réalisées (isolation, polissage mécanique, décontamination in-situ) et que le voltammogramme obtenu est conforme à la littérature [33,66] l'électrode d'or est prête à fonctionner.

II.2.1.6 montage de l'électrode tournante

Le dispositif est décrit figure II.5. La vitesse de rotation Ω peut varier de 0 à 5 000 tr mn⁻¹.

II.2.2 Etude du dégagement d'hydrogène

II.2.2.1 cellule

Pour cette étude, il a été nécessaire de réaliser une cellule à double compartiment afin que les réactions se déroulant à la contre électrode ne perturbent pas les réactions se passant à l'électrode de travail [figure II.6]. Le compartiment de la contre électrode est séparée de celui de l'électrode de travail par une membrane en Nafion. Le Nafion est un acide perfluorosulfonique qui est perméable à beaucoup de cations et de composés polaires mais imperméable aux anions et aux espèces non polaires. Il permet donc le contact électrolytique mais empêche que le dégagement d'oxygène de la contre électrode perturbe le dégagement d'hydrogène de l'électrode de travail. La cellule a été fabriquée en téflon.

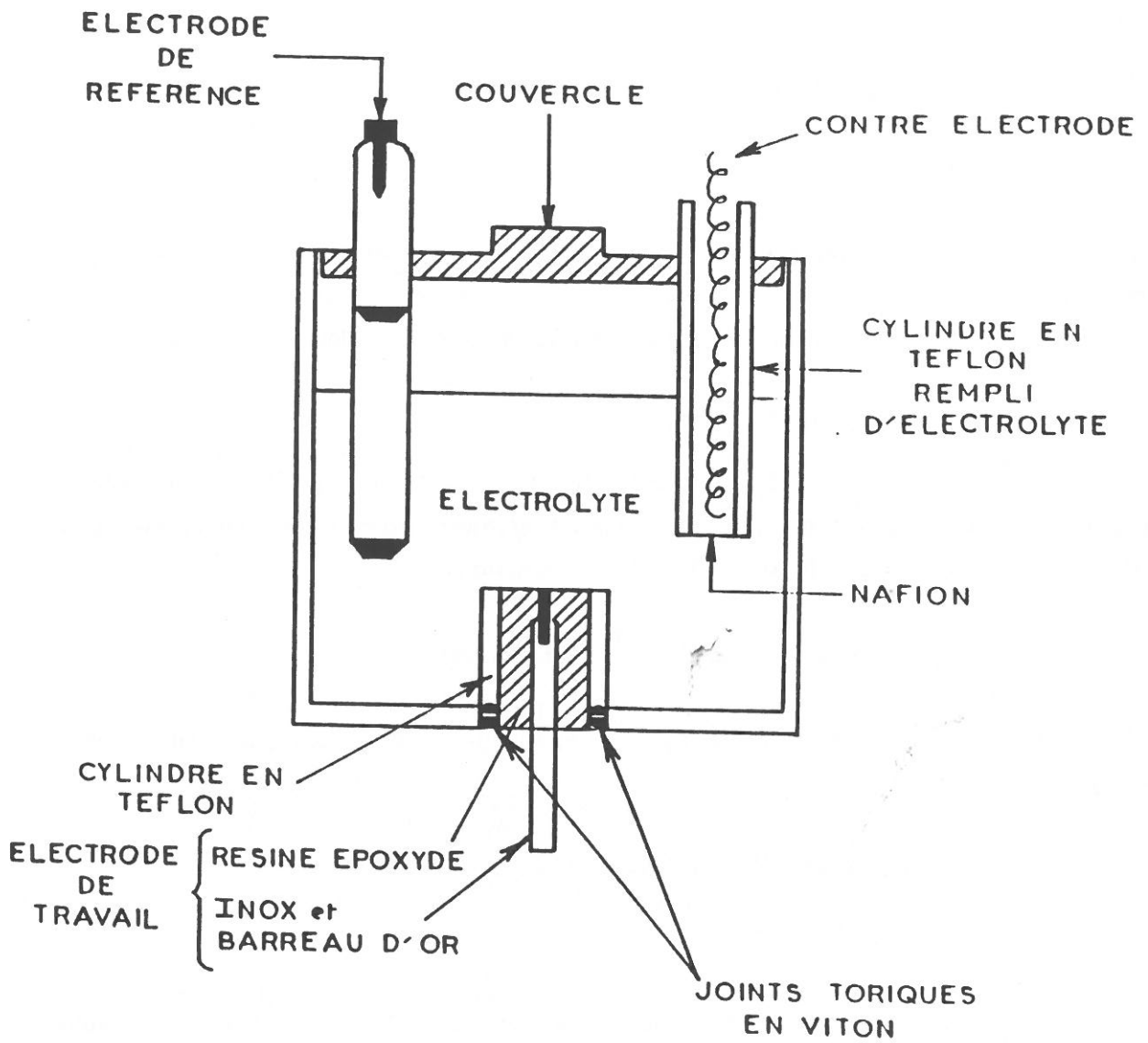


Figure II.6 : Cellule de mesure pour l'étude du dégagement d'hydrogène sur l'or.

II.2.2.2 électrolyte

L'acide sulfurique (H_2SO_4) proanalysi de Merck, de concentration 1 M, a été choisi comme électrolyte pour plusieurs raisons. En effet, comparé au sulfate de sodium, l'acide sulfurique déplace la zone de dégagement d'hydrogène vers des potentiels plus positifs à cause de la forte concentration en H^+ qui augmente également la conductibilité de l'électrolyte. De plus, afin de conserver le même anion (SO_4^{2-}) que dans l'étude de l'adsorption, l'acide sulfurique a été préféré à tout autre acide. L'eau servant à préparer la solution électrolytique est la même que celle décrite dans le paragraphe II.2.1.2.

II.2.2.3 contre électrode

Un fil d'or de qualité Puratronic de Johnson Matthey est utilisé comme contre électrode. Sa surface S ($S = 3,92 \text{ cm}^2$) est encore grande devant celle de l'électrode de travail.

II.2.2.4 électrode de référence

Nous employons dans cette étude, la même électrode que celle précédemment décrite au paragraphe II.2.1.4 : une électrode au sulfate mercurieux saturé en sulfate de potassium.

II.2.2.5 électrode de travail

Comme précédemment, un barreau d'or de 3 mm de diamètre enrobé d'une couche cataphorétique renforcée par de l'araldite est utilisé. Il subit le même polissage mécanique que celui décrit dans le paragraphe II.2.1.5 mais la décontamination in-situ est différente. Elle consiste en une excursion dans le domaine du dégagement d'hydrogène par balayage lent en potentiel ($\vartheta = 1 \text{ mVs}^{-1}$) entre $-0,9\text{V/ESS}$ et $-1,5 \text{ V/ESS}$. Cette méthode de nettoyage de la surface est comparable à celle mettant en oeuvre la formation et la réduction d'un oxyde d'or Au_2O_3 [66].

Pour étudier le dégagement d'hydrogène, notre choix s'est porté sur une électrode immobile. En effet, la rotation de l'électrode ayant pour effet de diminuer la taille des bulles d'hydrogène produites lors de la réaction $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$, elle aurait pu masquer un des effets dû aux tensio-actifs qui est, lui aussi, de diminuer la taille

des bulles. De plus, afin que les bulles puissent se dégager librement, la surface active a été orientée vers le haut (figure II.6).

II.2.3 Description des tensio-actifs étudiés

Deux sortes de tensio-actifs ont été étudiées. Les premiers, les tensio-actifs fluorés, commercialisés par la Société ATOCHEM ont été notre principal sujet d'études, les seconds, les tensio-actifs hydrogénés nous ont plutôt servi de référence et aidé pour des comparaisons.

II.2.3.1 Les tensio-actifs fluorés : les FORAFAC

Leurs schémas de synthèse sont décrits figure II.7.

F1110 : $C_6F_{13} - C_2H_4 - O - (C_2H_4O)_n - H$ $\bar{n} = 11,5$

Polyfluoro alcool ethoxylé

Tensio-actif non ionique

Applications : * Agent de mouillage et d'étalement

* Agent antibuée

F1098 : $(C_8F_{17} - C_2H_4 - N^+ \text{ (pyridinium ring) }) (O_3S^- \text{ (benzene ring) } - CH_3)$

Sel de polyfluoroalkyl pyridinium

Tensio-actif cationique

Application : * Agent utilisé dans les émulseurs d'extinction

F1033 : $C_6F_{13} - C_2H_4 - SO_3H$

Acide polyfluorosulfonique

Tensio-actif anionique

Applications : * Additifs de mouillage dans de nombreux traitements de préparation des surfaces métalliques (décapage - polissage - détartrage)

* Emulsionnant pour la polymérisation des monomères fluorés

* Agent antibuée

* Agent mouillant pour le polissage et la gravure de verre

* Agent mouillant et moussant dans le bain de chromage permettant d'éviter les dégagements de vapeurs chromiques dans l'atmosphère.

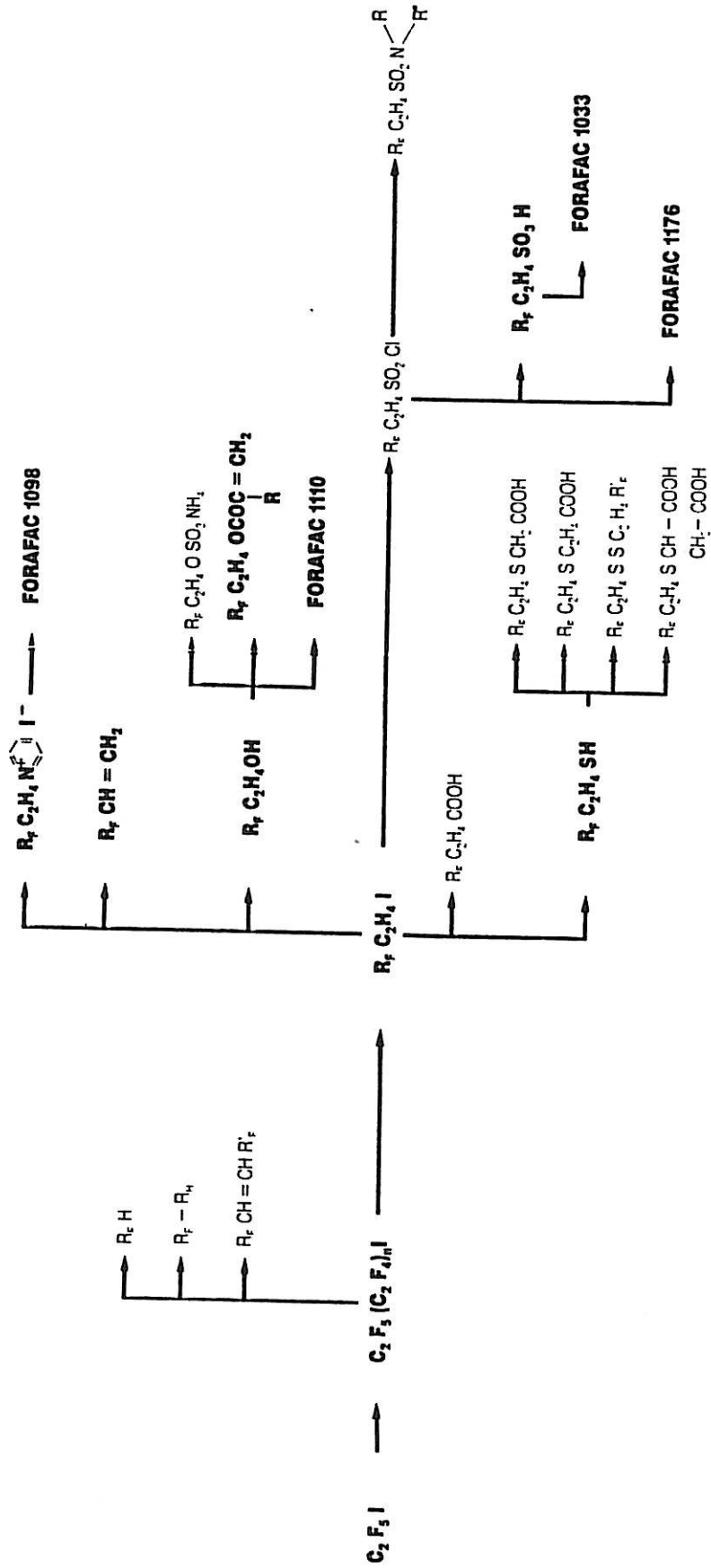


Figure II.7 : Schéma de synthèse des différents FORAFAC employés.

F1176 : $C_6F_{13} - C_2H_4 - SO_3K$
 Sel d'acide polyfluorosulfonique
 Tensio-actif anionique

Applications : * Agent mouillant et moussant dans le bain de chromage permettant d'éviter les dégagements de vapeurs chromiques dans l'atmosphère
 * Additif de mouillage dans de nombreux traitements de préparation des surfaces métalliques (décapage - polissage - détartrage)
 * Emulsionnant pour la polymérisation des monomères fluorés.

II.2.3.2 Les tensio-actifs hydrogénés

H1110 : $C_{10}H_{21} -(OC_2H_4)_{11}-OH$
 Alcool polyéthoxylé
 Tensio-actif non ionique commercialisé par la Société WITCO

H1098 : $(C_{12}H_{25} - N^+ \text{ (pyridine ring) })Cl^-$
 Chlorure de 1-dodecylpyridinium
 Tensio-actif cationique commercialisé par la Société ALDRICH

H1176 : $C_8H_{17}SO_3Na$
 Acide octanesulfonate de sodium
 Tensio-actif anionique commercialisé par la Société ALDRICH

II.2.3.3 Les concentrations micellaires critiques

La concentration micellaire critique (c.m.c.) est la concentration à partir de laquelle les solutions de tensio-actifs s'organisent en micelles, ce qui provoque la variation de certaines propriétés des solutions. La méthode de mesure des c.m.c. étant normalisée, elle est détaillée en Annexe 2. Les valeurs des concentrations micellaires critiques sont variables selon l'électrolyte employé. Elles ont été mesurées à 25° C.

FORAFAC	F1110	F1098	F1033
Electrolytes			
Na ₂ SO ₄ (10 ⁻² M)	5,75.10 ⁻⁴ M	2,87.10 ⁻⁴ M	8,88.10 ⁻⁴ M
H ₂ SO ₄ (1 M)	1,95.10 ⁻⁴ M	5,16.10 ⁻⁵ M	7,47.10 ⁻⁴ M

F1176 : c.m.c. = 3,22.10⁻³ M dans l'eau permutée distillée.

Remarque : le F1176 étant peu soluble, il est difficile de déterminer sa concentration micellaire critique dont la valeur est proche de sa limite de solubilité.

Electrolytes	Na ₂ SO ₄ (10 ⁻² M)	H ₂ SO ₄ (1 M)
Tensio-actif		
H1110	8,88.10 ⁻⁴ M	4,05.10 ⁻⁴ M

* Tensions superficielles au plateau : γ mN/m

FORAFAC	F1110	F1098	F1033
Electrolytes			
Na ₂ SO ₄ (10 ⁻² M)	18	18	19
H ₂ SO ₄ (1 M)	18,5	19	16-18

γ (F1176) dans H₂O = 17-19 mN/m

Electrolytes	Na ₂ SO ₄ (10 ⁻² M)	H ₂ SO ₄ (1 M)
Tensio-actif		
H1110	32,5	33,5

CHAPITRE III

ETUDE DE L'ADSORPTION DES TENSIO-ACTIFS EN ABSENCE DE REACTION

III.1 Définition de l'état de référence

Avant tout ajout de tensio-actifs, il est nécessaire d'obtenir un état de surface reproductible qui sera considéré comme état de référence. Ceci implique un bon contrôle de la propreté du système, du polissage et de la décontamination de l'électrode d'or.

L'état de référence a été défini en maintenant la vitesse de rotation de l'électrode de travail à 650 trmn^{-1} . Dans un premier temps, la réalisation du voltammogramme caractéristique de l'or en milieu sulfate de sodium, précédemment décrit dans le paragraphe II.2.1.5, nous permet de vérifier si la surface métallique n'est pas contaminée par quelques résidus organiques provenant soit de l'eau utilisée pour la préparation de l'électrolyte, soit de la résine epoxide utilisée pour isoler l'électrode [figure III.1].

Dans un second temps, nous avons été amenés à définir un mode opératoire pour accéder à l'abaissement de capacité résultant de l'adsorption des molécules tensio-actives. En effet, lorsque l'électrode reste polarisée longtemps au même potentiel, on constate un abaissement progressif de la capacité indiquant une contamination de l'électrode dans le temps. Celle-ci peut être due à la présence de traces d'impuretés organiques qui se trouvent encore dans l'électrolyte support, malgré toutes les précautions qui ont été prises. Un abaissement de capacité étant aussi attendu en présence de molécules amphiphiles les effets d'auto-inhibition et d'adsorption seraient alors difficilement séparables. De plus ces impuretés qui sont en très faibles concentrations peuvent éventuellement ajouter une contribution capacitive à l'impédance de l'électrode en basse fréquence [33,79].

Etant donné ces problèmes, nous avons choisi de tracer la courbe capacité potentiel $C = f(E)$ à une fréquence sélectionnée de façon à éviter les phénomènes parasites dus aux impuretés et ceci en décontaminant l'électrode entre chaque mesure. Pour déterminer la fréquence la mieux appropriée pour le travail envisagé, nous avons étudié les variations de l'impédance de l'électrode en fonction de la fréquence à un potentiel fixé après l'enregistrement du voltammogramme. A titre d'exemple nous avons porté sur la figure III.2a le diagramme d'impédance obtenu au potentiel $-0,9 \text{ V/ESS}$, potentiel auquel il existe uniquement un courant résiduel. Les

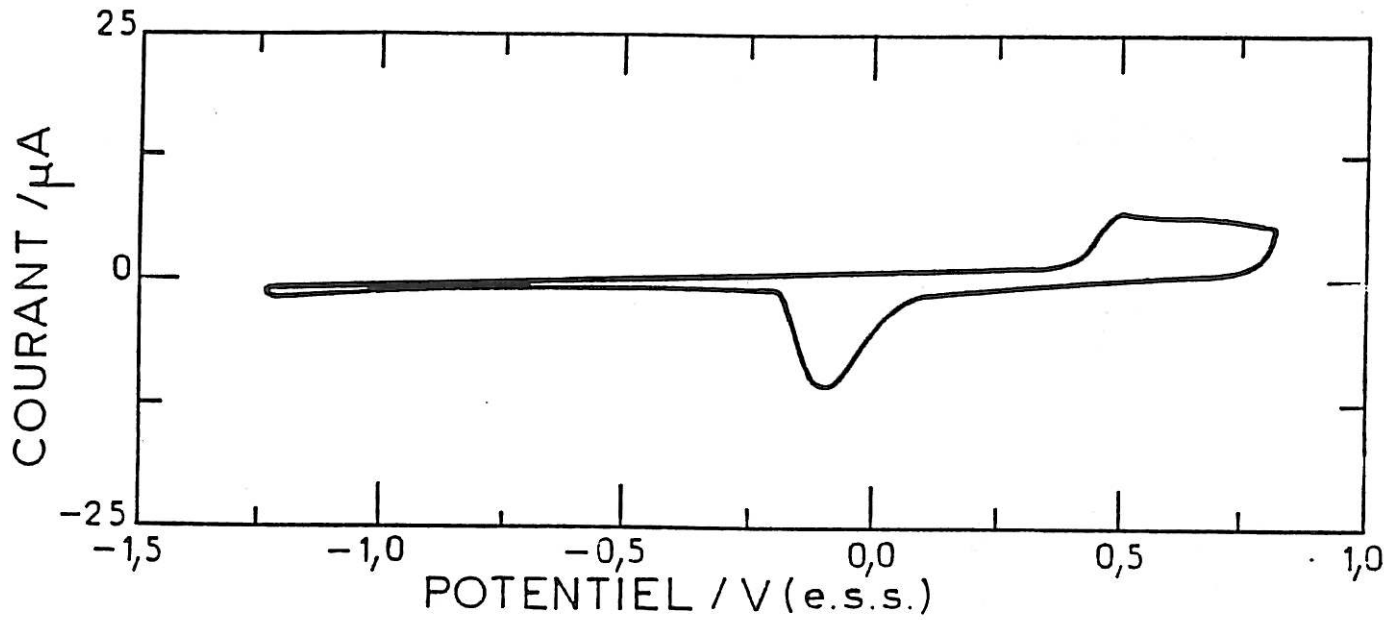


Figure III.1 : Voltammogramme obtenu avec l'électrode d'or en milieu sulfate de sodium 10^{-2} M.
 Vitesse de variation de potentiel $v = 45 \text{ mV.s}^{-1}$,
 Vitesse de rotation de l'électrode $\Omega = 650 \text{ tr mn}^{-1}$.

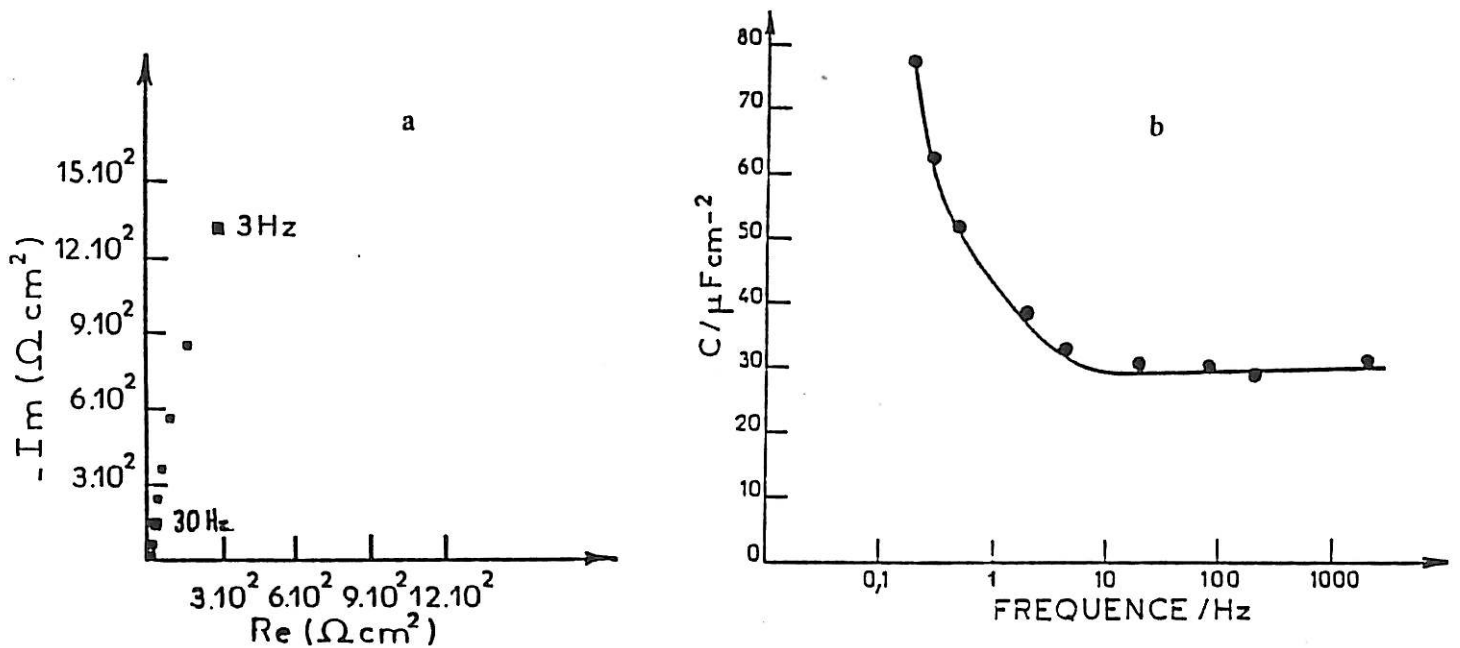


Figure III.2 : a) diagramme d'impédance relevé pour $E = -0,9 \text{ V/ESS}$
 $\Omega = 650 \text{ tr mn}^{-1}$
 b) variation de la capacité avec la fréquence pour $E = -0,9 \text{ V/ESS}$
 $\Omega = 650 \text{ tr mn}^{-1}$

mesures ont été effectuées en allant des basses fréquences vers les hautes fréquences. On notera que la résistance d'électrolyte R_e , prise comme origine est de 800Ω .

On voit que l'électrode a un comportement capacitif dans tout le domaine de fréquences étudié, c'est-à-dire entre 0,2 Hz et 20 kHz. Nous notons également que l'allure de ce diagramme se conserve sur tout le domaine de potentiels étudié (-1,2 V/ESS ; + 0,8 V/ESS). La capacité calculée à chaque fréquence, en tenant compte uniquement de la partie imaginaire de l'impédance est portée sur la figure III.2b. Un plateau qui se situe aux environs de $30 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ apparaît pour les fréquences supérieures à 10 Hz. Cette valeur relativement peu différente de celle obtenue directement à 20 Hz après le voltammogramme ($C = 35 \mu\text{F cm}^2$) n'indique pas une forte contamination de l'électrode pendant l'enregistrement du spectre. En conséquence la faible dérive du système qui existe au cours de l'expérience ne peut expliquer les variations de la capacité en basse fréquence. En fait, celle-ci reflète l'existence de processus parasites liés à l'adsorption des impuretés qui perturbent le comportement de l'électrode dans l'électrolyte support.

Afin de pouvoir séparer les phénomènes d'auto-inhibition des phénomènes d'adsorption, nous avons donc choisi comme fréquence d'étude 20 Hz, fréquence à laquelle la dispersion de la capacité est atténuée et la précision sur la mesure de la capacité reste convenable. Par ailleurs, cette fréquence est assez basse pour pouvoir déceler les processus d'adsorption relativement lents des tensio-actifs que nous allons étudier.

La courbe capacité-potential a été tracée en allant vers les potentiels positifs (soit de -1,2 V/ESS à + 0,8 V/ESS) car dans ce sens, il existe un grand domaine de potentiels où l'électrode n'est recouverte d'aucun composé superficiel décelable sur le voltammogramme, l'oxyde Au_2O_3 ne se formant qu'à partir de 0,3 V/ESS, [figure III.3]. Lors d'un balayage cathodique (de 0,8 V/ESS à -1,2 V/ESS), la persistance de l'oxyde sur la surface entre 0,8 V/ESS et 0,1 V/ESS entraînant un abaissement de capacité dans ce domaine [33], il aurait été difficile de déterminer l'effet des tensio-actifs dans cette zone.

De plus, entre chaque mesure de capacité, un cycle à 45 mV s^{-1} permettant la formation d'une monocouche d'oxyde d'or et sa réduction est effectué, afin de régénérer régulièrement la surface de l'électrode. La courbe capacité-potential a donc été obtenue comme suit :

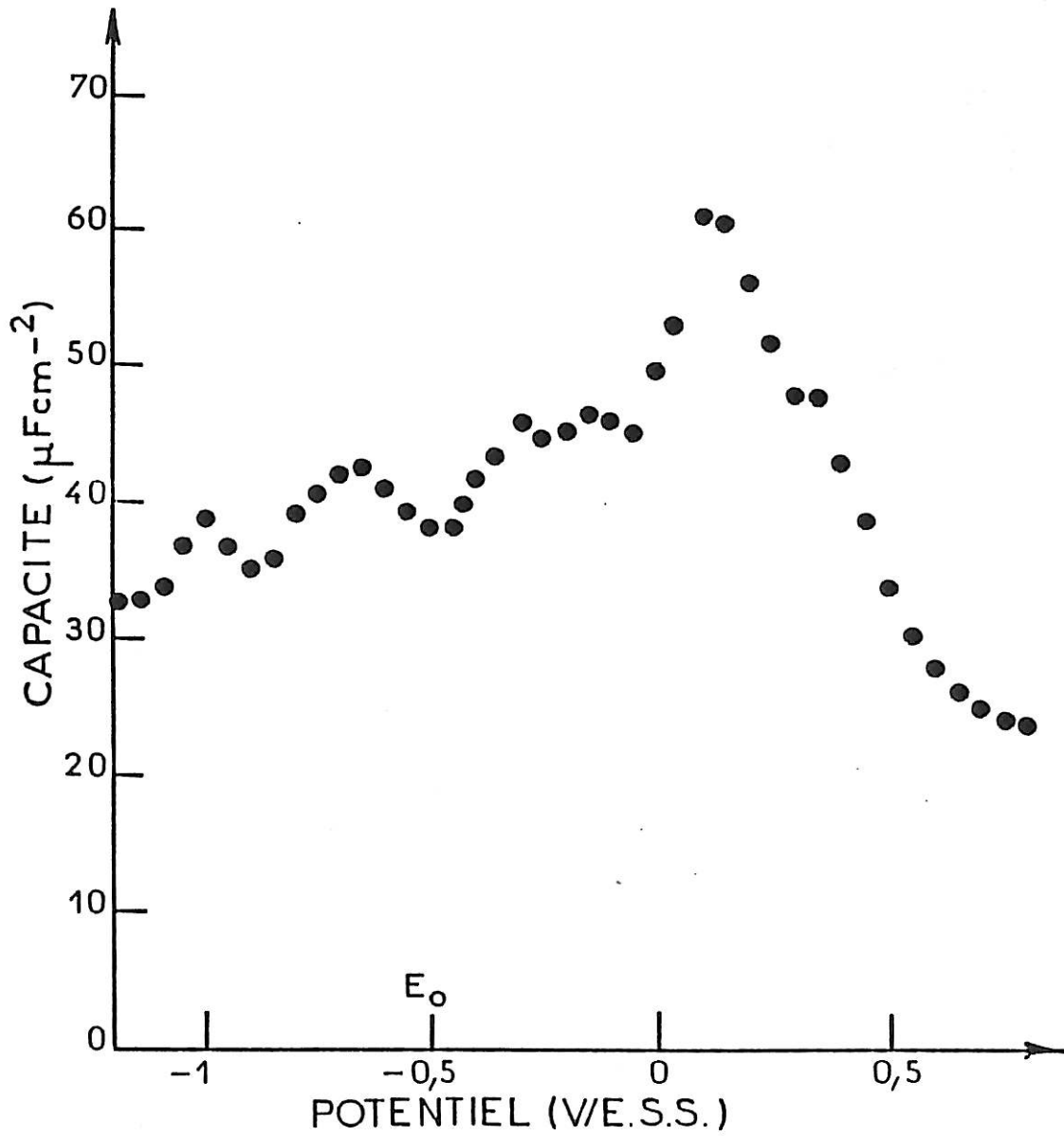


Figure III.3 : Variation de la capacité de double couche de l'interface Au - Na_2SO_4 ($[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 10^{-2}$ M) en fonction du potentiel. $\Omega = 650 \text{ tr mn}^{-1}$

- une mesure de capacité à 20 Hz à un potentiel E maintenu constant pendant environ 2 minutes.
- un cycle à 45 mV s^{-1} régénérant la surface d'or.
- une mesure de capacité à 20 Hz à un potentiel E' ($E' = E + 50 \text{ mV}$) maintenu constant pendant environ 2 minutes.
- un cycle à 45 mV s^{-1} et ainsi de suite.

Le potentiel de départ est $-1,2 \text{ V/ESS}$ et celui d'arrivée $0,8 \text{ V/ESS}$.

Etude de la courbe $C = f(E)$ [figure III.3]

D'après l'allure de la courbe nous pouvons situer le potentiel de charge nulle $E_0 = -0,5 \text{ V/ESS}$, qui correspond à un des minima de capacité observé, ce qui est en accord avec les différentes valeurs rapportées dans le paragraphe I.2.2.

Le pic se situant à $+ 0,1 \text{ V/ESS}$ caractériserait l'adsorption des ions sulfate [68,69], tandis que le léger épaulement à $+ 0,3 \text{ V/ESS}$ caractériserait le phénomène faradique de formation d'oxyde dont la vitesse est suffisamment élevée pour être détectable à la fréquence de 20 Hz [33,69,80]. Après $0,3 \text{ V/ESS}$, nous observons une baisse continue de la capacité qui traduit le blocage progressif de la surface par la formation de la monocouche d'oxyde d'or du type Au_2O_3 , la monocouche est atteinte à $+ 0,8 \text{ V/ESS}$.

Après avoir obtenu les différentes caractéristiques de l'interface $\text{Au-Na}_2\text{SO}_4$ (voltammogramme, diagramme d'impédance, courbe capacité-potentiel), les tensio-actifs peuvent être additionnés à l'électrolyte. Leur adsorption sera caractérisée en fonction de divers paramètres (potentiel d'adsorption, concentration en additif, rotation de l'électrode) en suivant la variation de la courbe capacité-potentiel provoquée par leur addition, cette capacité étant mesurée à la fréquence de 20 Hz.

III.2 Résultats

La capacité de double couche étant très sensible à l'effet d'auto-inhibition lié à l'adsorption d'impuretés organiques, il faut avant tout ajout de tensio-actif effectuer un voltammogramme, une mesure d'impédance avec balayage en fréquence et une courbe capacité-potentiel de l'interface or-sulfate de sodium afin de s'assurer de l'état de propreté de la surface.

Pour chaque tensio-actif le mode opératoire a été le même. Après polarisation de l'électrode d'or au potentiel de charge nulle ($E_0 = -0,50$ V/ESS), les molécules amphiphiles sont injectées dans la cellule. Nous attendons alors 30 mn environ à ce potentiel pour que le milieu s'homogénéise, puis réalisons un voltammogramme à une vitesse de balayage de 45 mVs^{-1} . Nous nous plaçons ensuite à $-1,2$ V/ESS pour tracer, point par point, en allant vers les potentiels positifs, la courbe capacité-potentiel. La méthode suivie pour obtenir des mesures de capacités reproductibles en présence d'additifs est la même que celle précédemment décrite : une mesure de capacité à 20 Hz ; un cycle régénérant ; une mesure de capacité à 20 Hz... Toutes les courbes capacité-potentiel qui vont être présentées ultérieurement correspondent à une moyenne de plusieurs courbes, généralement trois. Sans additif la capacité est déterminée à $\pm 5 \mu\text{F cm}^{-2}$ dans la zone des charges négatives et à $\pm 8 \mu\text{F cm}^{-2}$ dans la zone des charges positives. En présence de tensio-actifs la capacité est déterminée à $\pm 4 \mu\text{F cm}^{-2}$ dans la zone des charges négatives et à $\pm 8 \mu\text{F cm}^{-2}$ dans la zone des charges positives. La dispersion plus importante dans la zone des charges positives doit être essentiellement due à l'adsorption spécifique des ions sulfate dans cette région.

En présence de tensio-actifs, des mesures d'impédance ont été également effectuées en fonction de la fréquence [figures III.4 (a,b)]. Comme on peut le constater sur la figure III.4a, au potentiel de charge nulle, la présence de F1110 en faible concentration ne modifie sensiblement pas l'allure générale de la courbe. On note cependant un abaissement important de la capacité qui reflète l'adsorption de ces substances. La réponse en fréquence de la capacité étant identique avec et sans tensio-actif, on peut penser que les phénomènes d'auto-inhibition semblent encore lents vis-à-vis des processus d'adsorption des tensio-actifs. Par contre, dans la zone d'oxydation de l'or [figure III.4b], la dispersion de la capacité avec la fréquence disparaît en présence de tensio-actifs. Il apparaît alors que l'adsorption des tensio-actifs efface les effets parasites de l'auto-inhibition.

Pour les différents potentiels étudiés, nous pouvons donc dire en première approximation que la présence de substances organiques n'introduit pas de dispersion supplémentaire. La fréquence d'étude de 20 Hz est alors conservée.

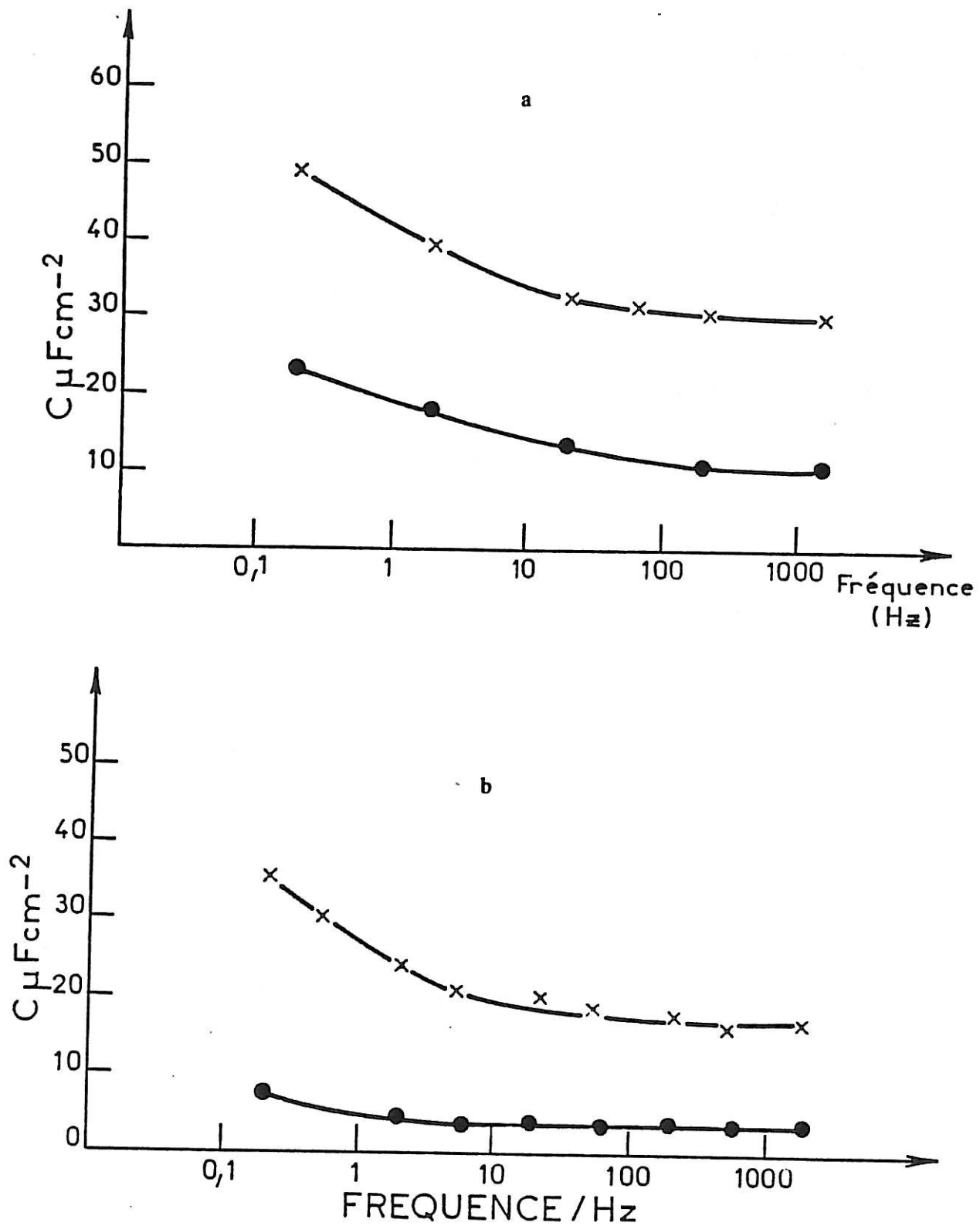


Figure III.4 :

- a) variation de la capacité avec la fréquence pour $E = -0,5 \text{ V/ESS}$
 $\Omega = 650 \text{ tr mn}^{-1}$; x : sans additif ; • $2 \cdot 10^{-4} \text{ M F1110}$
- b) variation de la capacité avec la fréquence pour $E = 0,6 \text{ V/ESS}$.
 $\Omega = 650 \text{ tr mn}^{-1}$; x : sans additif ; • $2 \cdot 10^{-4} \text{ M F1110}$

III.2.1 Tensio-actif perfluoré non ionique F1110 : $(C_6F_{13}-C_2H_4O-(C_2H_4O)_{11,5}-H)$

III.2.1.1 *voltammogramme* [figure III.5]

Lorsque nous comparons le voltammogramme de l'or seul et en présence du F1110, différentes zones apparaissent. Nous remarquons, tout d'abord, que la formation de l'oxyde d'or Au_2O_3 est inhibée [0,5 V/ESS ; 0,8 V/ESS] tandis que sa réduction [0,5 V/ESS, 0,1 V/ESS] est activée. On observe une légère diminution de la quantité d'électricité de réduction Q_{red} définie par l'aire du pic de réduction qui passe de $6,3 \cdot 10^{-4}$ à $5,5 \cdot 10^{-4}$ C cm^{-2} , en accord avec un blocage partiel de la surface.

En outre, nous constatons que le pic d'oxydation est précédé par une vague correspondant à l'oxydation du produit amenant la quantité d'électricité d'oxydation totale à une valeur $Q_{ox} = 11,9 \cdot 10^{-4}$ C cm^{-2} . (Q_{ox} sans additif étant égale à $7,5 \cdot 10^{-4}$ C cm^{-2}). Ce tensio-actif a une fonction alcool primaire, qui peut s'oxyder en aldehyde voire même en acide. Q_{red} étant peu affectée par la présence du F1110, le F1110 oxydé se désorbe probablement lorsque l'oxyde d'or se forme.

D'autre part, lors du balayage retour, le F1110 se réduit et se consomme à partir de -0,9 V/ESS, le courant de réduction étant proportionnel à la concentration en additif [figure III.6].

III.2.1.2 *courbes capacité-potentiel en fonction de la concentration c en F1110. ($\Omega = 650$ tr mn^{-1})*

Selon la concentration en F1110, nous mettons en évidence divers domaines. A faible concentration ($c \leq 3 \cdot 10^{-5}$ M), il existe un unique domaine d'adsorption caractérisé par une diminution de capacité, compris entre - 1,2 V/ESS et 0,1 V/ESS. Par contre aux concentrations supérieures, deux domaines d'adsorption et trois domaines de désorption totale ou partielle apparaissent [figures III.7-III.8].

Domaines d'adsorption

* Le premier se situe dans la zone des charges négatives centrée sur -0,9 V/ESS où nous observons une diminution de la capacité aux très faibles concentrations en tensio-actif. Dès la concentration de 10^{-5} M, la capacité C atteint une valeur minimale ($C = 15 \mu F cm^{-2}$), traduisant la saturation de la surface d'or.

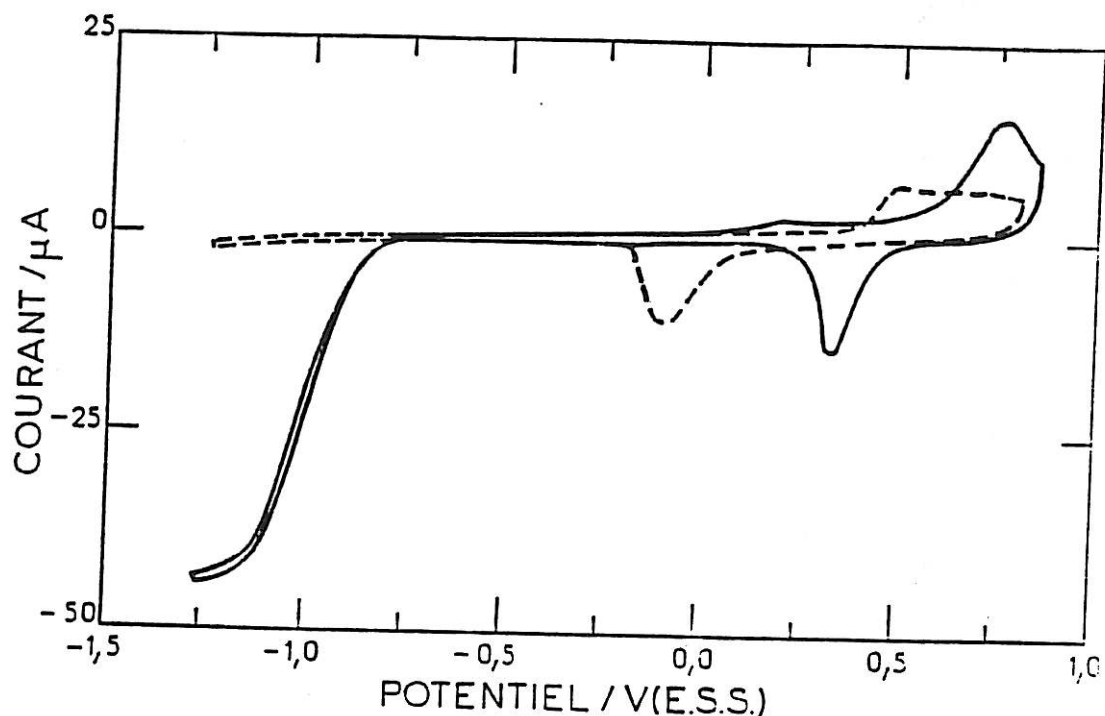


Figure III.5 : Voltammogrammes obtenus avec l'électrode d'or en milieu sulfate de sodium 10^{-2} M
 --- sans additif — avec F1110 10^{-3} M
 vitesse de variation de potentiel $v = 45 \text{ mV s}^{-1}$
 vitesse de rotation de l'électrode $\Omega = 650 \text{ tr mn}^{-1}$

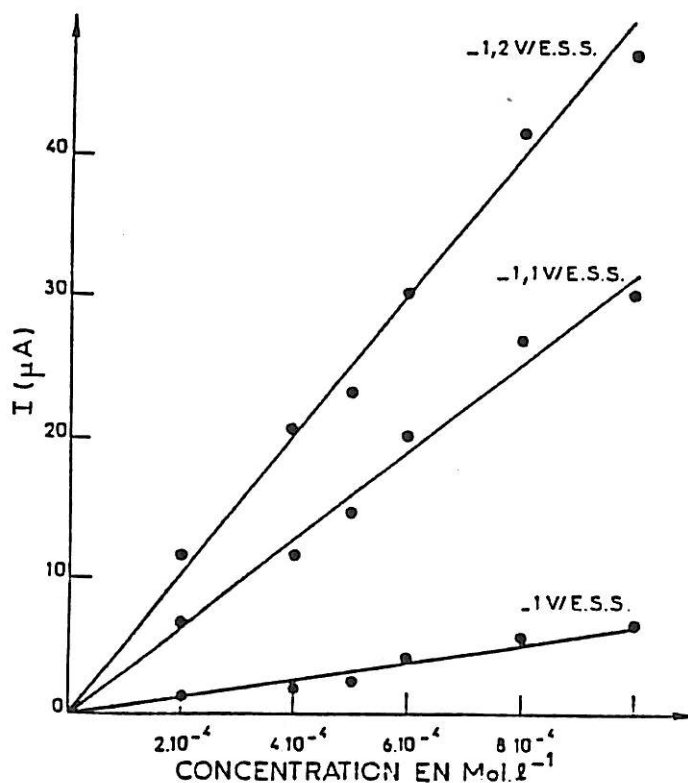


Figure III.6 : Courants de réduction stationnaires en fonction de la concentration c en F1110 pour les potentiels -1 V/ESS, -1,1 V/ESS et -1,2 V/ESS

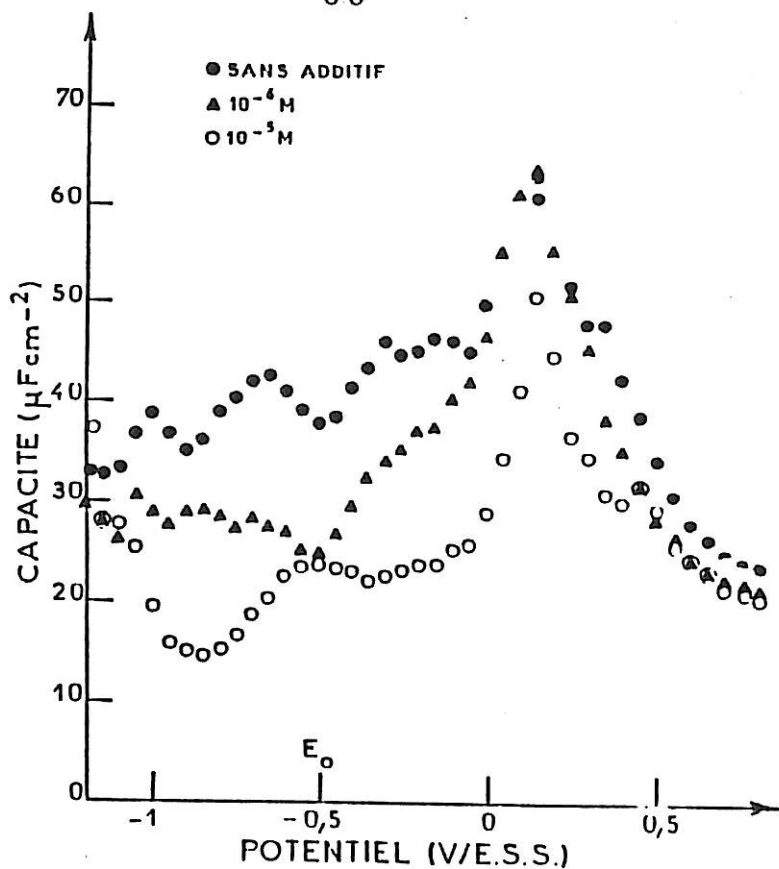


Figure III.7

Influence de la concentration c de F1110 sur la capacité de double couche $0 \leq c \leq 10^{-5} \text{ M}$ $\Omega = 650 \text{ tr mn}^{-1}$

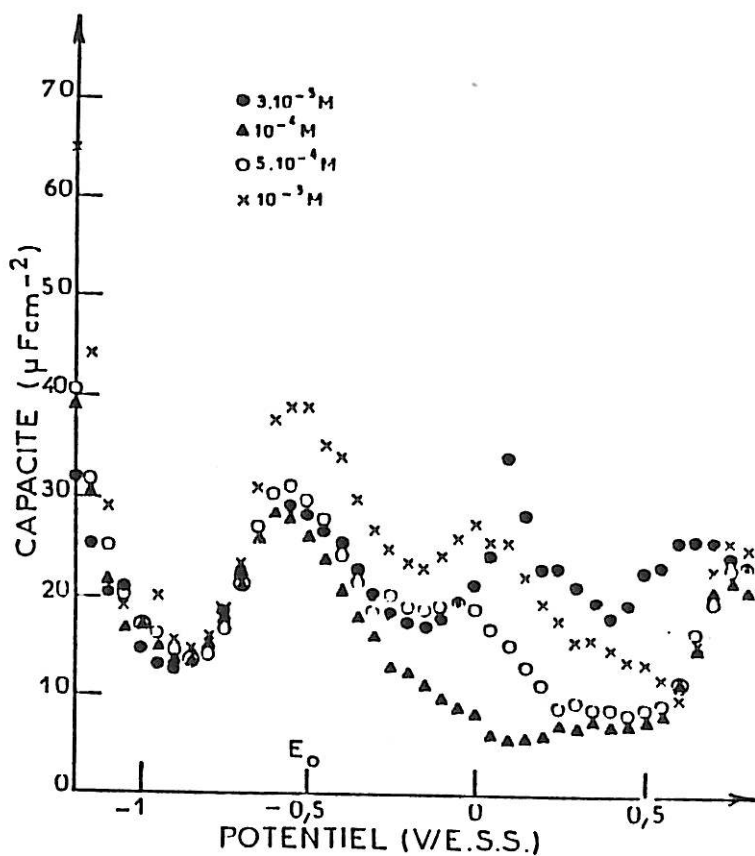


Figure III.8 :

Suite de la figure III.7 $3 \cdot 10^{-5} \text{ M} \leq c \leq 10^{-3} \text{ M}$

* Le deuxième se situe dans la zone des charges positives et est centré sur 0,1 V/ESS. Dans ce domaine, la capacité diminue notablement à partir de la concentration de 10^{-5} M. Elle atteint un minimum à 10^{-4} M puis elle remonte aux concentrations supérieures. Le pic d'adsorption spécifique des ions sulfate se situant à + 0,1 V/ESS, il se peut qu'aux très faibles concentrations en F1110, se manifeste la compétition d'adsorption entre l'ion et la molécule. En effet, le tensio-actif s'adsorbant sur une surface où les ions sulfate sont fortement adsorbés, la compétition reste probablement en faveur des ions sulfate aux faibles concentrations. Il est alors nécessaire d'augmenter la concentration en additif afin de déplacer l'équilibre et observer la baisse de capacité traduisant l'adsorption du F1110. Aux faibles concentrations, ce pic dont la hauteur décroît quand la concentration en additif augmente, reflète alors l'adsorption des ions sulfate qui persiste en présence des molécules amphiphiles [6].

La remontée de la capacité observée aux concentrations supérieures à celle de la c.m.c. ($5,75 \cdot 10^{-4}$ M) suggère soit une désorption partielle du tensio-actif liée à l'apparition de micelles dans l'électrolyte, soit une influence d'impuretés qui s'adsorbent en compétition avec le tensio-actif [81].

Domaines de désorption

* Le premier pic de capacité se trouve dans la zone des charges négatives (-1,2 V/ESS ; -1 V/ESS) et sa hauteur augmente avec la concentration en F1110. Ceci est à rapprocher du courant stationnaire qui est proportionnel à la concentration en additif [figure III.6]. Nous sommes donc en présence d'une réaction de réduction consommant l'additif. Cette réduction cathodique paraît activer également le processus de désorption.

* La deuxième zone de désorption est centrée sur E_0 , le potentiel de charge nulle. La hauteur du pic augmente avec la concentration en F1110 à partir de 10^{-4} M, concentration à laquelle on distingue nettement les deux domaines d'adsorption du F1110. De part et d'autre de ce pic dont le potentiel varie très peu avec la concentration, la capacité a des valeurs plus faibles que celles obtenues sur le métal nu. Ce pic correspond vraisemblablement à la transition entre deux formes adsorbées différentes, comme il a été déjà observé dans le cas de l'adsorption de la pyridine [5,21] et du 4,4' bipyridil [62] sur l'or. On peut remarquer qu'à faible concentration, ce pic n'apparaît pas nettement, suggérant que la molécule s'adsorbe sous une seule forme persistant sur tout le domaine de potentiels.

* Quant à la remontée de capacité située entre 0,6 V/ESS et 0,8 V/ESS, elle correspond à la zone de formation d'oxyde. Toutes les capacités tendent vers une même valeur ($C = 23 \pm 3 \mu\text{F cm}^{-2}$) à + 0,8 V/ESS, valeur obtenue à ce potentiel sur le métal nu. Comme nous l'avons déjà présumé à partir du voltammogramme, le F1110 se désorbe lorsque l'oxyde d'or se forme.

Dans cette étude on peut noter qu'à 20 Hz, les valeurs de capacité obtenues en présence de substance organique sont plus élevées que celles portées sur les figures III.4a et III.4b, indiquant une adsorption moins facile quand on régénère l'électrode par un cyclage entre chaque mesure.

Les comportements différents vis-à-vis de la concentration en tensio-actif de part et d'autre de E_0 ainsi que l'existence du pic de transition à E_0 , suggèrent deux modes d'adsorption différents. Nous allons maintenant étudier l'influence de la rotation de l'électrode de travail sur ces deux domaines.

III.2.1.3 courbes capacité-potentiel en fonction de la vitesse de rotation Ω . [F1110] = $3 \cdot 10^{-5}$ M

Une étude préalable du comportement de la courbe capacité-potentiel sans FORAFAC nous a montré qu'aucune dépendance de la capacité vis-à-vis de la rotation n'est observée sur tout le domaine de potentiels étudié [figure III.9].

En présence de FORAFAC F1110 à une concentration de $3 \cdot 10^{-5}$ M, concentration à laquelle la capacité minimale n'est pas atteinte dans le domaine des charges positives [figure III.10], nous remarquons que seule la zone comprise entre -0,3 V/ESS et 0,5 V/ESS dépend de la vitesse de rotation Ω . La capacité diminue lorsque Ω augmente traduisant une augmentation du taux de blocage de la surface. Cet effet n'est pas réversible. En effet, si nous suivons au cours du temps l'évolution de la capacité à $\Omega = 0 \text{ tr mn}^{-1}$, la capacité va décroître lentement à cause de l'empoisonnement progressif de l'or. Lorsque nous augmentons la vitesse de rotation à 1300 tr mn^{-1} , sans effectuer de cycle intermédiaire régénérant, la capacité va rapidement diminuer. Mais le retour à $\Omega = 0 \text{ tr mn}^{-1}$ ne favorise pas l'augmentation de capacité. Il faut alors effectuer un cycle régénérant la surface, à $\Omega = 0 \text{ tr mn}^{-1}$, pour retrouver les valeurs élevées de la capacité dans ce domaine, les molécules ne se désorbant pas par une simple diminution de la vitesse de rotation. Aux plus fortes concentrations, lorsque la saturation est atteinte, la rotation de l'électrode de travail n'a plus d'influence sur le taux de blocage de la surface.

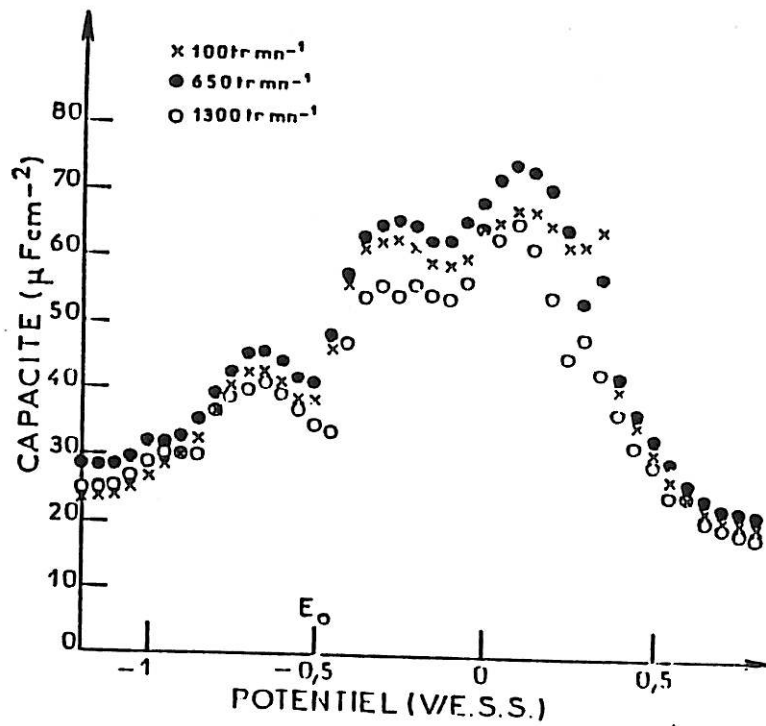


Figure III.9 : Influence de la vitesse de rotation Ω de l'électrode sur la capacité de double couche sans additif

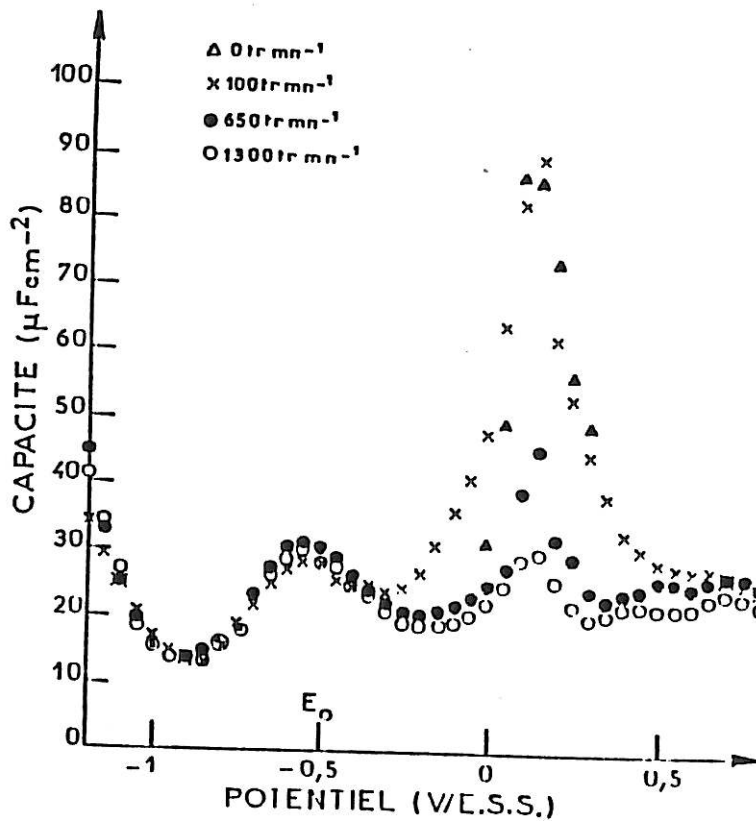


Figure III.10 : Influence de la vitesse de rotation Ω de l'électrode sur la capacité de double couche en présence de F1110 à une concentration de 3.10^{-5} M

L'absence de courant stationnaire et l'irréversibilité de l'influence de la rotation de l'électrode sur la capacité indiquent qu'il n'existe pas de flux stationnaire de consommation de la molécule, ni de gradient de concentration capables de contrôler la vitesse d'adsorption des molécules organiques. En effet, un tel contrôle diffusionnel serait réversible et la capacité varierait de manière réversible avec la vitesse de rotation. La variation de la vitesse de rotation favoriserait plutôt un changement dans la position de la molécule adsorbée sous l'influence de l'écoulement de l'électrolyte parallèlement à la surface de l'électrode. La contrainte de cisaillement pourrait par exemple, favoriser le passage d'une position verticale à une position horizontale et augmenterait le taux de blocage de la surface pour une même concentration en additif. L'irréversibilité serait ainsi expliquée par la possibilité de création irréversible de nouvelles liaisons métal-molécule renforçant l'adsorption.

Les voltammogrammes révèlent également une inhibition de l'oxydation de l'or plus prononcée à 650 trmn^{-1} qu'à 0 trmn^{-1} .

Par ailleurs, dans le domaine ($-1,2 \text{ V/ESS}$; $0,5 \text{ V/ESS}$), la capacité est indépendante de la vitesse de rotation de l'électrode de travail. Il semble donc s'y dérouler un processus d'adsorption insensible à la rotation de l'électrode. En outre, entre $-0,9 \text{ V/ESS}$ et $-1,2 \text{ V/ESS}$, il s'y associe une réduction des molécules contrôlée par le transport de matière [figure III.11] et qui doit donc impliquer un renouvellement permanent des molécules adsorbées sans que leur concentration superficielle ne dépende de la rotation.

III.2.1.4 isothermes d'adsorption $\theta = f(\log c)$. ($\Omega = 650 \text{ tr mn}^{-1}$)

D'après les résultats précédents, nous pouvons dire que le F1110 s'adsorbe dans deux domaines de potentiels selon des modalités différentes pour des concentrations c supérieures à $3 \cdot 10^{-5} \text{ M}$. Nous allons maintenant tracer les isothermes d'adsorption leur correspondant.

En supposant que le modèle de double couche de Frumkin représentant l'interface métal-électrolyte par deux condensateurs en parallèle, l'un correspondant à la surface de l'électrode sans adsorbat ($\theta = 0$) et l'autre à celle saturée ($\theta = 1$), soit valable, le taux de recouvrement θ peut être calculé à partir de la variation de la capacité de double couche.

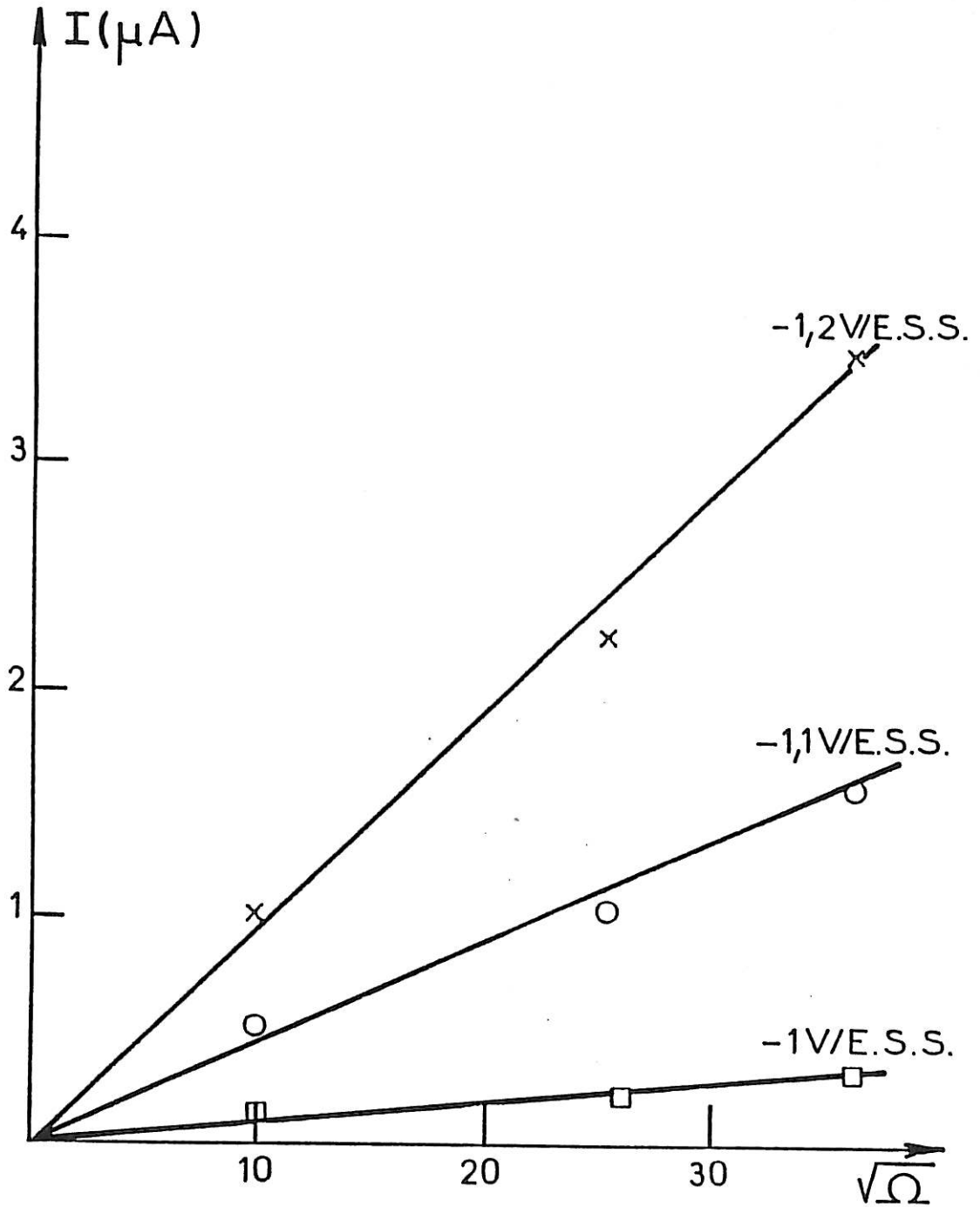


Figure III.11 : Courants de réduction stationnaires en fonction de $\Omega^{1/2}$ pour une concentration c en F1110 égale à $3 \cdot 10^{-5}$ M pour les potentiels -1 V/ESS ; -1,1 V/ESS et -1,2 V/ESS

En présence d'adsorbat, nous pouvons écrire en première approximation que la charge q de l'électrode est de la forme :

$$q = q_0 (1-\theta) + q'\theta \quad (1)$$

q_0 étant la charge superficielle de l'électrode sans adsorbat, q' la charge superficielle de l'électrode saturée.

En dérivant l'équation (1) par rapport au potentiel on obtient :

$$C = \frac{dq}{dE} = C_0 (1-\theta) + C'\theta + (q'-q_0) \frac{d\theta}{dE} \quad (2)$$

on peut négliger $\frac{d\theta}{dE}$ lorsque la fréquence d'étude est assez élevée pour ne pas faire relaxer la concentration superficielle des molécules organiques ou lorsque cette relation est appliquée au potentiel d'adsorption maximale.

Par suite
$$C = C_0 (1-\theta) + C'\theta \quad (3)$$

et
$$\theta = \frac{C_0 - C}{C_0 - C'} \quad (4)$$

C_0 étant la capacité obtenue avec l'électrolyte support, C' la capacité correspondant à la saturation, posée a priori à $\theta = 1$ et C la capacité en présence d'additifs. Expérimentalement il a été montré que les valeurs de θ calculée par l'équation (4) qui ne sont pas purement thermodynamiques, sont comparables à celles obtenues par l'équation (2) [82].

Dans notre cas, nous avons négligé en première approche $\frac{d\theta}{dE}$ car nous avons montré, d'une part, que les tensio-actifs étudiés n'introduisent pas de dispersion supplémentaire et d'autre part, nous n'avons appliqué la relation (4) qu'aux potentiels d'adsorption maximale.

Dans le domaine des charges négatives, le potentiel d'adsorption maximale est -0,9 V/ESS avec une capacité minimale correspondante à $15 \mu\text{F cm}^{-2}$. Le domaine d'adsorption des charges positives est plus étendu. Deux potentiels ont été choisis pour le représenter : + 0,1 V/ESS et + 0,4 V/ESS. La valeur de la capacité minimale est de $10 \mu\text{F cm}^{-2}$.

Les trois isothermes $\theta = f(\log c)$ représentées figure III.12 indiquent bien que les modalités d'adsorption du F1110 sont différentes dans les deux domaines de potentiels. Dans le domaine centré sur $-0,9$ V/ESS, le taux de recouvrement atteint rapidement la saturation. Par contre, nous remarquons que pour des potentiels situés dans le domaine d'adsorption des charges positives ($0,1$ V/ESS et $0,4$ V/ESS), l'isotherme comporte un plateau et une inflexion traduisant un changement de l'état adsorbé à la surface en fonction de la concentration. Ce comportement peut traduire le passage d'une position horizontale à une position verticale [46] ou bien le passage de la monocouche à la bicouche avec les molécules orientées perpendiculairement à la surface [40].

La valeur différente obtenue pour $C' = C$ ($\theta = 1$) dans les deux domaines et l'existence du pic de transition suggèrent une orientation différente pour les molécules de F1110 adsorbées dans les deux domaines.

Pour les trois isothermes, une baisse de θ aux concentrations supérieures à la concentration micellaire critique ($c.m.c = 5,75 \cdot 10^{-4}$ M) est observée. La décroissance est moins prononcée pour l'isotherme à $E = -0,9$ V/ESS.

Ces résultats ne suffisent pas pour émettre une hypothèse concernant l'orientation de la molécule adsorbée de F1110 selon le potentiel ou la concentration. Cependant, pour essayer de mieux définir les modalités d'adsorption et comprendre le rôle des chaînes hydrophiles ou hydrophobes, nous avons étudié dans un premier temps des FORAFAC ioniques (anionique et cationique) et dans un deuxième temps, un tensio-actif non ionique hydrogéné, le H1110, comparable au F1110.

III.2.2 Tensio-actif perfluoré cationique F1098



III.2.2.1 *voltammogramme*

Aux très faibles concentrations c en F1098 ($c \leq 10^{-7}$ M), le voltammogramme de l'or est inchangé : nous observons la formation et la réduction de l'oxyde d'or. Par contre, à la concentration de $2 \cdot 10^{-7}$ M, il apparaît au cours des cycles, une inhibition de la formation de l'oxyde et de sa réduction [figure III.13]. Les potentiels de formation et de réduction ne sont pas déplacés mais les quantités d'électricité d'oxydation et de réduction sont diminuées. Aucun pic dû à la présence du F1098 n'apparaît. Ceci suggère que le passage dans la zone anodique favorise

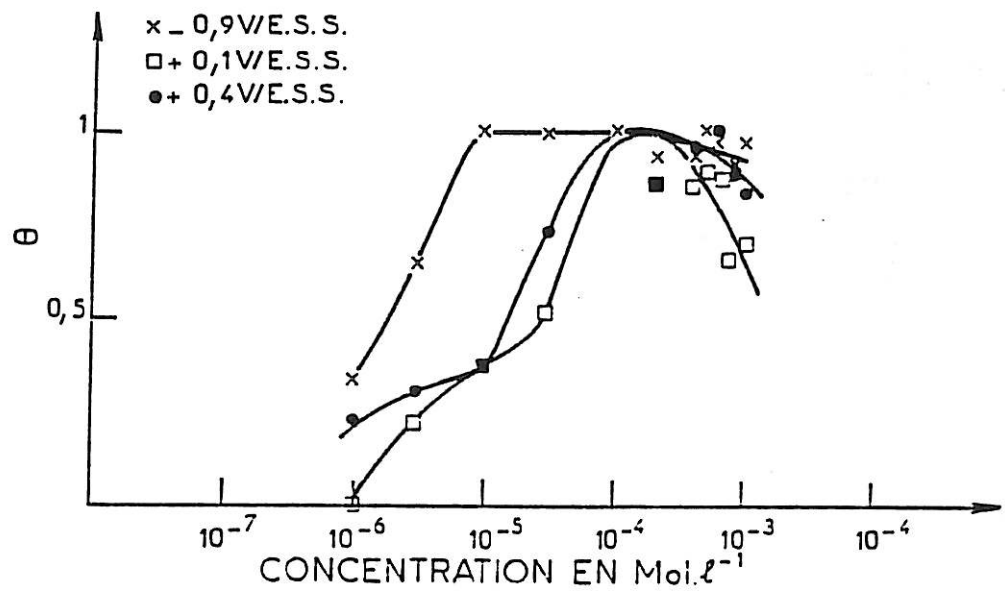


Figure III.12 : Isothermes d'adsorption déduites des capacités présentées sur les figures III.7 et III.8 pour les potentiels $-0,9$ V/ESS ; $+0,1$ V/ESS et $+0,4$ V/ESS.

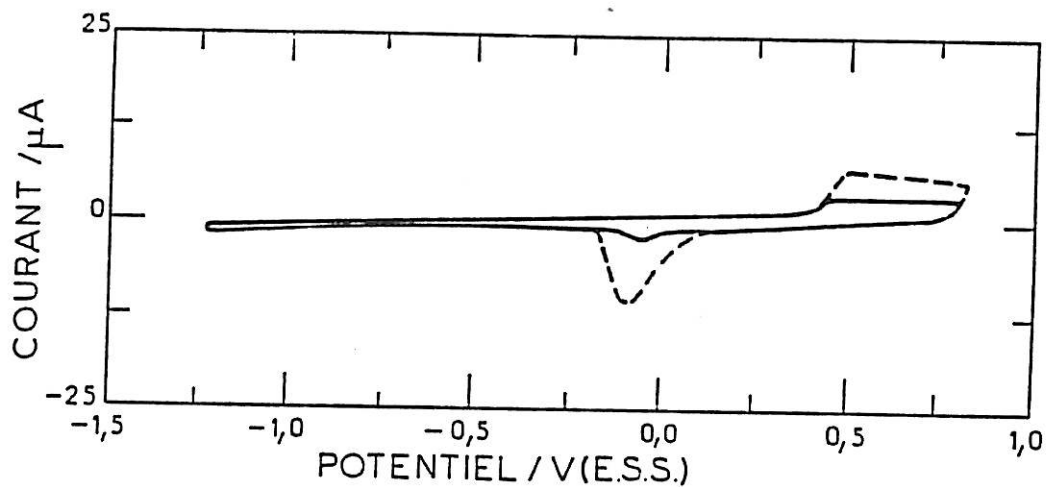


Figure III.13 : Voltammogrammes obtenus avec l'électrode d'or en milieu sulfate de sodium 10^{-2} M
 ---- sans additif — avec F1098 $2 \cdot 10^{-7}$ M
 vitesse de variation de potentiel $v = 45$ mV s $^{-1}$
 vitesse de rotation de l'électrode : $\Omega = 650$ tr mn $^{-1}$

l'adsorption de ce tensio-actif aux faibles concentrations en créant vraisemblablement des liaisons molécules-oxyde d'or. Dès la concentration de 5.10^{-7} M, nous n'observons plus la formation et la réduction de l'oxyde ; après quelques cycles, le voltammogramme est plat. Le F1098 a entièrement bloqué la surface. Aux plus fortes concentrations, un seul passage dans la zone anodique suffit pour que le voltammogramme soit plat.

III.2.2.2 courbes capacité-potential en fonction de la concentration en F1098. ($\Omega = 650 \text{ tr mn}^{-1}$)

Comme le laissait prévoir l'étude du voltammogramme, il est difficile de suivre progressivement la courbe capacité-potential en fonction de la concentration en F1098. En effet, aux très faibles concentrations ($c \leq 10^{-7}$ M), la courbe capacité-potential est comparable à celle obtenue dans le cas du métal nu [figure III.14]. A 2.10^{-7} M, après plusieurs cycles successifs ayant provoqué une activation de l'adsorption dans la zone d'oxydation [0,3 V/ESS ; 0,8 V/ESS], la capacité est déjà fortement abaissée sur une grande partie du domaine de potentiel étudié et sa valeur moyenne est égale à $8 \mu\text{F cm}^{-2}$. Seul un pic de capacité à 0,1 V/ESS se maintient dans le domaine correspondant au pic d'adsorption spécifique des ions sulfate. Dès 5.10^{-7} M la valeur de la capacité tombée à $1 \mu\text{F cm}^{-2}$ sur la majeure partie du domaine, remonte progressivement à partir de -1 V/ESS pour atteindre la valeur de $8 \mu\text{F cm}^{-2}$ à -1,4 V/ESS et $9 \mu\text{F cm}^{-2}$ à -1,5 V/ESS suggérant une désorption dans cette zone. Mais dès la concentration de 5.10^{-6} M, cette remontée disparaît et la capacité de double couche prend une valeur moyenne de $0,6 \mu\text{F cm}^{-2}$ sur tout le domaine de potentiels.

L'adsorption du F1098 est alors stable jusqu'aux potentiels de dégagement gazeux soit + 1,2 V/ESS, potentiel du dégagement d'oxygène, et -1,4 V/ESS, potentiel du dégagement d'hydrogène. Ce comportement conservé jusqu'à la concentration de 6.10^{-4} M suggère la formation d'un film compact avec une orientation rigoureuse. A 10^{-3} M, nous observons une augmentation de la capacité dans la zone des charges positives, signe d'une désorption partielle.

L'évolution des courbes capacité-potential en fonction de la concentration en F1098 étant brutale, aucune étude sur la variation de la vitesse de rotation de l'électrode n'a été faite.

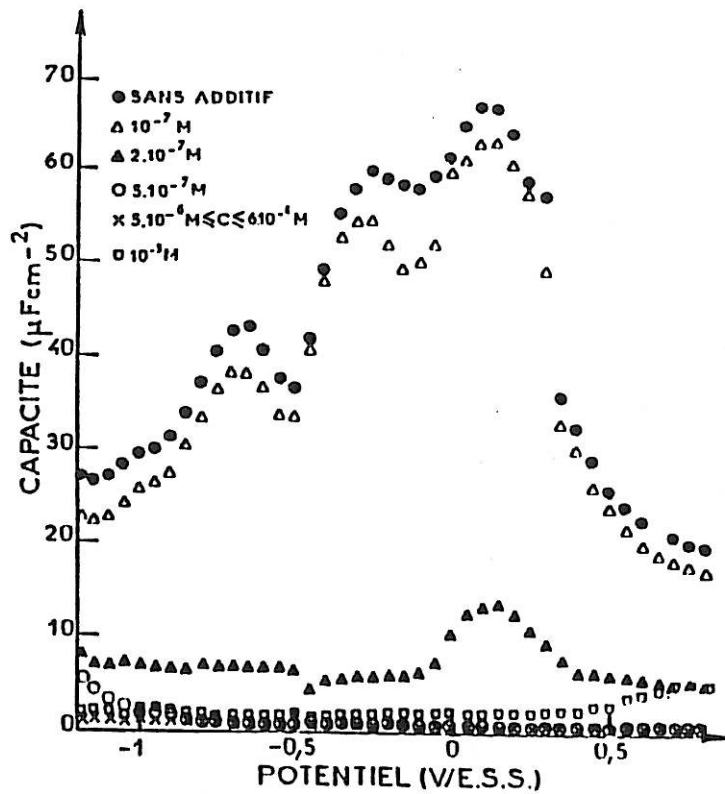


Figure III.14 : Influence de la concentration c de F1098 sur la capacité de double couche $0 \leq c \leq 10^{-3} \text{ M}$ $\Omega = 650 \text{ tr mn}^{-1}$

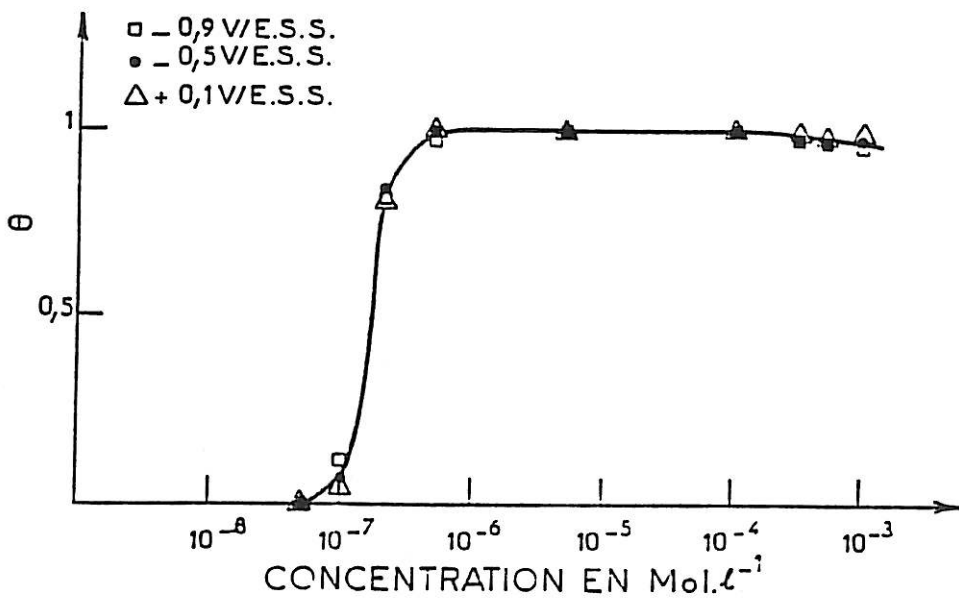


Figure III.15 : Isotherme d'adsorption déduite des capacités présentées sur la figure III.14 pour les potentiels $-0,9 \text{ V/ESS}$; $-0,5 \text{ V/ESS}$ et $0,1 \text{ V/ESS}$

III.2.2.3 isothermes d'adsorption $\theta = f(\log c)$. ($\Omega = 650 \text{ tr mn}^{-1}$)

Nous avons tracé trois isothermes correspondant chacune à un potentiel différent : -0,9 V/ESS représente la zone des charges négatives, -0,5 V/ESS le potentiel de charge nulle E_0 et + 0,1 V/ESS la zone des charges positives. Les isothermes ont été calculées, comme précédemment dans le cas du F1110, à partir des capacités par la formule (4) correspondant au modèle de double couche de Frumkin. Dans ce cas, la valeur de la capacité minimale est la même pour tout le domaine de potentiels et est égale à $0,6 \mu\text{F cm}^{-2}$. Nous remarquons que pour les trois potentiels [figure III.15], l'allure de l'isotherme est identique. En effet, dans les trois cas, le passage entre $\theta = 0$ et $\theta = 1$ est très brutal : le plateau ($\theta = 1$) est atteint dès que la concentration est égale à $5 \cdot 10^{-7} \text{ M}$. D'après cette brusque transition il doit exister de fortes attractions intermoléculaires et il est peu vraisemblable que la molécule se réoriente en fonction de la concentration. Nous observons une très légère décroissance à partir des concentrations supérieures à la c.m.c ($c \geq 2,87 \cdot 10^{-4} \text{ M}$) mais elle est beaucoup moins prononcée que dans le cas du F1110.

Le mode d'adsorption du F1098 est donc probablement toujours le même quelle que soit la charge de l'électrode d'or, en accord avec l'absence de pic de transition sur les courbes capacité-potentiel.

III.2.3 Tensio-actif perfluoré anionique F1176 : $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{-C}_2\text{H}_4\text{.SO}_3 \text{ K}$

Dans ce cas, l'étude a été limitée par la solubilité du tensio-actif dans le milieu, se situant aux alentours de $5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$.

III.2.3.1 voltammogramme

Quelle que soit la concentration employée dans le domaine explorable, le voltammogramme de l'or en présence de F1176 est identique à celui obtenu sans additif.

III.2.3.2 courbes capacité-potentiel en fonction de la concentration en F1176. ($\Omega = 650 \text{ tr mn}^{-1}$)

Pour une concentration c suffisante en F1176, un seul domaine d'adsorption est mis en évidence. Il se situe dans le domaine des charges positives et est centré sur 0 V/ESS [figure III.16]. Aux faibles concentrations ($c \leq 10^{-4} \text{ M}$), la

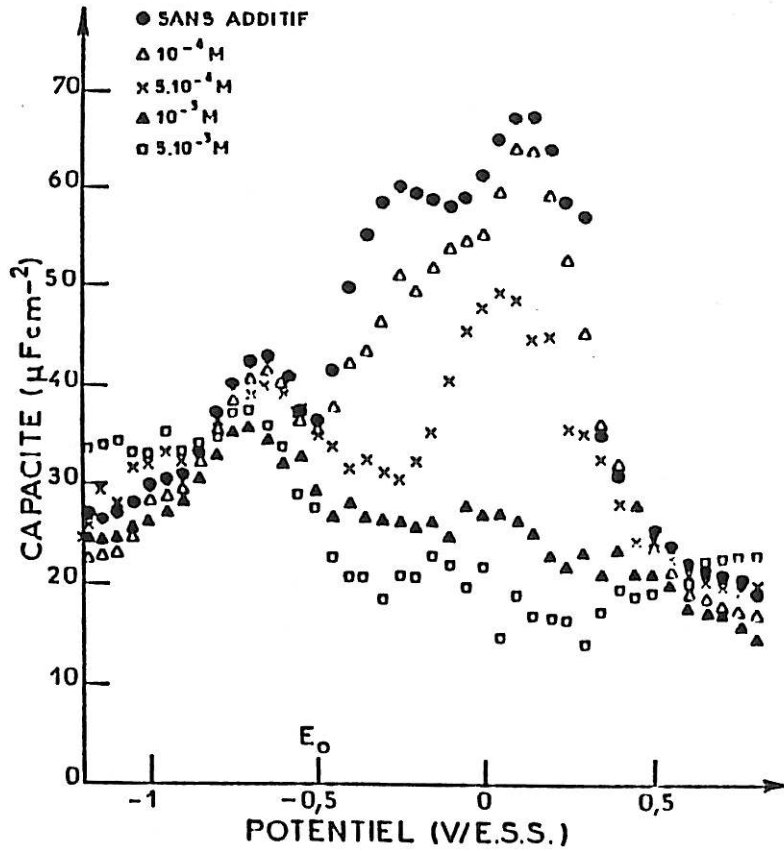


Figure III.16 : Influence de la concentration c de F1176
 $0 \leq c \leq 5.10^{-3} \text{ M}$ $\Omega = 650 \text{ tr mn}^{-1}$

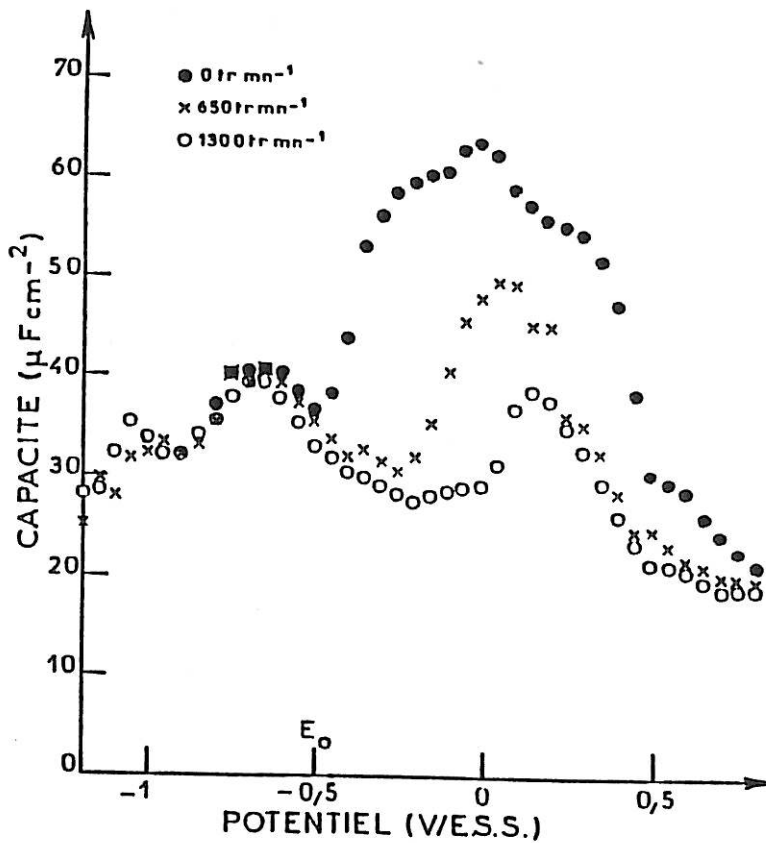


Figure III.17 : Influence de la vitesse de rotation Ω de l'électrode sur la capacité de double couche en présence de F1176 à une concentration de 5.10^{-4} M

courbe capacité-potentiel est comparable à celle obtenue sur le métal nu dans tout le domaine de potentiel étudié. L'adsorption, matérialisée par une baisse de capacité significative, ne débute qu'à partir de $5 \cdot 10^{-4}$ M. La capacité continue ensuite de décroître progressivement dans ce domaine jusqu'à la concentration de $5 \cdot 10^{-3}$ M. La limite de solubilité du F1176 étant dépassée à cette concentration, nous n'avons pu concentrer davantage la solution afin de savoir si la capacité minimale était atteinte. Nous remarquons que le pic d'adsorption spécifique des ions sulfates à $+ 0,1$ V/ESS se maintient encore aux faibles concentrations en additif, comme nous l'avions déjà noté précédemment pour le F1110 et F1098. La présence du F1176 n'altérant pas le voltammogramme de l'or, on peut penser que l'additif ne modifie pas le processus d'oxydoréduction de l'or en milieu sulfate de sodium ou bien que la vitesse de balayage v employée ($v = 45 \text{ mV s}^{-1}$) est trop rapide dans ce cas pour détecter une adsorption. Nous observons une désorption des molécules lorsque l'oxyde d'or se forme : les capacités tendent toutes vers une valeur limite égale à $20 \pm 2 \mu\text{F cm}^{-2}$ à $+ 0,8$ V/ESS correspondant à la valeur obtenue en l'absence de tensio-actif.

En ce qui concerne le domaine des charges négatives ($-1,2$ V/ESS ; $-0,5$ V/ESS), aucune baisse significative de la capacité n'est enregistrée. Ceci indique que soit les molécules organiques ne s'adsorbent pas dans cette région, soit elles s'adsorbent uniquement sur des sites spécifiques de même charge.

III.2.3.3 courbes capacité-potentiel en fonction de la vitesse de rotation Ω . [F1176] = $5 \cdot 10^{-4}$ M

Comme dans le cas du F1110, l'augmentation de la vitesse de rotation provoque un abaissement notable et irréversible de la capacité uniquement dans le domaine des charges positives [figure III.17]. En effet, lorsque nous polarisons l'électrode d'or à 0 V/ESS, nous observons une forte baisse de capacité si Ω varie de 0 à 1300 tr mn^{-1} . Par contre, l'augmentation de la capacité n'est pas notée lors du passage inverse c'est-à-dire de 1300 à 0 tr mn^{-1} . Comme dans le cas du F1110, cette irréversibilité suggère une réorientation des molécules adsorbées aux faibles concentrations due à l'écoulement du fluide et provoquant une augmentation du taux de blocage de la surface.

III.2.3.4 isothermes d'adsorption $\theta = f(\log c)$. ($\Omega = 650 \text{ trmn}^{-1}$)

Le comportement du F1176 dans le domaine d'adsorption détecté est exprimé par une isotherme qui a été calculée pour le potentiel 0,1 V/ESS [figure III.18] par la formule (4) en considérant que la capacité minimale a été atteinte pour la concentration de $5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ($C' = 17,5 \mu\text{F cm}^{-2}$). Le taux de recouvrement θ évolue progressivement en fonction de la concentration.

III.2.4 Tensio-actif hydrogéné non ionique H1110 : $(\text{C}_{10}\text{H}_{21}-(\text{OC}_2\text{H}_4)_{11}-\text{OH})$

L'étude de ce tensio-actif a été entreprise afin de connaître le rôle des chaînes fluorées dans les modalités d'adsorption de ce type de molécule. L'adsorption du F1110 tensio-actif non ionique, mettant en évidence deux domaines d'adsorption ayant des comportements différents vis-à-vis de la concentration en additifs et de la rotation, il nous a semblé plus intéressant d'étudier un tensio-actif hydrogéné proche du F1110, qu'un composé hydrogéné voisin des tensio-actifs ioniques (F1098-F1176).

Pour effectuer cette comparaison, nous avons pris un corps hydrogéné possédant un caractère hydrophobe comparable à celui du F1110. Selon Matos et al [14], une hydrophobie équivalente s'obtient entre une molécule du type $\text{CF}_3-(\text{CF}_2)_m \text{CH}_2(\text{OCH}_2 \text{CH}_2)_n-\text{OH}$ et une du type $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{m'} \text{CH}_2(\text{OCH}_2 \text{CH}_2)_n-\text{OH}$ quand la relation empirique $m' + 1 = 2,91 + 0,11 n - 2 \log c_1$ est satisfaite ; c_1 étant la concentration micellaire critique du composé fluoré en mol.l^{-1} . Dans notre cas, nous obtenons $m' = 9,76$, et la structure correspondante est :



Commercialement, le produit H1110 était celui qui se rapprochait le plus de la formule empirique obtenue.

III.2.4.1 voltammogramme [figure III.19]

Nous remarquons que l'addition de H1110 provoque l'inhibition de la formation de l'oxyde d'or et de sa réduction. Contrairement au F1110, le H1110 n'active pas la réduction de l'oxyde et inhibe davantage l'oxydation de l'or. Par contre, comme dans le cas du F1110, le pic d'oxydation est précédé par une vague correspondant à l'oxydation du produit. Ce produit se désorbe probablement lorsque l'oxyde se forme, la quantité d'électricité passant lors de la réduction ($Q_{\text{red}} = 1,43 \cdot 10^{-4} \text{ C cm}^{-2}$) étant plus faible que celle passant lors de l'oxydation ($Q_{\text{ox}} = 5,36 \cdot 10^{-4} \text{ C cm}^{-2}$).

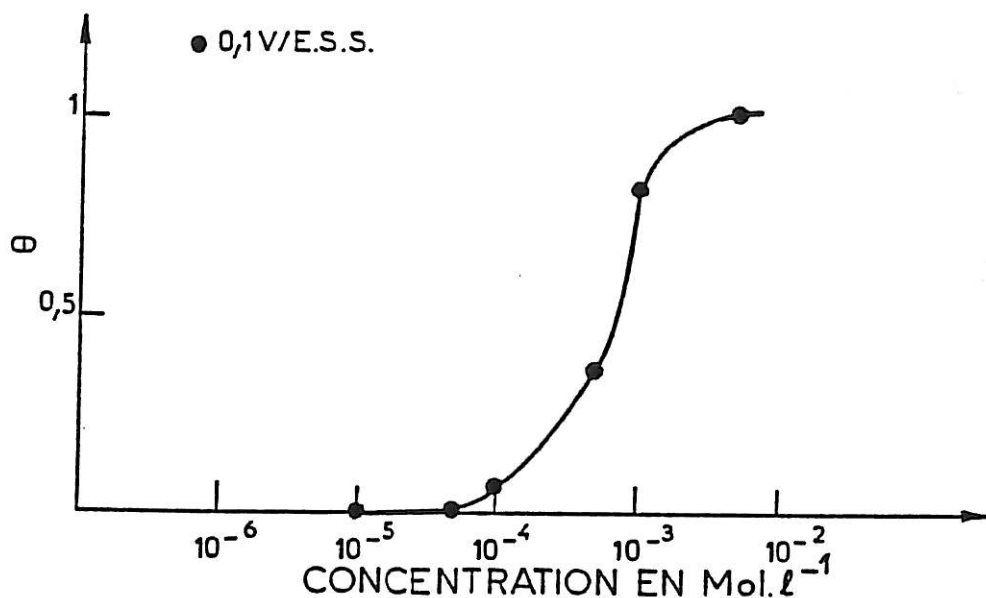


Figure III.18 : Isotherme d'adsorption déduite des capacités présentées sur la figure III.16 pour le potentiel + 0,1 V/ESS

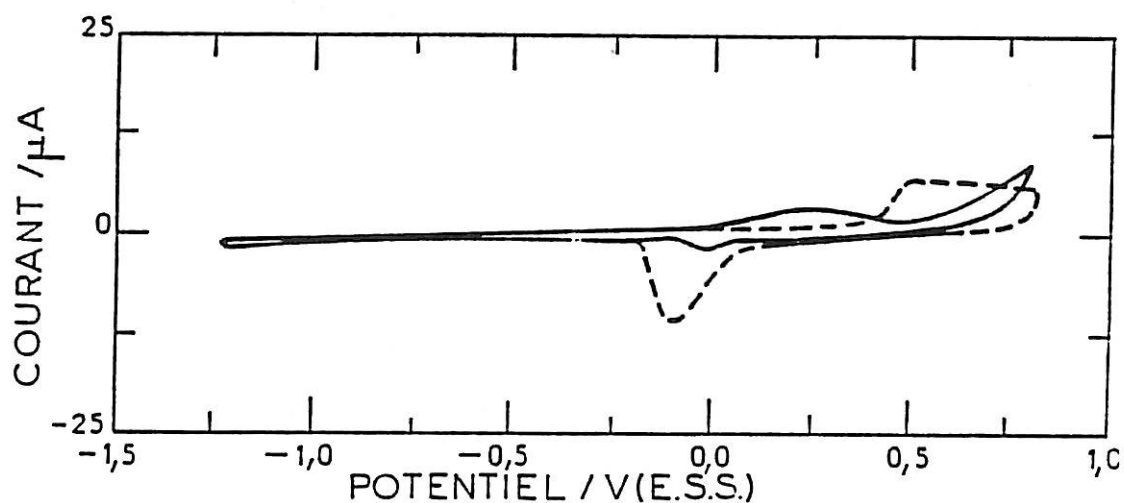


Figure III.19 : Voltammogrammes obtenus avec l'électrode d'or en milieu sulfate de sodium 10^{-2} M
 ---- sans additif — avec H1110
 vitesse de variation de potentiel $v = 45 \text{ mV s}^{-1}$
 vitesse de rotation de l'électrode $\Omega = 650 \text{ tr mn}^{-1}$

Cette différence observée dans la zone d'oxydoréduction de l'or entre le F1110 et le H1110 suggère une interaction différente des deux produits avec l'oxydation de l'or. Le F1110 aurait plutôt tendance, en s'adsorbant, à modifier la composition de l'oxyde d'or, la vague de réduction étant déplacée dans le sens positif. Le H1110 ne provoquerait qu'une simple inhibition de l'oxyde sans modifier sa composition : la vague de réduction se situe au même potentiel mais la quantité d'électricité de réduction, en présence de H1110 est nettement plus faible qu'en son absence. D'autre part, aucun courant de réduction du H1110 n'est observé, au delà de -1 V/ESS, ce qui indique l'absence de décomposition du produit.

III.2.4.2 courbes capacité-potentiel en fonction de la concentration en H1110. ($\Omega = 650 \text{ tr mn}^{-1}$)

Les courbes capacité-potentiel tracées en fonction de la concentration c en H1110 montrent aux faibles concentrations ($c \leq 10^{-4} \text{ M}$), un seul domaine d'adsorption caractérisé par un abaissement de capacité compris entre -1 V/ESS et 0,1 V/ESS. Par contre pour des concentrations supérieures, deux domaines d'adsorption sont mis en évidence [figures III.20 - III.21].

* Le premier se situe dans la zone des charges négatives et est centré sur -0,9 V/ESS. A la concentration de 10^{-6} M , nous observons déjà un abaissement significatif de la capacité. Dès 5.10^{-6} M , la capacité C atteint une valeur minimale ($C = 12,5 \mu\text{F cm}^{-2}$) : la surface d'or est saturée. Ce comportement est similaire à celui observé dans le cas du F1110.

* Le deuxième se situe dans la zone des charges positives et couvre le domaine de potentiel [-0,5 V/ESS ; + 0,6 V/ESS]. Au potentiel de + 0,1 V/ESS, le pic d'adsorption-désorption des sulfates apparaît être amplifié aux faibles concentrations ($c \leq 5.10^{-5} \text{ M}$). La hauteur du pic augmente avec la concentration en additif et les capacités obtenues après le pic sont comparables à celles obtenues sur le métal nu. Cette augmentation de la hauteur du pic est liée à la cinétique d'adsorption des molécules, en accord avec la dispersion observée sur le spectre d'impédance [figure III.22].

Ce pic de capacité traduit le brusque changement de charge dû au remplacement brutal des molécules de H1110 s'adsorbant dans le domaine [-1 V/ESS ; 0 V/ESS] par les ions sulfate s'adsorbant aux potentiels plus positifs que 0,1 V/ESS. A 10^{-4} M , le pic de capacité décroît, suggérant que la compétition d'adsorption est en

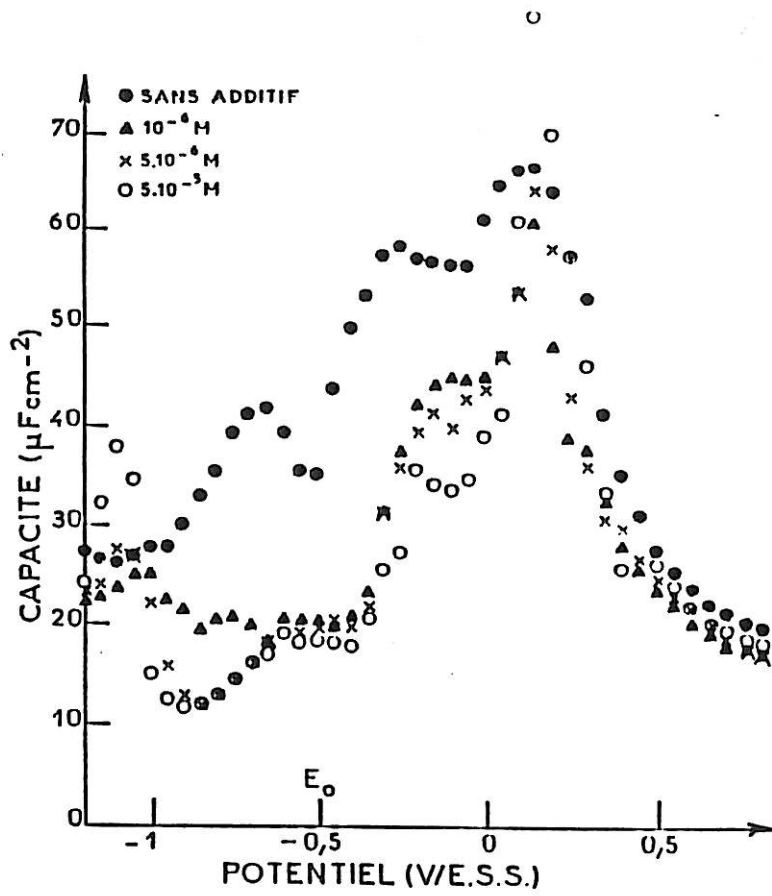


Figure III.20 : Influence de la concentration c de H1110 sur la capacité de double couche
 $0 \leq c \leq 5.10^{-5} \text{ M}$ $\Omega = 650 \text{ tr mn}^{-1}$

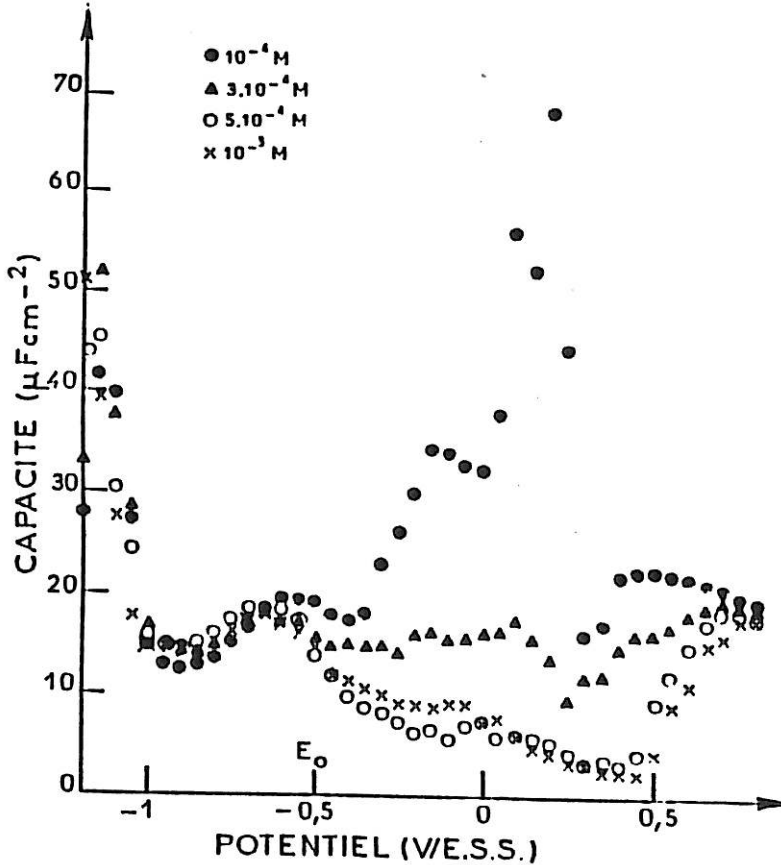


Figure III.21 : Suite de la figure III.20 $10^{-4} \text{ M} \leq c \leq 10^{-3} \text{ M}$

faveur des molécules de H1110 dans tout le domaine des charges positives. Un abaissement notable de la capacité est observé à 3.10^{-4} M. La saturation de la surface est atteinte à partir de 5.10^{-4} M, la capacité ayant une valeur minimale égale à $3 \mu\text{F cm}^{-2}$.

Sur l'ensemble des courbes [figures III.20 - III.21], on constate qu'il apparaît deux pics de capacité et une remontée traduisant une désorption totale ou partielle des molécules.

Le premier pic se situe dans la zone des charges négatives à $-1,1$ V/ESS. Il reflète la désorption de la molécule à ce potentiel : quand la concentration augmente, la hauteur du pic augmente et son potentiel se déplace légèrement vers les potentiels négatifs. Dans le cas du F1110, la désorption s'accompagnait d'une réduction.

Le deuxième pic de capacité est centré sur $-0,6$ V/ESS, potentiel proche du potentiel de charge nulle E_0 . Nous pouvons rapprocher ce pic de celui obtenu avec le F1110 bien que sa hauteur soit inférieure et indépendante de la concentration. En effet, les valeurs de capacité obtenues à ce pic et de part et d'autre de ce pic étant plus faibles que celles obtenues sur l'or seul, il pourrait s'agir, là encore, d'un pic de transition entre deux formes adsorbées. Comme nous l'avons précédemment observé avec le F1110, ce pic n'apparaît pas nettement à faible concentration, suggérant une unique orientation sur tout le domaine de potentiel.

La remontée de capacité se situe dans la zone de charges positives [$0,6$ V/ESS ; $0,8$ V/ESS]. Conformément à ce que nous avons observé pour les trois autres tensio-actifs, le H1110 se désorbe lorsque l'oxyde d'or se forme.

A partir d'une certaine concentration deux domaines d'adsorption étant mis en évidence, nous allons maintenant étudier l'influence de la rotation de l'électrode sur les modalités d'adsorption.

III.2.4.3 courbes capacité-potentiel en fonction de la vitesse de rotation. Ω . [H1110] = 3.10^{-4} M

A la concentration de 3.10^{-4} M, la saturation de la surface est atteinte dans le domaine des charges négatives mais pas dans le domaine des charges positives.

Nous remarquons que le domaine d'adsorption centré sur $-0,9$ V/ESS est indépendant de la rotation [figure III.23] impliquant qu'il existe un simple équilibre

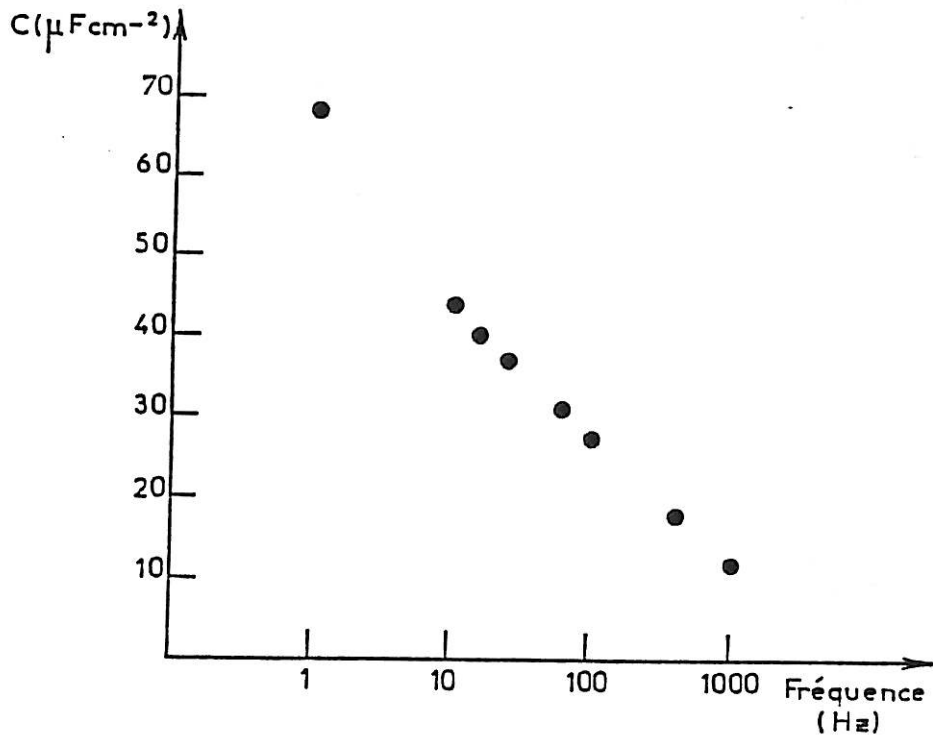


Figure III.22 : Variation de la capacité avec la fréquence pour $E = +0,1$ V/ESS en présence de $5 \cdot 10^{-5}$ M H1110 $\Omega = 650$ tr mn $^{-1}$

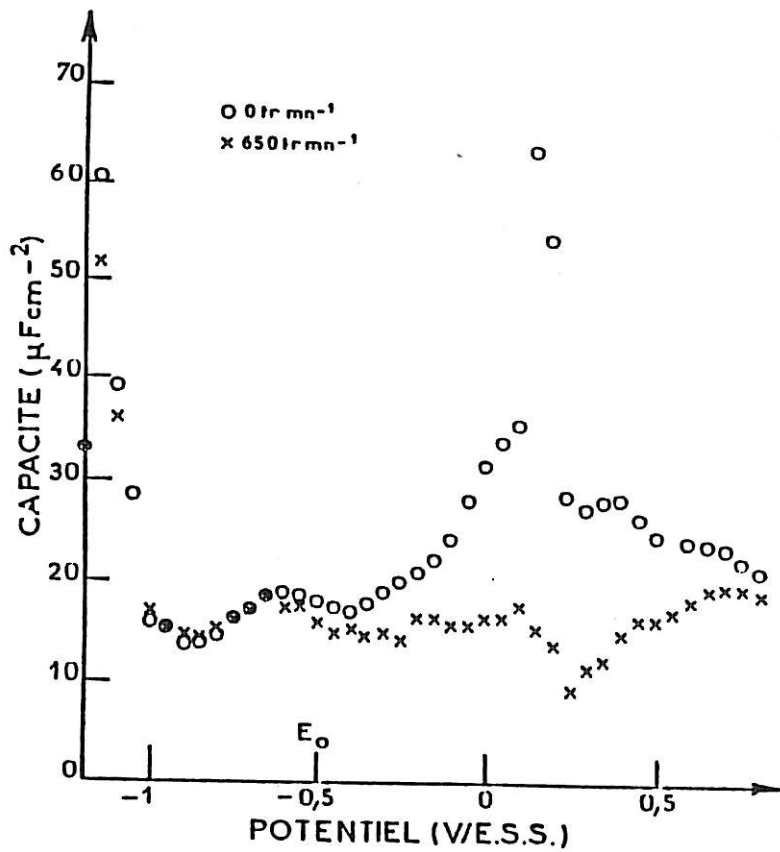


Figure III.23 : Influence de la vitesse de rotation Ω de l'électrode sur la capacité de double couche en présence de H1110 à une concentration de $3 \cdot 10^{-4}$ M

adsorption-désorption du H1110. Par contre, nous notons une influence de la vitesse de rotation dans le domaine des charges positives comparable à celle observée dans l'étude du F1110 et du F1176. Dans ce cas encore, l'accélération provoque une adsorption irréversible suggérant une réorientation de la molécule organique, en fonction de la rotation, influençant le mode d'adsorption.

III.2.4.4 isothermes d'adsorption $\theta = f(\log c)$. ($\Omega = 650 \text{ tr mn}^{-1}$)

D'après les résultats précédents, nous avons tracé deux isothermes représentant chacune, un domaine d'adsorption différent. Elles ont été déduites des capacités par la formule (4) de Frumkin en adoptant :

$$C' = C(\theta=1) = 12,5 \mu\text{F cm}^{-2} \quad \text{pour le domaine des charges négatives centré sur } -0,9 \text{ V/ESS}$$

$$C' = C(\theta=1) = 3 \mu\text{F cm}^{-2} \quad \text{pour le domaine des charges positives étendu de } -0,5 \text{ V à } + 0,6 \text{ V/ESS}$$

Les deux isothermes représentées figure III.24 montrent bien que les modalités d'adsorption dans les deux domaines sont différentes. Dans le premier cas, $E = -0,9 \text{ V/ESS}$, le taux de recouvrement θ atteint rapidement la valeur de 1. L'allure est comparable à celle obtenue dans le cas du F1110 au même potentiel, mais la saturation est obtenue plus rapidement [figure III.25]. Nous notons qu'il existe une désorption partielle des molécules pour des concentrations supérieures à 10^{-4} M , concentration inférieure à la concentration micellaire critique ($\text{c.m.c.} = 8,88 \cdot 10^{-4} \text{ M}$).

Dans le deuxième domaine, l'évolution de l'isotherme est plus progressive. Aux faibles concentrations, le taux de recouvrement θ est quasiment indépendant de la concentration. A partir de $5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, θ augmente plus rapidement et atteint la valeur de 1 à $3 \cdot 10^{-4} \text{ M}$. Si nous comparons cette isotherme avec celle obtenue dans le cas du F1110 à $+ 0,4 \text{ V/ESS}$ [figure III.25], nous remarquons que l'allure est sensiblement la même mais décalée d'une demie décade. En outre, le plateau se formant aux faibles concentrations est plus prononcé en présence de H1110. L'existence de ces deux plateaux traduit un changement d'orientation ou de structure (monocouche-bicouche) des molécules adsorbées en fonction de la concentration.

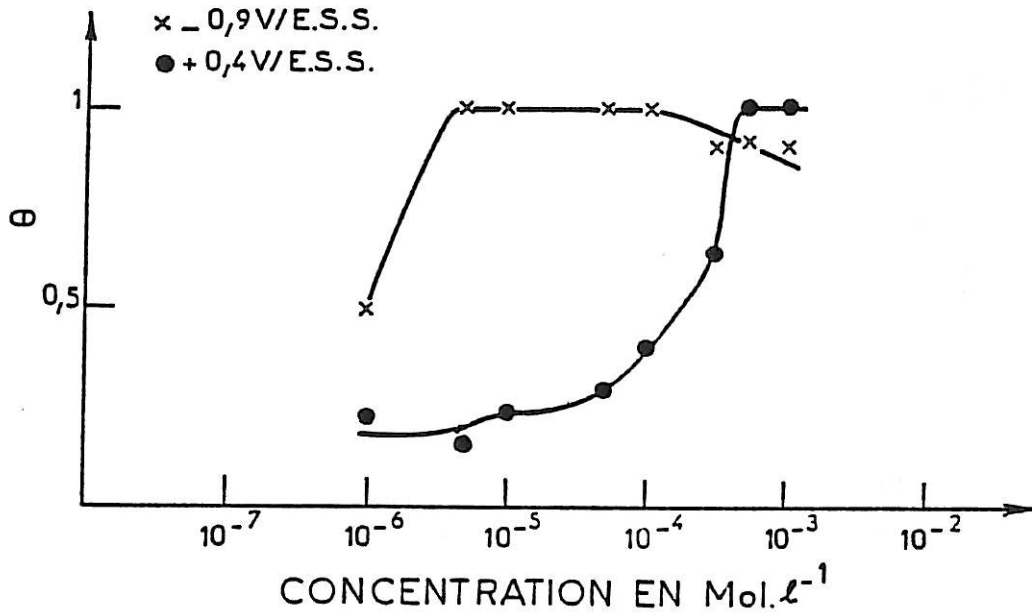


Figure III.24 : Isothermes d'adsorption déduites des capacités présentées sur les figures III.20 et III.21 pour les potentiels $-0,9\text{ V/ESS}$ et $+0,4\text{ V/ESS}$

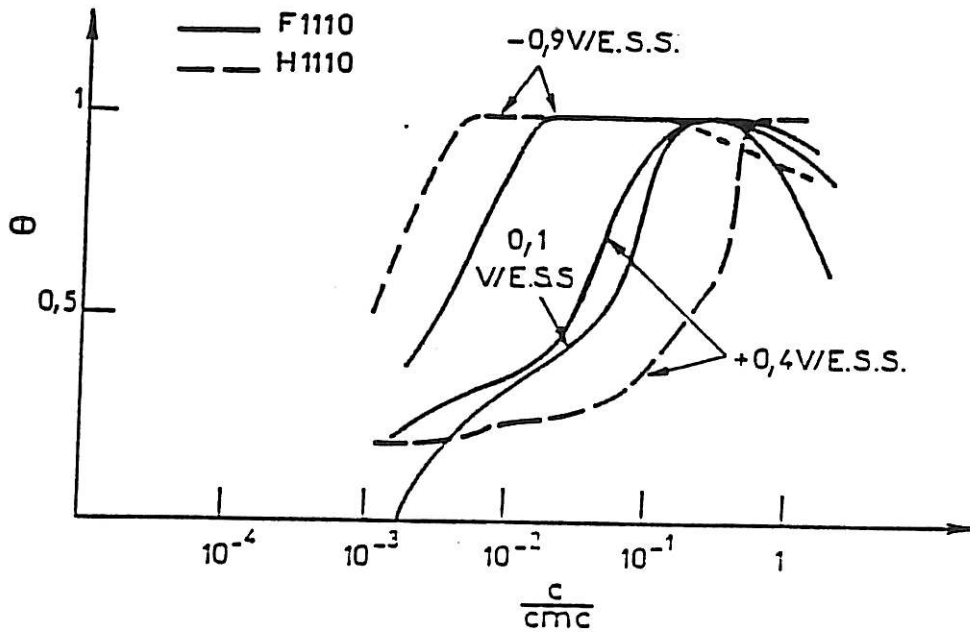


Figure III.25 : Isothermes d'adsorption $\theta = f(\log \frac{c}{\text{c.m.c.}})$ pour les composés F1110 et H1110.

De plus, la différence notable entre les caractéristiques des deux isothermes, associée à la présence d'un pic de transition observé à $-0,6$ V/ESS suggère une orientation différente du H1110 en fonction du potentiel.

A partir de l'ensemble des résultats obtenus sur les capacités de double couche donnant accès au taux de recouvrement de ces quatre tensio-actifs, nous allons tenter de décrire les modalités d'adsorption de ces molécules en fonction du potentiel et de la concentration, en liaison avec leur structure moléculaire.

III.3 Discussion et conclusion

A partir des diminutions de capacité qui caractérisent l'adsorption du tensio-actif, nous allons évaluer et comparer les domaines d'adsorption des différentes molécules.

- dans le domaine de potentiels étudié, le comportement de l'électrode d'or ainsi que les domaines d'adsorption des tensio-actifs sont récapitulés dans le tableau III.1.

POTENTIEL (V/ESS)	-1,2 V	-0,5 V	+0,8 V
Charge du métal	-		+
Espèces majoritaires près de l'électrode	Na ⁺ H ⁺	SO ₄ ²⁻	OH ⁻
F1110	c ≤ 3.10 ⁻⁵ M	-1,2 V -1 V -1 V	+0,1 V +0,1 V +0,8 V
	c > 3.10 ⁻⁵ M	-1,2 V -1 V -1 V -0,6 V -0,6 V -0,4 V -0,4 V	+0,6 V +0,6 V +0,6 V +0,6 V
H1110	c ≤ 10 ⁻⁴ M	-1,2 V -1 V -1 V	+0,1 V +0,1 V +0,8 V
	c > 10 ⁻⁴ M	-1,2 V -1 V -1 V -0,7 V -0,7 V -0,5 V -0,5 V	+0,6 V +0,6 V +0,6 V +0,6 V
F1098	c ≥ 5.10 ⁻⁷ M	-1,2 V	+0,8 V
F1176	c > 5.10 ⁻⁴ M	-1,2 V	+0,8 V

Tableau III.1

On note que la zone des potentiels d'adsorption du F1098 s'étend dans la zone des charges négatives jusqu'au potentiel de $-1,4$ V/ESS et dans la zone des charges positives jusqu'au potentiel de $1,2$ V/ESS.

On remarque que selon la molécule étudiée, divers domaines d'adsorption peuvent être définis.

Le tensio-actif cationique est le plus actif car on observe un grand domaine de potentiels d'adsorption dès les faibles concentrations, l'anionique étant le moins actif vu le domaine restreint obtenu pour de fortes concentrations. Avec les composés non ioniques, on n'observe aux faibles concentrations, qu'un seul domaine d'adsorption dans la zone de potentiels $[-1,2$ V/ESS ; $+ 0,1$ V/ESS]. Aux concentrations supérieures, le domaine unique se divise en deux, la zone de transition se situant aux environs du potentiel de charge nulle ($E_0 = -0,5$ V/ESS). Cette scission est obtenue à de plus faibles concentrations en présence du F1110. Par ailleurs, on peut mettre en évidence pour la plupart des molécules, un effet de la rotation de l'électrode pour des potentiels compris entre $-0,5$ V/ESS et $+ 0,8$ V/ESS : l'accélération de la vitesse de rotation provoque un abaissement irréversible de la capacité, traduisant une adsorption irréversible de la molécule sans flux de consommation.

L'orientation des tensio-actifs non ioniques dans les différents domaines peut varier, comme nous l'avons déjà montré, en fonction du potentiel et de la concentration en additif. Mais elle peut aussi dépendre du caractère hydrophile ou polaire du métal. Or l'étude de l'hydrophilie dans le cas de l'or est très controversée. En effet, selon certains auteurs [14,17,31,35], le comportement de l'or se rapprocherait de celui du mercure et aurait une tendance hydrophobe. Par contre, d'après Smith [84], l'or serait plutôt proche du gallium et aurait alors un caractère hydrophile. Nous allons donc, d'après les mesures de capacité, et selon l'hydrophilie du métal, évaluer les diverses orientations possibles des quatre tensio-actifs en liaison avec leur structure moléculaire.

Le F1110 et le H1110 ont des comportements similaires. Ils s'adsorbent à faible concentration dans un large domaine sous une seule forme, et à plus forte concentration on observe deux domaines d'adsorption correspondant à des modalités d'adsorption différentes. De plus, la présence du pic de transition aux concentrations élevées s'accorde avec une réorientation des molécules en fonction du potentiel.

Aux faibles concentrations, l'adsorption du F1110 et du H1110 s'effectue dans le domaine de potentiels $[-1,0$ V/ESS ; $+ 0,1$ V/ESS], les ions sulfate s'adsorbant

spécifiquement pour des potentiels plus positifs que 0,1 V/ESS. A ce stade [figure III.26.I] les molécules ont plutôt tendance à s'adsorber à plat [46,60], leur adsorption étant régie par les interactions surface-adsorbat. A plus fortes concentrations les deux domaines apparaissent. Dans le domaine de charges négatives, le comportement semblable observé quelle que soit la chaîne hydrophobe (fluorée ou hydrogénée) et la possibilité de réduction du F1110 ne pouvant se faire que si les liaisons $-CH_2OH$ sont proches de la surface, suggèrent que la tête hydrophile est proche de la surface. De plus, la saturation obtenue à relativement faible concentration dans l'électrolyte, suggère l'adsorption de molécules encombrantes. Tout ceci va dans le sens d'une adsorption à plat où les molécules sont parallèles à la surface, la formation de multicouches n'étant d'ailleurs pas exclue [53].

Dans ce cas, le caractère hydrophile de l'or ne joue pas un rôle primordial dans l'orientation des molécules, les deux parties, hydrophile et hydrophobe étant au contact du métal. Par contre, son rôle est déterminant dans l'orientation de la molécule dans le domaine des charges positives. En effet, si l'on considère que dans le domaine des charges négatives le F1110 et le H1110 sont à plat, il est probable que dans le domaine des charges positives, pour être en accord avec la présence du pic de réorientation (ou de transition), les tensio-actifs soient adsorbés perpendiculairement à la surface. De plus, dans ce domaine, les isothermes présentent deux plateaux impliquant une réorientation des molécules avec apparition de nouvelles interactions moléculaires en fonction de la concentration. Nous allons donc considérer deux cas possibles dans le domaine des charges positives : l'or hydrophile ou l'or hydrophobe.

Si l'or a une tendance hydrophile, nous pouvons supposer que, comme nous l'avons décrit dans le paragraphe I.2.3.3, le premier plateau correspond à la formation d'hémimicelles et qu'au deuxième plateau la bicouche est formée [37-43,45] [figure III.26. II-III.B]. Les molécules amphiphiles s'adsorbent alors dans un premier temps par leur tête hydrophile formant une monocouche hydrophobe. Puis, les queues hydrophobes se trouvant face à la solution, une deuxième couche viendrait former une bicouche hydrophile. La possibilité de former directement des admicelles est difficilement envisageable car elles n'ont été rencontrées que dans le cas de tensio-actifs ioniques en présence d'une surface à forte densité de charges [48].

Par contre, si l'or est hydrophobe, l'adsorption se ferait par les queues hydrophobes et le plateau obtenu pour $\theta=1$ correspondrait à une monocouche hydrophile [figure III.26.I-IIA] Le premier plateau correspondrait alors à une orientation des molécules semi-relevées, les queues hydrophobes se trouvant au

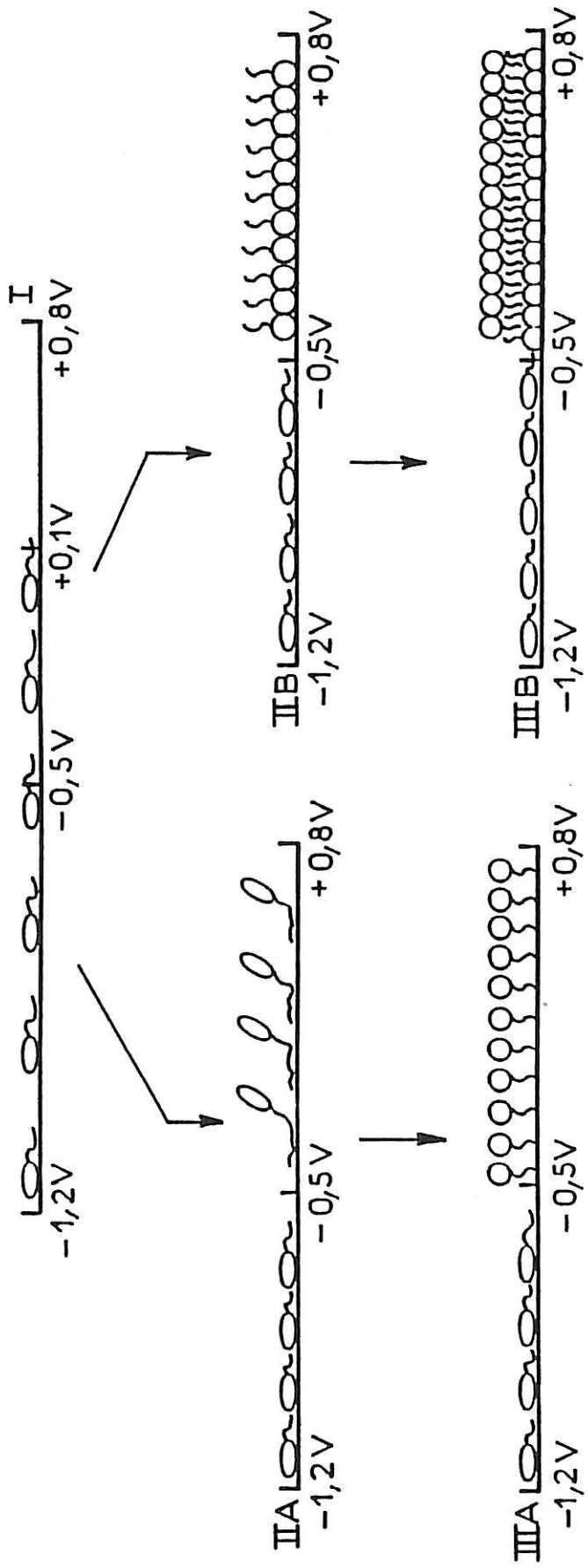


Figure III.26 : Modalités d'adsorption des deux tensio-actifs non ioniques : F1110 et H1110. Evolution de l'orientation des molécules en fonction de la concentration et des forces régissant l'adsorption.

contact de la surface et les têtes hydrophiles au contact de l'électrolyte. Le passage entre les deux plateaux traduirait un redressement progressif des molécules avec la concentration.

Ces deux hypothèses sont confortées par le comportement dans ce domaine des molécules vis-à-vis de la rotation. En effet, l'augmentation irréversible du taux de blocage de la surface provoquée par l'accélération de la rotation peut être raisonnablement due à l'augmentation de la surface occupée par la molécule, correspondant par exemple à un passage de la position debout à la position couchée. Ceci ne peut se réaliser qu'aux faibles concentrations car à plus forte concentration, les molécules sont plus serrées et des liaisons intermoléculaires peuvent se former empêchant l'aplatissement des molécules individuelles. L'irréversibilité de cette adsorption, créée par l'accélération de la rotation est expliquée par la possibilité d'une création irréversible de liaisons métal-molécule. Etant observée quelle que soit la chaîne hydrophile (F1110-F1176) ou hydrophobe (H1110-F1110) il est difficile d'envisager le type de liaison formé.

D'autre part, on remarque d'après les voltammogrammes que les deux tensio-actifs, le F1110 et le H1110 inhibent différemment la formation de l'oxyde d'or. Les mesures de capacité révèlent que leur comportement vis-à-vis des ions sulfate est différent. Ceci suggère une adsorption dans le domaine des charges positives par les queues hydrophobes, la tête hydrophile étant la même pour les deux molécules. Le F1110 et le H1110 s'adsorbent donc sous forme de monocouche hydrophile [figure III.26.I-III A]. De plus, à faible concentration, le pic de transition n'apparaît pas nettement, suggérant que le changement d'orientation des molécules n'est pas radical. Ceci est en accord avec la figure III.26.I-III A] montrant le passage à faible concentration, d'une position à plat à une position semi-relevée.

Par ailleurs, les voltammogrammes des tensio-actifs F1110 et H1110 révèlent une oxydation de la molécule précédant la formation de l'oxyde d'or. Les modalités d'adsorption décrites sur la figure III.26.I-III A ne sont pas en contradiction avec ces résultats. En effet on peut concevoir que la vitesse de balayage v imposée ($v = 45 \text{ mV s}^{-1}$) est trop rapide pour que les molécules aient le temps d'atteindre la position perpendiculaire ; elles seraient alors, lors du balayage, semi-relevées et la partie hydrophile serait assez proche de la surface pour venir s'oxyder.

Quant au F1176, tensio-actif anionique, il ne s'adsorbe que lorsque la charge du métal est opposée à la sienne, ce qui correspond à la zone de potentiels (-0,5V/ESS ; + 0,5 V/ESS). Aux très faibles concentrations, il est probable que les molécules s'adsorbent à plat individuellement [figure III.27.I]. Aux plus fortes concentrations plusieurs orientations du F1176 sur l'or sont envisageables. En effet deux forces rentrent en jeu : la force électrostatique et l'hydrophobie du métal.

Si la force électrostatique prime sur l'hydrophobie, la tête hydrophile (l'ion) va s'adsorber sur la surface et une bicouche hydrophile [37-43,45] pourra être envisagée [figure III.27.I-III A]. Dans ce cas, la possibilité de former directement des admicelles n'est pas rejetée [48]. Si l'hydrophobie prime sur la charge de l'ion, la queue hydrophobe va venir sur la surface présentant la tête hydrophile à la solution, formant alors une monocouche [figure III.27.I-II C].

Si les deux forces sont équivalentes, une adsorption à plat ne peut être écartée [figure III.27.I-II B]. On remarque qu'en présence d'un or à tendance hydrophile, il n'y a pas compétition entre la force électrostatique et l'hydrophilie du métal. Les effets des deux forces vont dans le même sens et suggèrent une même orientation pour le F1176 sur l'or.

D'après la littérature, seule la force électrostatique gouverne l'adsorption des tensio-actifs ioniques. L'hypothèse II.C est donc rejetée. Cette hypothèse était de plus, peu plausible car il apparaissait que les molécules chargées négativement, n'étaient pas attirées par une surface chargée positivement mais plutôt rejetées.

Nous écartons aussi l'hypothèse II.B car nous savons que l'augmentation de la vitesse de l'électrode provoque un blocage de la surface plus important de façon irréversible. L'adsorption à plat n'est pas en accord avec ce phénomène car elle correspond déjà au blocage le plus important.

L'hypothèse correspondant aux étapes I-III.A est donc la plus probable. D'ailleurs elle correspond à la modalité d'adsorption la plus souvent rencontrée dans la littérature dans le cas d'un tensio-actif anionique.

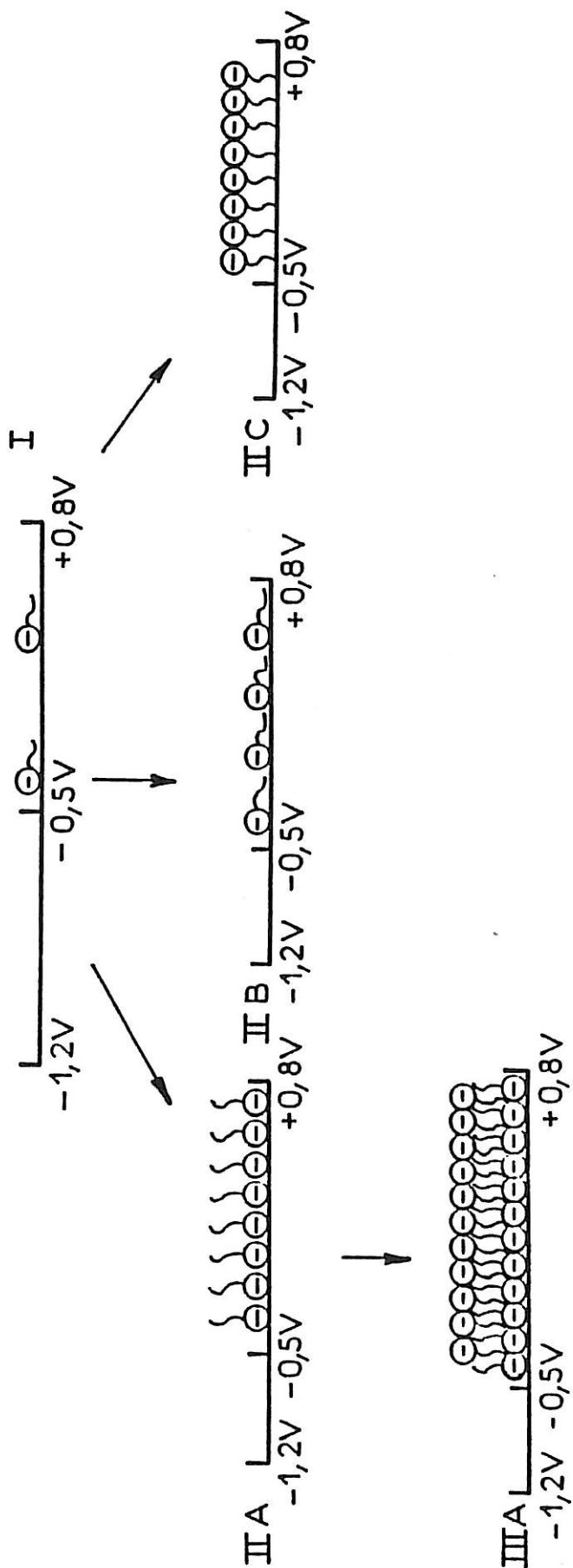


Figure III.27 : Modalités d'adsorption du tensio-actif anionique F1176. Evolution de l'orientation des molécules en fonction de la concentration et des forces régissant l'adsorption

Quant au F1098, le tensio-actif cationique, il a la possibilité lui aussi de s'adsorber par sa chaîne hydrophobe ou par sa chaîne hydrophile. A faible concentration, le F1098 doit s'adsorber préférentiellement à plat [figure III.28.I] car les forces régissant l'adsorption sont les interactions hydrophobes chaînes-surface [46,60]. A plus fortes concentrations trois orientations sont alors envisageables dont deux sont dictées par la structure de la chaîne hydrophile. En effet, la tête hydrophile étant constituée d'une fonction pyridinium, le F1098 peut s'adsorber soit par les électrons π du noyau aromatique [figure III.28.I-IIB] impliquant l'orientation à plat de la molécule, soit par l'azote chargé positivement impliquant une orientation perpendiculaire à la surface [figure III.28.I-IIIA]. Dans ce dernier cas, les queues hydrophobes (chaînes perfluorées) se trouvant face à la solution sous forme de monocouche, la formation d'une bicouche hydrophile est envisageable [figure III.28.II-IIIA]. Quant à l'adsorption par la chaîne hydrophobe suggérant que l'or a une tendance hydrophobe, elle implique une orientation perpendiculaire à la surface [figure III.28.I-IIC]. Seule la monocouche peut se former dans ce cas.

D'après l'allure de l'isotherme obtenue sur tout le domaine de potentiels étudié, on en déduit que le F1098 s'adsorbe et s'oriente de façon identique dans tout le domaine d'adsorption. Ceci est conforté par l'absence de pic de transition sur les courbes capacité-potentiel.

Si l'adsorption se faisait dans tout le domaine par l'azote chargé positivement, nous aurions probablement observé une désorption de la molécule quand le métal était chargé positivement, désorption provoquée par les répulsions électrostatiques existant entre le métal et la molécule. L'hypothèse I-III.A est donc rejetée.

On remarque d'après les mesures de capacité que la saturation est obtenue dès les très faibles concentrations ($c \geq 5 \cdot 10^{-6}$ M) et, d'après le voltammogramme, que des liaisons métal-molécule se créent au fur et à mesure des cyclages dans la région de l'oxydation de l'or. Par conséquent, nous envisageons plutôt pour le F1098, une adsorption à plat par les électrons π du noyau aromatique dans tout le domaine de potentiel étudié [figure III.28.I-IIB], la liaison métal-molécule renforçant l'adsorption se créant probablement entre l'azote chargé positivement et l'oxyde présent sur la surface.

Par ailleurs, l'hypothèse I-II.C est difficilement envisageable car il est peu probable que dans la région des charges négatives, les têtes hydrophiles chargées positivement ne soient pas attirées.

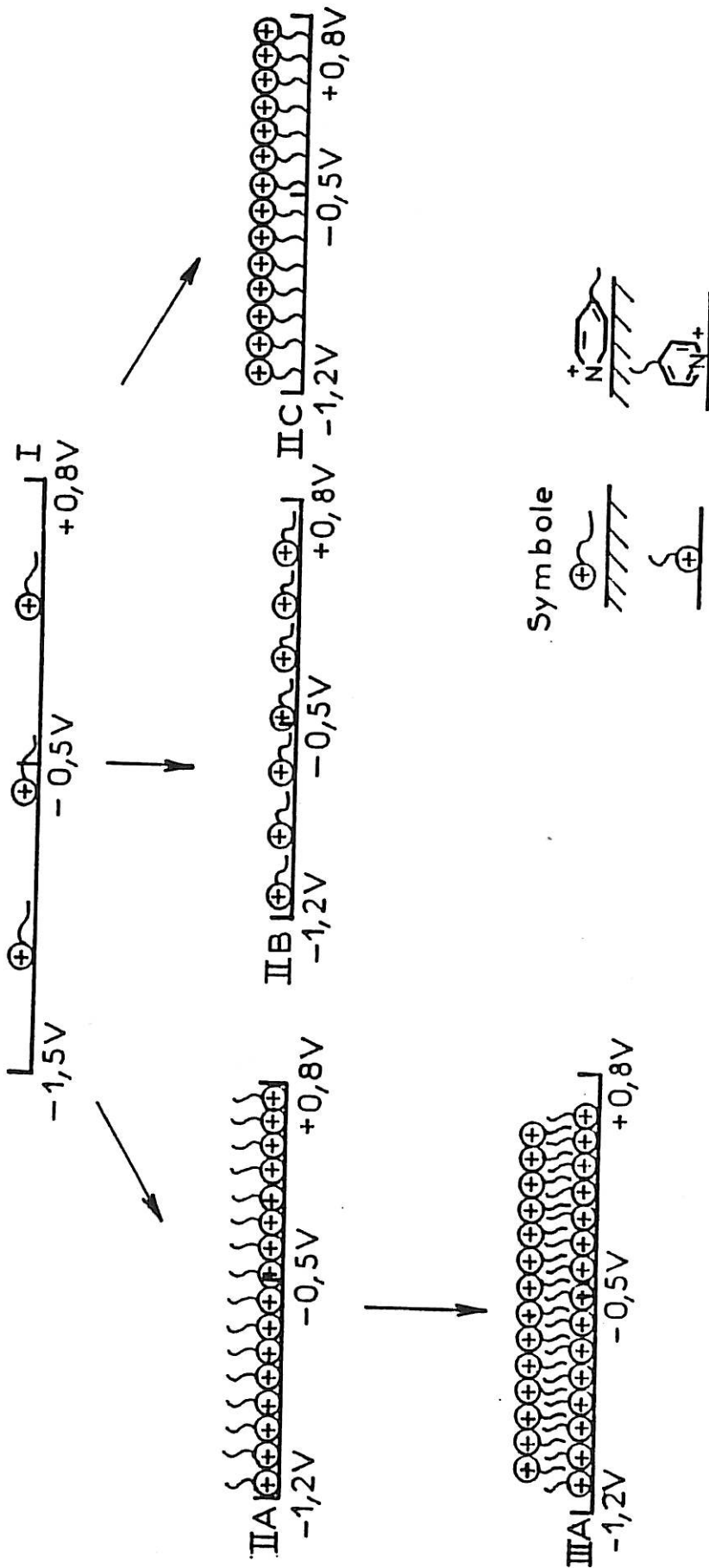


Figure III.28 : Modalités d'adsorption du tensio-actif cationique F1098. Evolution de l'orientation des molécules en fonction de la concentration et des forces régissant l'adsorption

A partir de ces résultats, regroupés sur la figure III.29, on peut remarquer que chaque tensio-actif a un comportement différent. En effet, on observe pour les deux tensio-actifs non ioniques, l'un ayant une chaîne hydrophobe fluorée (F1110) et l'autre, hydrogénée (H1110), deux zones d'adsorption. La première se situe dans le domaine des charges négatives dans lequel les molécules s'adsorbent à plat. La seconde se situe dans le domaine des charges positives dans lequel les molécules sont orientées perpendiculairement à la surface à forte concentration. Par contre, le tensio-actif anionique (F1176) ne s'adsorbe que dans le domaine des charges positives et la formation d'une bicouche hydrophile est envisagée. Quant au tensio-actif cationique, le F1098, il s'adsorbe à plat par les électrons π du noyau aromatique sur tout le domaine de potentiel étudié. De plus, lorsque nous comparons les deux tensio-actifs non ioniques, nous notons que le composé hydrogéné (H1110) est plus actif dans la zone des charges négatives, la concentration nécessaire pour atteindre la saturation étant plus faible que celle nécessaire en présence de F1110. Par contre, dans la zone des charges positives le F1110 est plus actif que le H1110.

En conclusion, nous pouvons dire que les mesures de capacités que nous avons effectuées nous ont permis d'évaluer les domaines de stabilité et d'adsorption des différents tensio-actifs, et d'émettre des hypothèses sur leurs modes d'adsorption en fonction de leur structure moléculaire, leur concentration en solution et leur potentiel d'adsorption.

Par ailleurs, afin de quantifier le nombre de molécules adsorbées sur la surface de l'électrode et pour avoir ainsi un accès direct à l'orientation de la molécule dans les différents domaines d'adsorption, nous avons tenté de mesurer à l'aide de la microbalance à quartz, le taux de recouvrement de la surface. Mais les différents essais que nous avons entrepris ne nous ont pas permis d'obtenir des résultats cohérents. En effet, les valeurs de masses et de capacités obtenues simultanément donnaient des résultats contradictoires. Ces diverses tentatives ont été reportées dans l'Annexe 3.

Après cette analyse de l'adsorption des tensio-actifs sur une électrode d'or en l'absence de réaction, nous allons maintenant étudier le comportement de ces mêmes additifs vis-à-vis de réactions électrochimiques se déroulant sur l'électrode. Deux cas ont été envisagés : la réaction redox FeII/FeIII et la réaction de dégagement d'hydrogène.

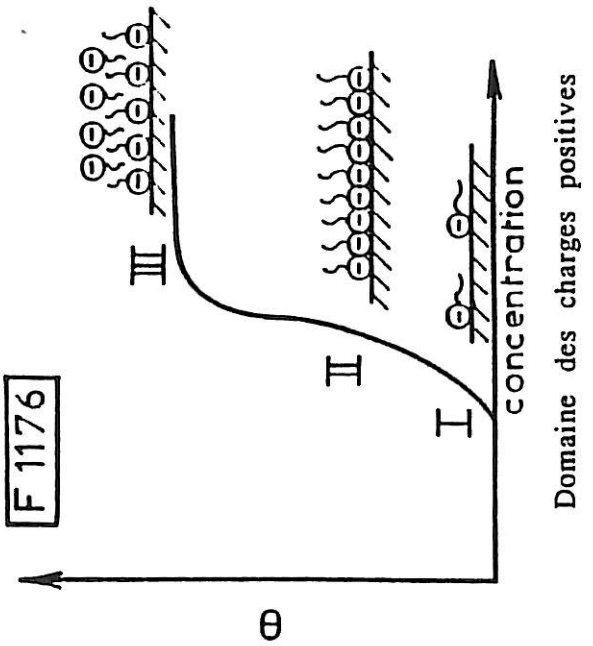
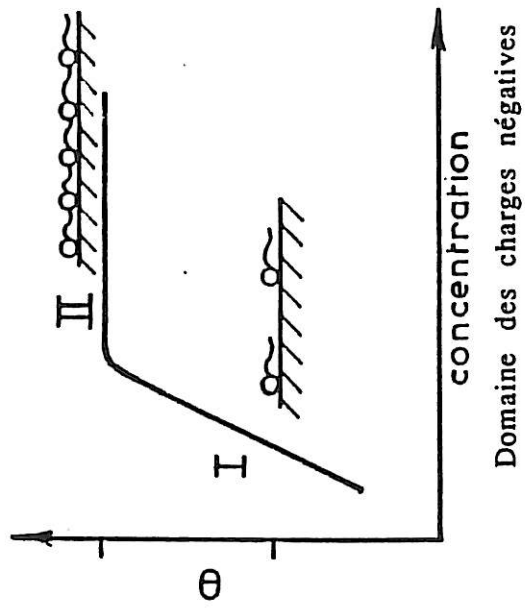
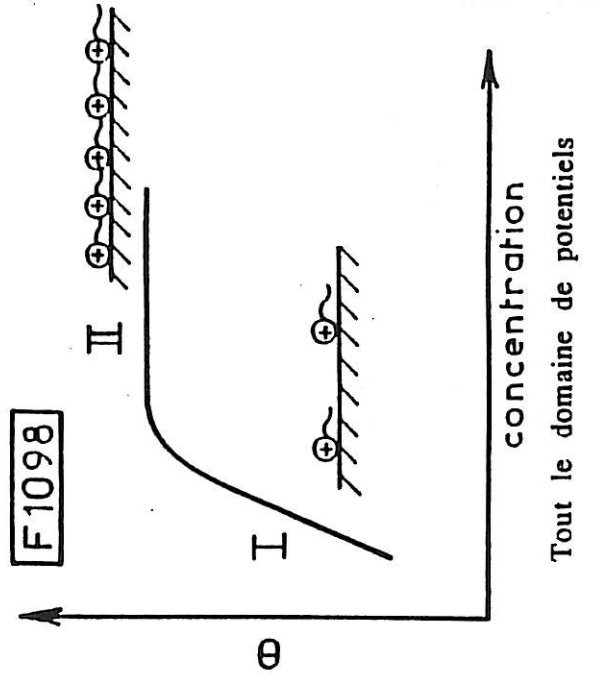
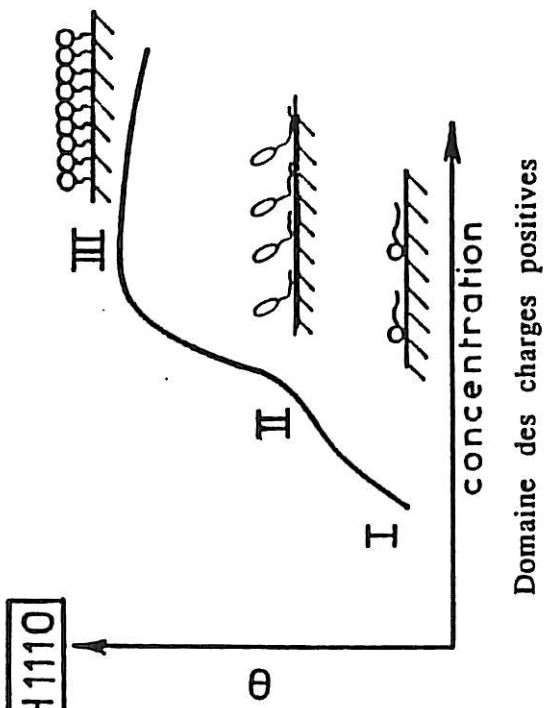


Figure III.29 : Schéma récapitulatif des différentes modalités d'adsorption des quatre tensio-actifs étudiés.

Pour l'étude du couple redox, notre objectif était d'obtenir des renseignements supplémentaires sur le taux de blocage de la surface dans les divers domaines de potentiels d'adsorption des différents tensio-actifs en effectuant des mesures d'impédances électrohydrodynamiques. Ces mesures consistent à analyser la réponse en fréquence d'un système électrochimique, à une perturbation de la vitesse angulaire de l'électrode de travail, et permettent ainsi d'évaluer le transport de matière. En fait les essais que nous avons effectués ont révélé de nombreux problèmes. Ainsi les modalités d'adsorption que nous avons observées en absence de réaction sur l'électrode d'or sont complètement modifiées par la présence de la réaction redox FeII/FeIII qui crée une interdépendance des deux domaines d'adsorption. De plus, il est difficile de stabiliser le système et d'obtenir des mesures d'impédance reproductibles quel que soit le potentiel étudié. Nous avons alors préféré ne pas poursuivre cette étude exploratoire dont les résultats d'approche sont détaillés dans l'annexe 4, mais plutôt nous intéresser à la deuxième réaction envisagée, le dégagement d'hydrogène.

CHAPITRE IV

LE DEGAGEMENT D'HYDROGENE

Il a été montré [85-86] que la réaction de dégagement d'hydrogène en milieu acide se déroule en deux étapes.

La première étape consiste en la décharge d'un proton sur des sites libres du métal formant ainsi un atome d'hydrogène adsorbé selon la réaction de Volmer :

$$\text{H}^+ + \text{e}^- \xrightarrow{\leftarrow} \text{H}_{\text{ads}}$$

Après ce transfert de charge, les atomes d'hydrogène adsorbés peuvent se transformer en molécules d'hydrogène selon deux mécanismes différents.

Tafel suggère plutôt une étape chimique de recombinaison qui ne met pas en jeu le transfert de charge. La réaction est la suivante : $\text{H}_{\text{ads}} + \text{H}_{\text{ads}} \xrightarrow{\leftarrow} \text{H}_2$.

Heyrovsky considère quant à lui, que la réaction de désorption consiste en la décharge de l'ion hydrogène qui se combine avec un atome d'hydrogène adsorbé selon : $\text{H}_{\text{ads}} + \text{H}^+ + \text{e}^- \xrightarrow{\leftarrow} \text{H}_2$.

Dans le cas d'une électrode d'or polycristallin en milieu acide, les deux mécanismes Volmer-Tafel et Volmer-Heyrovsky sont envisageables [85-88].

Pour notre part, la détermination du mécanisme réactionnel du dégagement d'hydrogène sur l'électrode d'or n'a pas été notre sujet d'étude principal. Nous nous sommes plutôt intéressés à l'effet que produisait l'addition de tensio-actifs fluorés ou hydrogénés sur la réaction globale de dégagement d'hydrogène $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$ la présence de bulles d'hydrogène sur une surface pouvant être gênante dans certains cas. En effet, elle peut par exemple affecter, lors d'un dépôt "électroless" la qualité du dépôt [89]. Mais aussi, lors d'une électrolyse, ces bulles induisent des surtensions supplémentaires augmentant alors la tension aux bornes de la cellule et le coût de l'opération [90]. Elles sont de plus susceptibles de provoquer la corrosion de certains métaux [91]. Nous avons donc dans un premier temps, défini les conditions opératoires permettant de suivre uniquement l'effet de l'additif sur le dégagement d'hydrogène en milieu sulfurique, puis, nous avons effectué des comparaisons entre les différents tensio-actifs selon leurs chaînes hydrophobe ou hydrophile.

IV.1 Définition de l'état de référence

Avant d'obtenir un système fiable nous permettant de comparer les différents tensio-actifs en milieu H_2SO_4 1M, plusieurs paramètres ont été étudiés. Initialement, une cellule à simple compartiment a été utilisée. Nous avons alors remarqué que les réactions se déroulant à la contre électrode perturbaient la réaction de dégagement d'hydrogène se produisant à l'électrode de travail et entachaient d'erreurs les résultats obtenus. En effet, on obtenait avec une cellule à simple compartiment, une courbe courant-tension (corrigée de la chute ohmique) activée de 200 mV environ par rapport à celle obtenue dans le cas d'une cellule à double compartiment. Cette augmentation de courant, observée lorsque la contre électrode et l'électrode de travail étaient dans le même compartiment, était probablement due à une ou plusieurs réactions supplémentaires produisant des espèces à la contre électrode, espèces qui venaient ensuite se réduire à l'électrode de travail. En effet, il se produit un dégagement d'oxygène sur la contre électrode selon la réaction $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$. Les molécules d'oxygène ainsi formées peuvent venir se réduire à l'électrode de travail, augmentant alors le courant. De plus, la contre électrode se trouvant au potentiel de 1,4 V/ESS, il peut se former des persulfates à la contre électrode selon les réactions suivantes :



Dans ce cas également, les persulfates formés peuvent se réduire à l'électrode de travail et augmenter le courant, favorisant ainsi l'activation de la courbe courant-tension. Nous avons donc décidé d'utiliser une cellule à double compartiment afin de nous préserver des réactions parasites se produisant à la contre électrode et interférant à l'électrode de travail.

Par ailleurs, on sait que l'utilisation d'un disque tournant provoque une diminution de la taille des bulles d'hydrogène [92]. Nous avons donc choisi d'utiliser une électrode de travail immobile dont la surface est orientée vers le haut de la cellule pour que les bulles d'hydrogène puissent se dégager librement. Avant l'addition des tensio-actifs, l'électrode d'or est cyclée dans la zone de potentiels [-0,9 V/ESS ; -1,5 V/ESS] à 1 mV s^{-1} jusqu'à l'obtention d'une courbe stable [paragraphe II.2.2.5]. Les tensio-actifs sont ensuite ajoutés au potentiel de -0,9 V/ESS.

IV.2 Résultats-discussion

Dans cette étude, nous avons fixé une concentration en additif et avons étudié et comparé le comportement des divers tensio-actifs. La concentration choisie est égale à 10^{-3} M et se situe au-dessus de la concentration micellaire critique (c.m.c) pour la majeure partie des composés. En effet, nous avons remarqué que pour des concentrations se situant en-dessous de la c.m.c, les fluctuations de courant dues à l'effet d'écran exercé par les bulles, étaient plus importantes et risquaient de rendre l'interprétation des résultats plus délicate.

IV.2.1 étude de la résistance d'électrolyte R_e

La résistance d'électrolyte est un paramètre caractérisant l'effet d'écran provoqué par les bulles : R_e est d'autant plus grand que l'effet d'écran est important. Elle est généralement mesurée à fréquence élevée (dans notre cas, $f = 100$ kHz). A cause des fortes fluctuations dues aux bulles [93,94], de nombreuses mesures ont été répétées afin d'obtenir une moyenne dans le temps des valeurs de la résistance d'électrolyte pour diverses valeurs de courant [figure IV.1]. En effet, à chaque départ de bulles, la surface de l'électrode varie, ce qui modifie l'effet d'écran et le paramètre R_e . Aux courants inférieurs à 0,1 mA, la réaction de dégagement d'hydrogène n'a pas débuté et les fluctuations de courant sont inexistantes. Les valeurs de la résistance d'électrolyte R_e sont alors peu dispersées et la valeur moyenne de R_e , \bar{R}_e , est égale à $4,4 \Omega$ avec un écart type de $0,2 \Omega$. Mais dès l'amorce du dégagement gazeux ($i \geq 0,1$ mA), les valeurs de R_e , de par la présence des bulles, sont plus dispersées et la valeur moyenne est égale à $5,4 \pm 0,50 \Omega$. Cette différence de 1Ω environ entre les deux valeurs moyennes de R_e est essentiellement due à l'effet d'écran créé par les bulles.

D'une manière générale, on sait que la taille des bulles diminue en présence de tensio-actifs [92]. De ce fait, les fluctuations de courant diminuent et la dispersion des valeurs de R_e s'atténue pour un débit de bulles d'hydrogène donné. Ceci est globalement en accord avec les résultats que nous avons obtenus avec les différents tensio-actifs étudiés.

Par ailleurs, on observe pour chaque tensio-actif, une variation différente de la résistance d'électrolyte en fonction du courant. Par exemple, sur la figure IV.2, on remarque que jusqu'à un courant d'hydrogène de l'ordre de 1 mA, l'addition du F1110 (tensio-actif non ionique fluoré) provoque une augmentation de R_e ($\bar{R}_e = 5,1 \pm 0,2 \Omega$) tandis que celle du H1110 (tensio-actif non ionique hydrogéné), ne

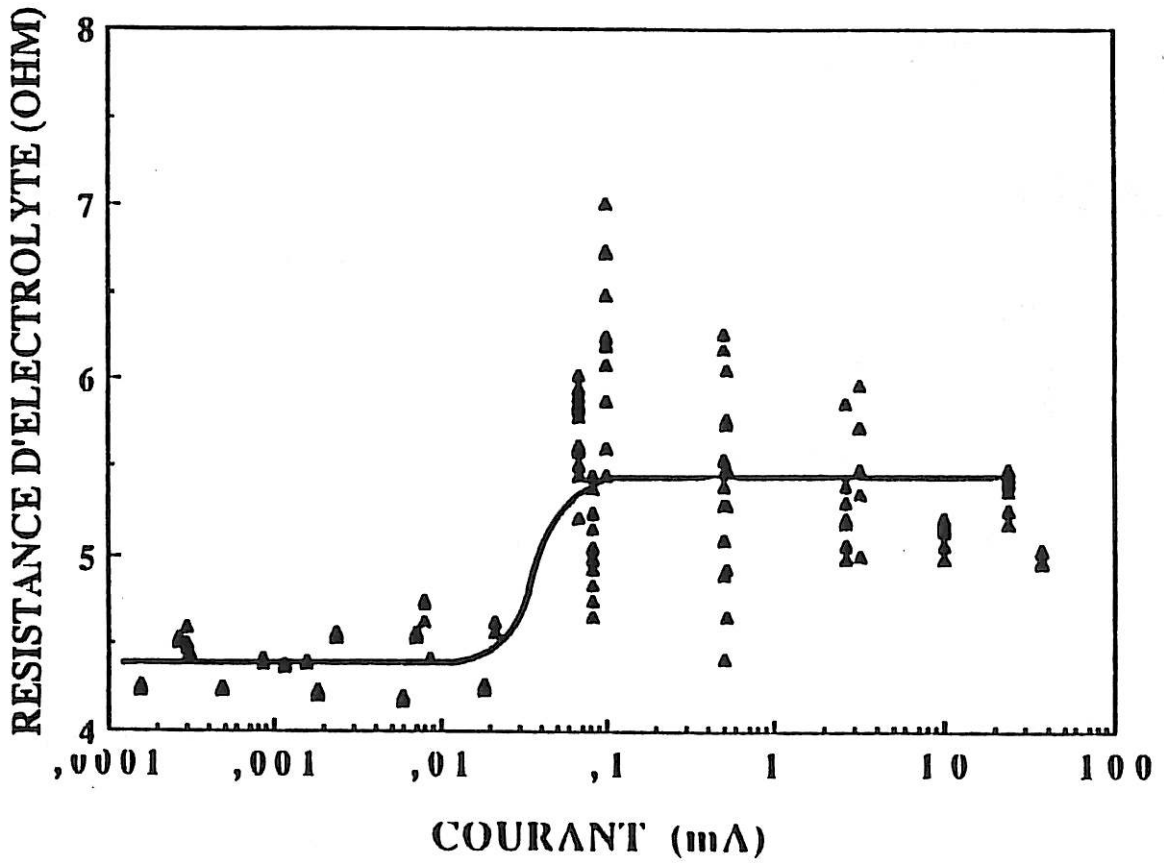


Figure IV.1 : Variation de la résistance d'électrolyte R_e en fonction du courant i en milieu H_2SO_4 1M. Les points correspondent à différentes mesures.

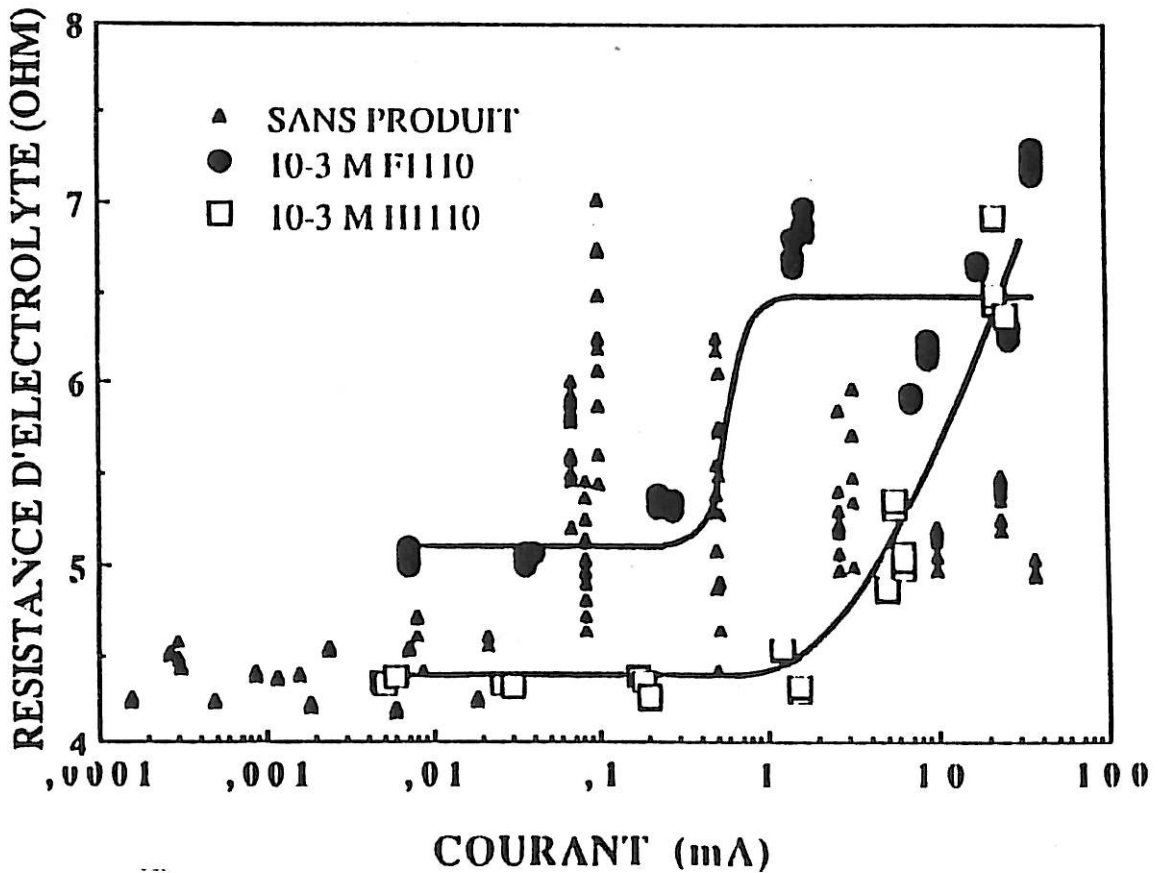


Figure IV.2 : Variation de la résistance d'électrolyte R_e en fonction du courant i en milieu H_2SO_4 1M.

provoque pratiquement pas de changement. On obtient une valeur de R_e égale à $4,4 \pm 0,1 \Omega$ (sans additif $4,9 \Omega \leq R_e \leq 5,9 \Omega$). Aux plus forts courants, les valeurs de R_e générées par les deux tensio-actifs non ioniques se situent légèrement au-dessus des valeurs obtenues sans additif. Nous obtenons $\bar{R}_e(F1110) = 6,5 \pm 0,4 \Omega$ tandis que pour le H1110, R_e croît avec le courant.

Entre 0,02 et 0,2 mA, le tensio-actif cationique hydrogéné (H1098) ne modifie pratiquement pas la valeur de R_e ($\bar{R}_e = 5,5 \pm 0,5 \Omega$) [figure IV.3]. Par contre, avec le tensio-actif cationique fluoré (F1098) les valeurs se situent toujours au-dessus des valeurs obtenues sans additif ($\bar{R}_e = 7,5 \pm 1 \Omega$ pour $i \leq 1$ mA). Pour ces deux composés, R_e augmente fortement avec le courant jusqu'à atteindre une valeur de 11Ω pour le H1098 et 13Ω pour le F1098 à 20 mA.

Quant aux composés anioniques, fluorés (F1033, F1176) et hydrogéné (H1176) [figures IV.4 - IV.5], ils provoquent globalement une légère augmentation de R_e . Les valeurs restent cependant dans le nuage de points des valeurs de R_e sans additif. Nous obtenons :

pour $i \leq 1$ mA	pour $i \geq 1$ mA
\bar{R}_e (F1176) = $5,2 \pm 0,5 \Omega$	\bar{R}_e (F1176) = $6,7 \pm 0,5 \Omega$
\bar{R}_e (H1176) = $5,9 \pm 0,5 \Omega$	\bar{R}_e (H1176) : croissance en fonction du courant
\bar{R}_e (F1033) = $5,6 \pm 0,4 \Omega$	\bar{R}_e (F1033) = $7,0 \pm 0,9 \Omega$

Nous rappelons que le F1033 est un acide perfluorosulfonique et le F1176 est le sel de potassium correspondant.

D'après ces résultats, nous pouvons dire que les tensio-actifs fluorés F1110, F1098, F1033, F1176 ainsi que les tensio-actifs hydrogénés H1110, H1098 et H1176 augmentent la résistance d'électrolyte. Cette élévation traduit une augmentation de l'effet d'écran qui est liée à une augmentation du nombre de bulles de plus petite taille, présentes sur la surface.

Afin de classer les différents tensio-actifs en fonction de leur pouvoir à augmenter l'effet d'écran, nous avons calculé la différence $\Delta \bar{R}_e$ entre la résistance d'électrolyte avec additif et celle sans additif, dans une région de courant où les effets observés sont importants.

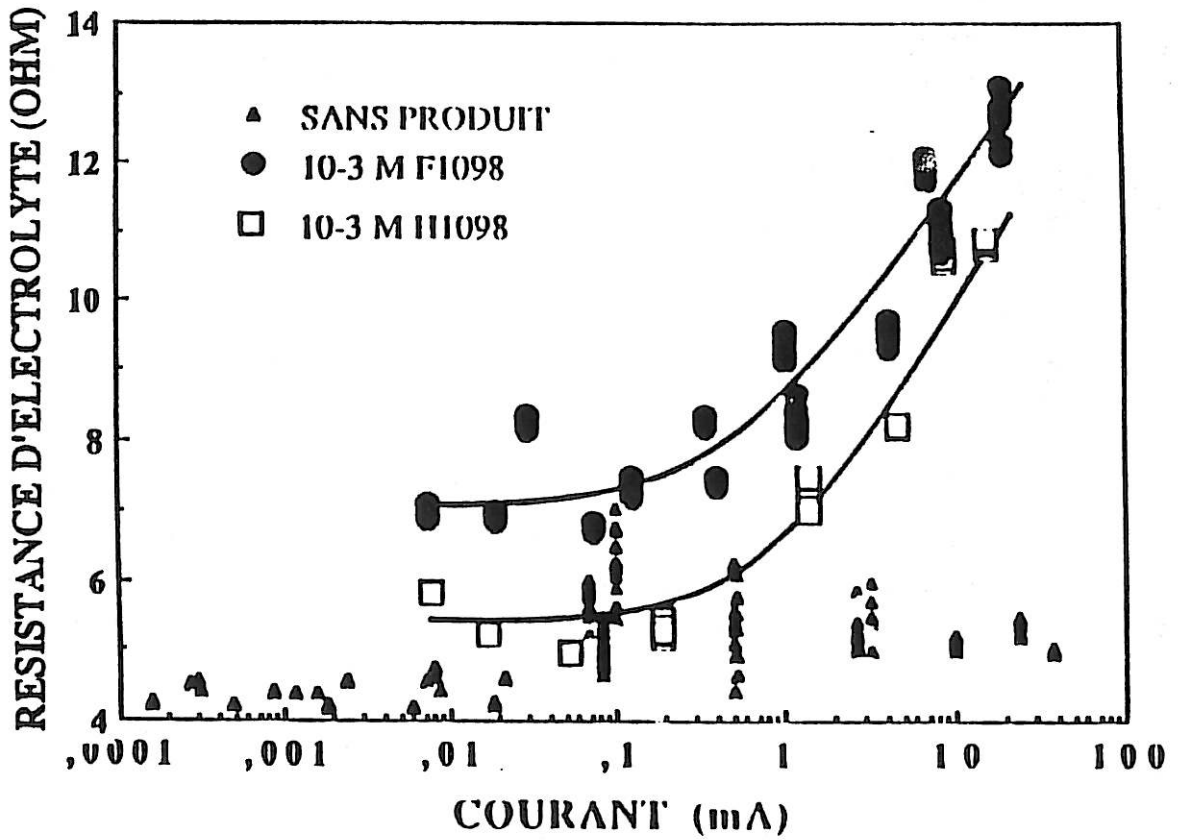


Figure IV.3 : Variation de la résistance d'électrolyte R_e en fonction du courant i en milieu H_2SO_4 1M.

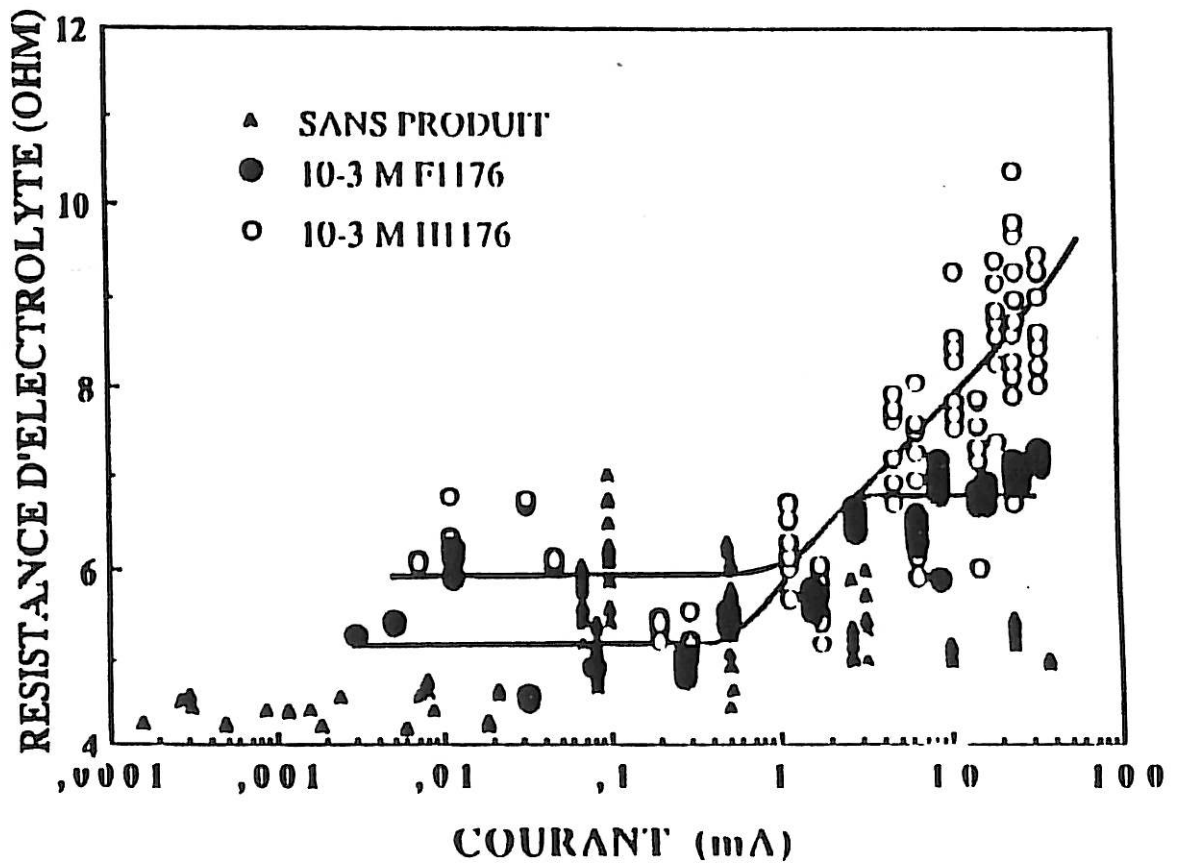


Figure IV.4 : Variation de la résistance d'électrolyte R_e en fonction du courant i en milieu H_2SO_4 1M.

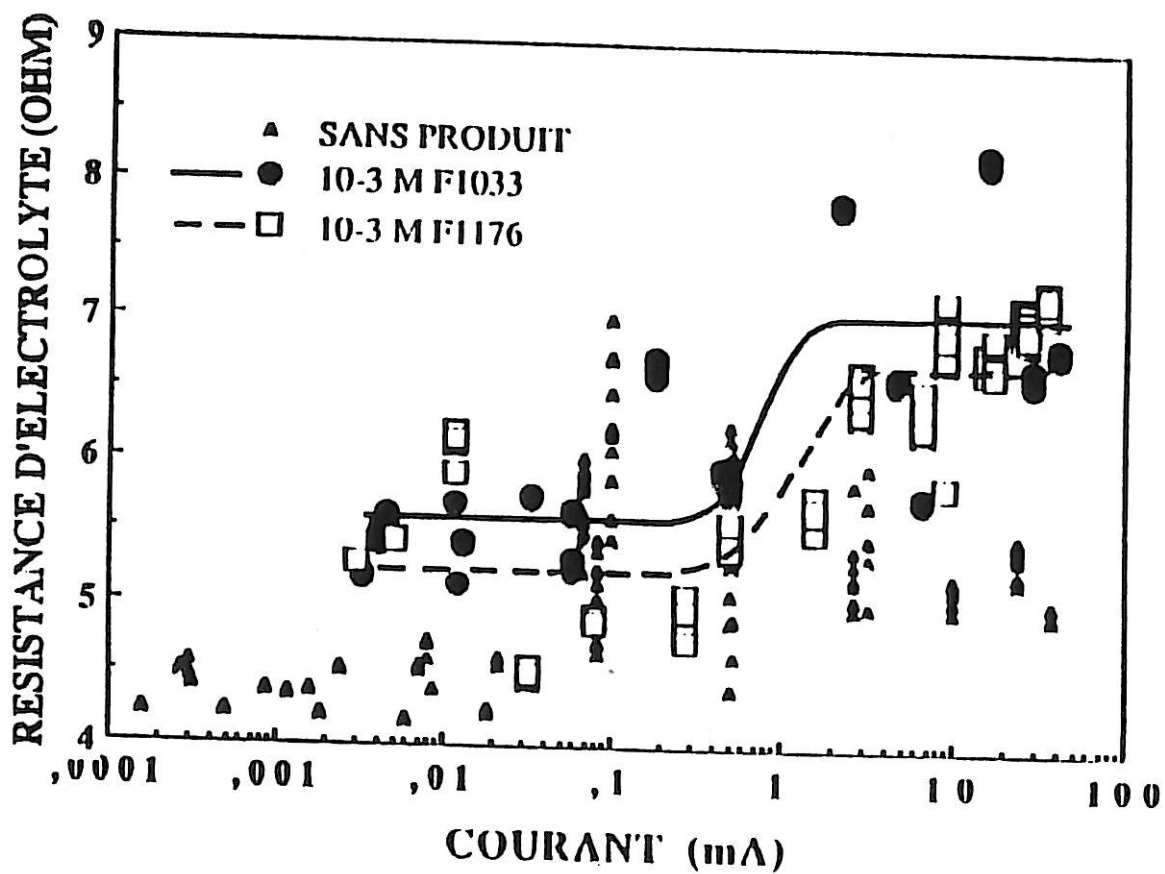


Figure IV.5 : Variation de la résistance d'électrolyte R_e en fonction du courant i en milieu H_2SO_4 1M.

Dans le cas du F1110, F1033 et F1176, la valeur de Re correspond à la moyenne des valeurs obtenues dans le domaine [1 mA - 30 mA]. Par contre, dans le cas du F1098, H1098, H1110 et H1176, Re correspond à la valeur moyenne obtenue à 20 mA.

Les valeurs sont récapitulées dans le tableau IV.1 suivant :

	F1110	H1110	F1098	H1098	F1033	F1176	H1176
$\Delta\bar{R}_e(\Omega)$	1,1	0,9	7,0	5,4	1,6	1,2	2,8

On notera que plus $\Delta\bar{R}_e$ est grand, plus l'effet d'écran est important.

Nous obtenons, par ordre décroissant :

F1098 > H1098 > H1176 > F1033 > F1176 > F1110 > H1110

On remarque d'une manière générale que l'effet d'écran exercé par les bulles décroît lorsque l'on passe des tensio-actifs cationiques, aux anioniques puis aux non ioniques. On peut noter que le F1098 provoquant l'effet d'écran le plus important est le composé qui dans le chapitre précédent s'adsorbait sous forme de film compact dans un grand domaine de potentiels.

Par ailleurs, il semble difficile de relier les valeurs de Re obtenues, aux tensions superficielles gaz-liquide γ déterminées par la méthode de l'étrier (Annexe 2). En effet, les FORAFAC ne provoquant pas globalement d'effet d'écran plus important que les tensio-actifs hydrogénés, le net abaissement de tensions superficielles observé généralement en présence de tensio-actifs fluorés ne semble pas impliquer un effet d'écran plus grand. (γ fluoré = 18 mN m⁻¹ ; γ hydrogéné = 33 mN m⁻¹).

Ces différentes observations montrent que le paramètre Re est plutôt régi par la chaîne hydrophile (cationique - anionique - non ionique) que par la chaîne hydrophobe (fluorée- hydrogénée).

IV.2.2 courbes courant-tension

Elles ont été tracées par voltammétrie cyclique à une vitesse de 1 mVs^{-1} . Cette vitesse est assez lente pour considérer que l'état stationnaire est atteint, les tracés aller et retour coïncidant. La présence de bulles d'hydrogène provoquant des fluctuations de résistance d'électrolyte [figures IV.1 - IV.5] et de courant [figure IV.6], il a été nécessaire, afin de corriger les courbes courant-tension de leur chute ohmique R_{ei} , de prendre des valeurs moyennées dans le temps pour le courant i et la résistance d'électrolyte R_e . La valeur moyenne de i est obtenue en traçant une courbe A [figure IV.6] passant au centre des fluctuations et la valeur moyenne de R_e est obtenue en prenant la moyenne de R_e au courant correspondant.

Les courbes $i = f(E)$ que nous allons présenter sont toutes corrigées de la chute ohmique et correspondent toutes à des courbes moyennes à plus ou moins 10 mV.

La figure IV.7 nous montre les différentes courbes $i = f(E)$ obtenues pour une chaîne hydrophobe fluorée. Nous notons que les molécules électriquement chargées (F1098, F1033, F1176) inhibent davantage que le tensio-actif non ionique (F1110), le composé cationique (F1098) étant plus inhibiteur que les anioniques (F1033, F1176). De plus, on observe que l'acide perfluorosulfonique (F1033) est plus inhibiteur que son sel (F1176). Il apparaît donc d'une part, que l'effet inhibiteur est renforcé si la molécule utilisée possède une charge, et d'autre part, qu'il dépend du signe de la charge employée selon la zone de potentiels étudiée : un tensio-actif chargé positivement aura un effet plus important dans le domaine cathodique.

Il faut noter qu'un composé ne peut inhiber une réaction sans s'adsorber au moins partiellement sur la surface. Or nous avons observé dans le chapitre précédent que le tensio-actif anionique (F1176) ne s'adsorbait pas dans le domaine des charges négatives. Il semble donc que dans le milieu acide concentré les tensio-actifs anioniques (F1176, F1033) s'adsorbent plus que dans le milieu neutre plus dilué. Ce phénomène d'adsorption qui apparaît en solution plus concentrée peut être attribué à un changement du potentiel chimique de la substance organique [82]. Deux modes d'adsorption peuvent être envisagés, soit une adsorption par la chaîne hydrophobe, soit par le contre ion. En effet, la surface étant chargée négativement, il est difficile d'envisager une adsorption directe par l'anion SO_3^- .

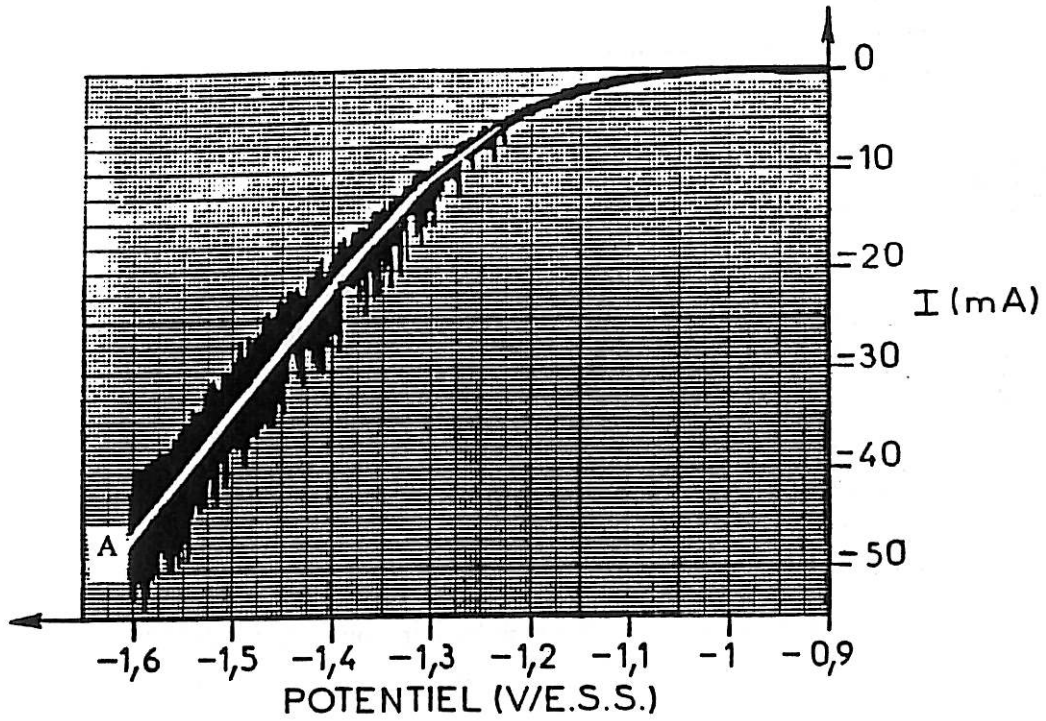


Figure IV.6 : Courbe courant tension non corrigée de la chute ohmique en l'absence d'additifs.

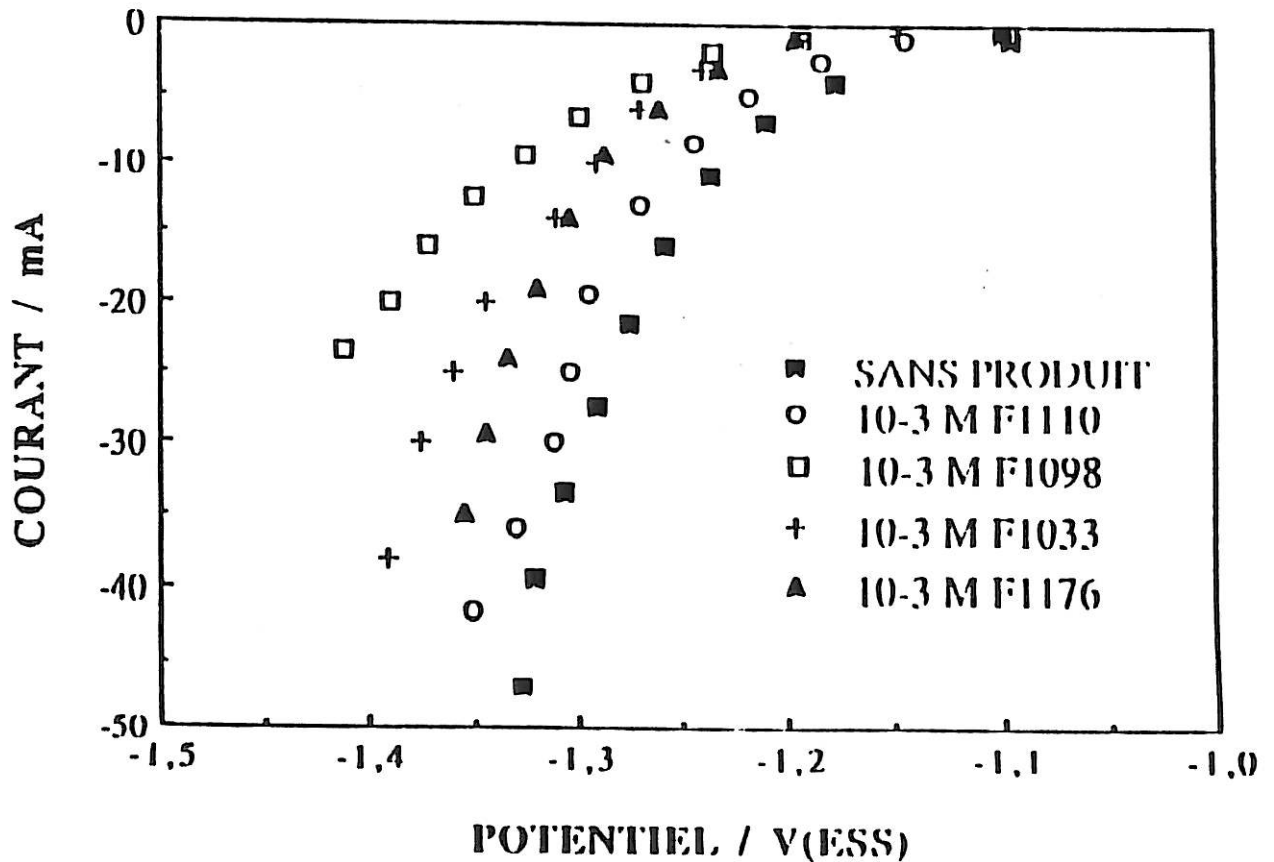


Figure IV.7 : Courbes courant-tension $i = f(E)$.
Balayage en potentiel $\frac{dv}{dt} = 1 \text{ mV s}^{-1}$.

De plus, si nous comparons les différentes courbes $i = f(E)$ pour des composés à tête hydrophile hydrogénée [figure IV.8] nous retrouvons le même classement que précédemment : le tensio-actif cationique (H1098) est plus inhibiteur que l'anionique (H1176) et encore plus que le non ionique (H1110). Dans ce cas aussi il faut envisager l'adsorption du tensio-actif anionique dans la zone des charges négatives.

Par ailleurs, si nous comparons deux composés de même charge mais de chaîne hydrophobe différente [figures IV.9 (a,b,c)], nous remarquons que les tensio-actifs hydrogénés (H1110, H1176, H1098) ont un effet inhibiteur plus important que les tensio-actifs fluorés (F1110, F1033, F1176, F1098).

Afin de quantifier cet effet inhibiteur et de classer ensuite ces différents additifs, nous nous sommes placés à un courant de -20 mA et nous avons calculé la surtension d'hydrogène η induite par le produit :

$|\eta| = |\Delta E| = |E_{\text{sans additif}} - E_{\text{additif}}|$. Le produit aura un pouvoir inhibiteur d'autant plus grand que η sera grand.

Les résultats sont récapitulés dans le tableau IV.2 suivant :

	F1110	H1110	F1098	H1098	F1033	F1176	H1176
$ \eta $ mV	25	49	122	161	74	52	70

Les courbes étant définies à ± 10 mV, nous pouvons considérer que les pouvoirs inhibiteurs du H1110 et du F1176 sont équivalents, ainsi que ceux du F1033 et du H1176.

Le classement par pouvoir inhibiteur décroissant est alors le suivant :

H1098 > F1098 > F1033 # H1176 > F1176 # H1110 > F1110

On remarque, comme nous l'avons déjà observé durant l'étude de la résistance d'électrolyte, que les cationiques sont les plus performants, les non ioniques étant les moins efficaces. De plus, du point de vue énergétique, les tensio-actifs fluorés sont

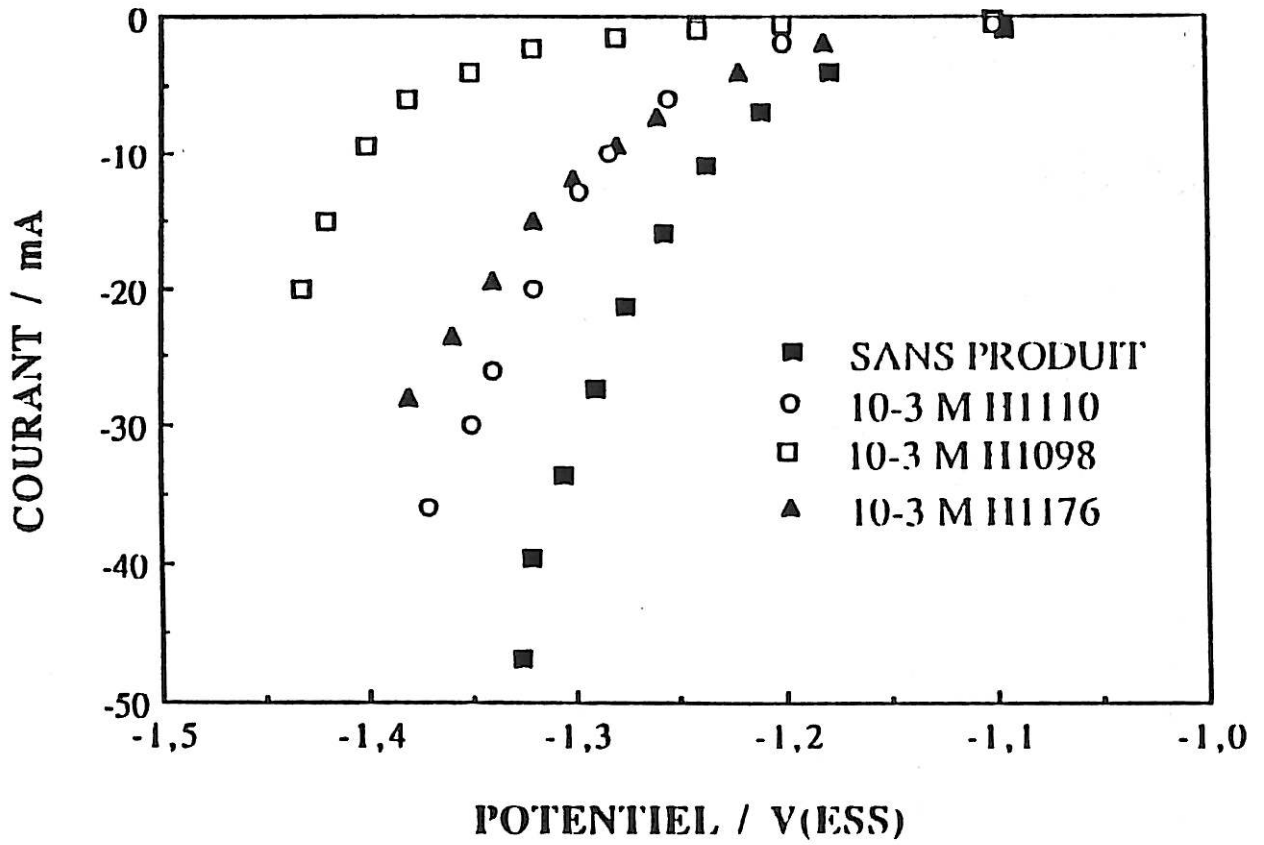


Figure IV.8 : Courbes courant-tension $i = f(E)$.
Balayage en potentiel $\frac{dv}{dt} = 1 \text{ mV s}^{-1}$.

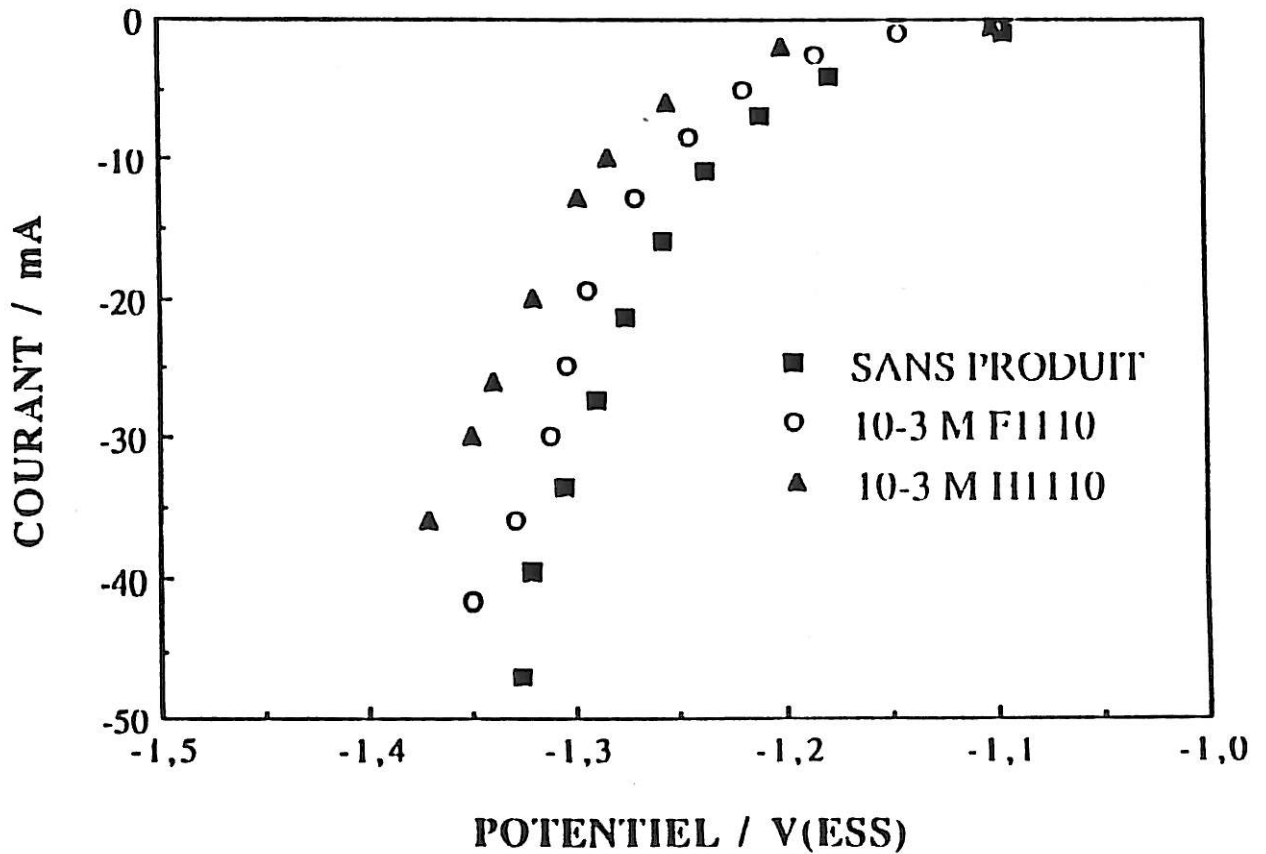


Figure IV.9 a : Courbes courant-tension $i = f(E)$.
Balayage en potentiel $\frac{dv}{dt} = 1 \text{ mV s}^{-1}$.

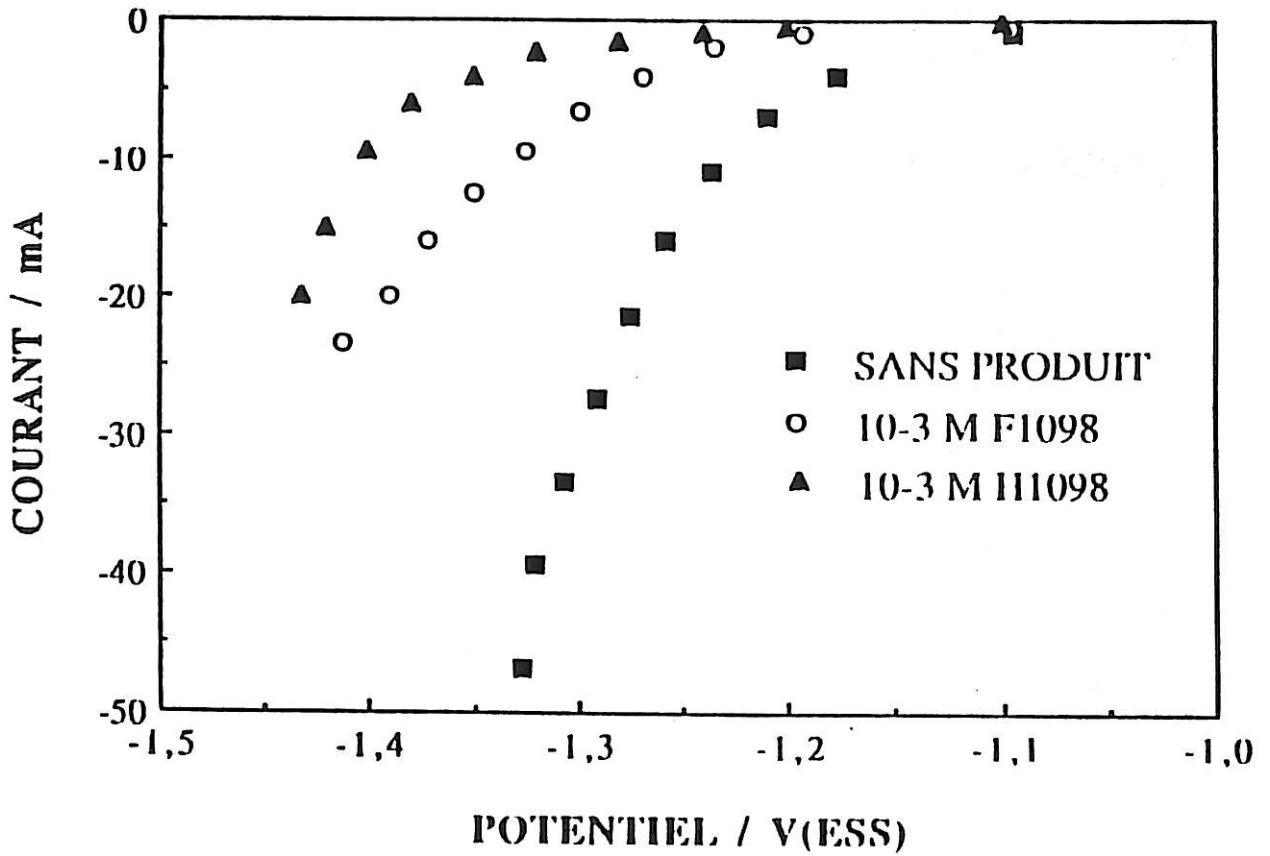


Figure IV.9 b : Courbes courant-tension $i = f(E)$.
Balayage en potentiel $\frac{dv}{dt} = 1 \text{ mV s}^{-1}$.

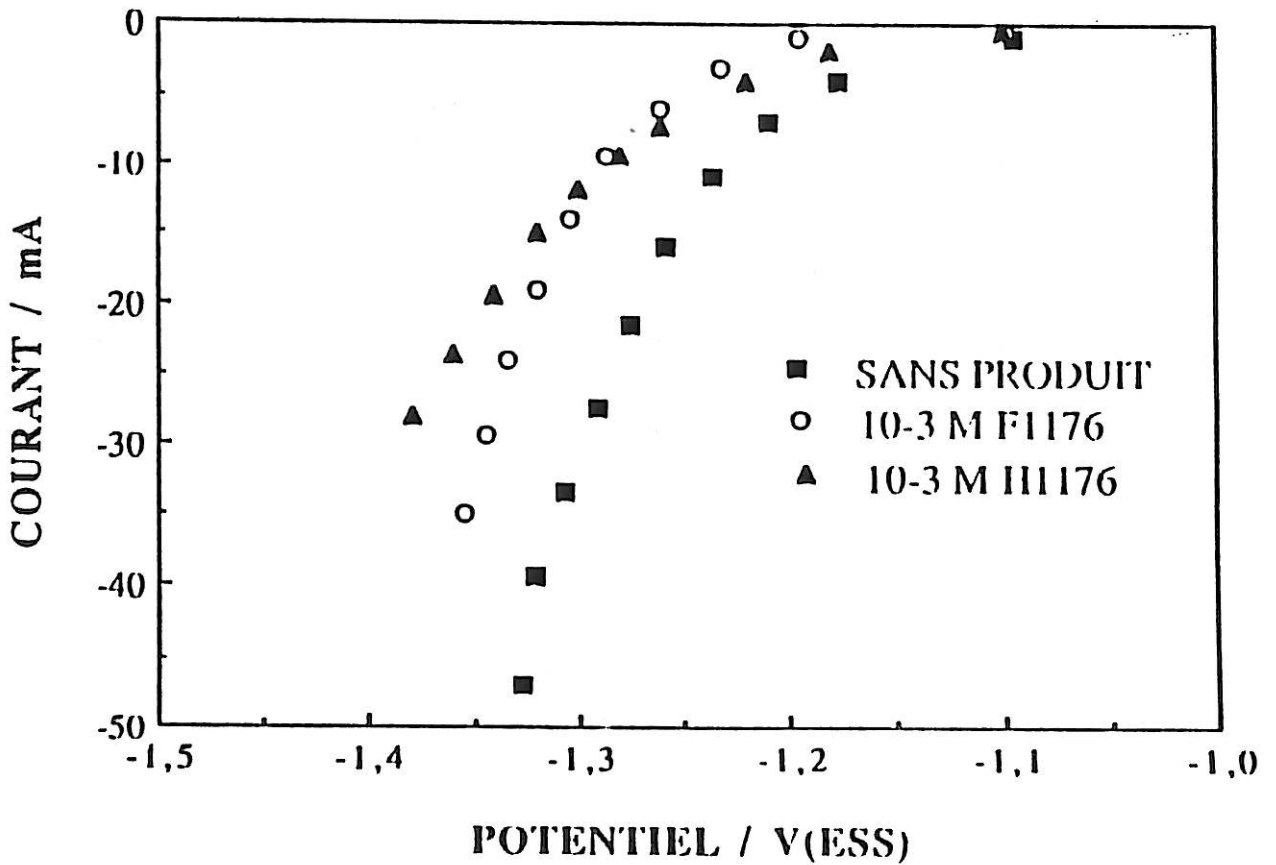


Figure IV.9 c : Courbes courant-tension $i = f(E)$.
Balayage en potentiel $\frac{dv}{dt} = 1 \text{ mV s}^{-1}$.

plus intéressants que les hydrogénés car ils induisent une plus faible surtension nécessitant une énergie moindre.

IV.2.3 mesures d'impédance

Les mesures sont faites dans la gamme de fréquences (100 kHz - 0,1 Hz). Pour améliorer le rapport signal/bruit, l'impédance est mesurée avec un temps d'intégration de 10 périodes jusqu'à 10 Hz, et de 0,1 seconde au-dessus de 10 Hz.

Sans additif, le diagramme d'impédance [figure IV.10] correspond à une boucle capacitive unique caractérisant un transfert d'électron, ce transfert étant l'étape limitant la réaction dans tout le domaine de potentiels étudié.

En présence de tensio-actifs, la forme du diagramme est conservée. Il n'apparaît qu'une seule boucle capacitive, et l'on observe à potentiel donné, une augmentation de la résistance de transfert R_T , traduisant l'effet inhibiteur des différents tensio-actifs. Deux exemples sont illustrés sur la figure IV.10 : on note que R_T augmente avec le pouvoir inhibiteur du tensio-actif.

En revanche, le produit $R_T i$ reflétant le mécanisme de la réaction de dégagement d'hydrogène n'est pas fondamentalement changé en présence des différents additifs. En effet, pour un potentiel donné, par l'effet inhibiteur, R_T est augmenté mais i est diminué d'un même facteur de telle sorte que $R_T i$ reste constant. Un exemple est illustré sur la figure IV.11. On observe qu'en absence d'additif le produit $R_T i$ est égal à 51 ± 9 mV sur tout le domaine de potentiels étudié, les différents points représentant la reproductibilité des mesures. Au potentiel de -0,9 V/ESS, les valeurs de $R_T i$ sont plus dispersées et généralement plus élevées car la réaction de dégagement d'hydrogène débutant, il se peut que des réactions parasites existent à ce potentiel et interfèrent dans les mesures d'impédance, impliquant des valeurs de $R_T i$ entachées d'erreur. C'est pourquoi, dans l'étude qui va suivre, nous ne tiendrons pas compte des résultats obtenus à -0,9 V/ESS.

En présence de F1110 à une concentration de 10^{-3} M [figure IV.11], sur tout le domaine de potentiels, $R_T i$ est égal à $51 \pm 4,5$ mV. On remarque que la dispersion est moins grande que celle obtenue en absence d'additif, montrant bien que la présence d'additif diminuant la taille des bulles, diminue aussi les fluctuations ainsi que la dispersion.

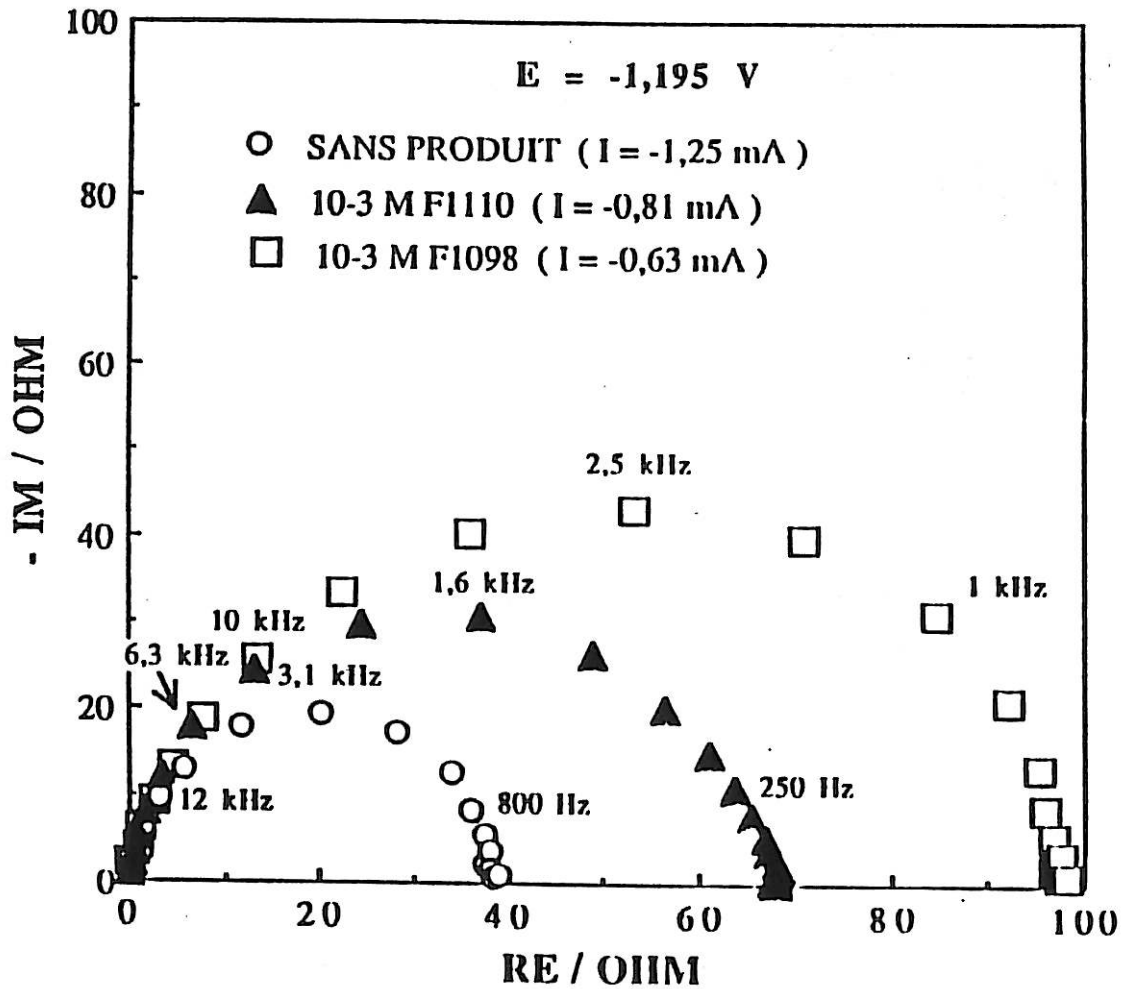


Figure IV.10 : Diagrammes d'impédance.

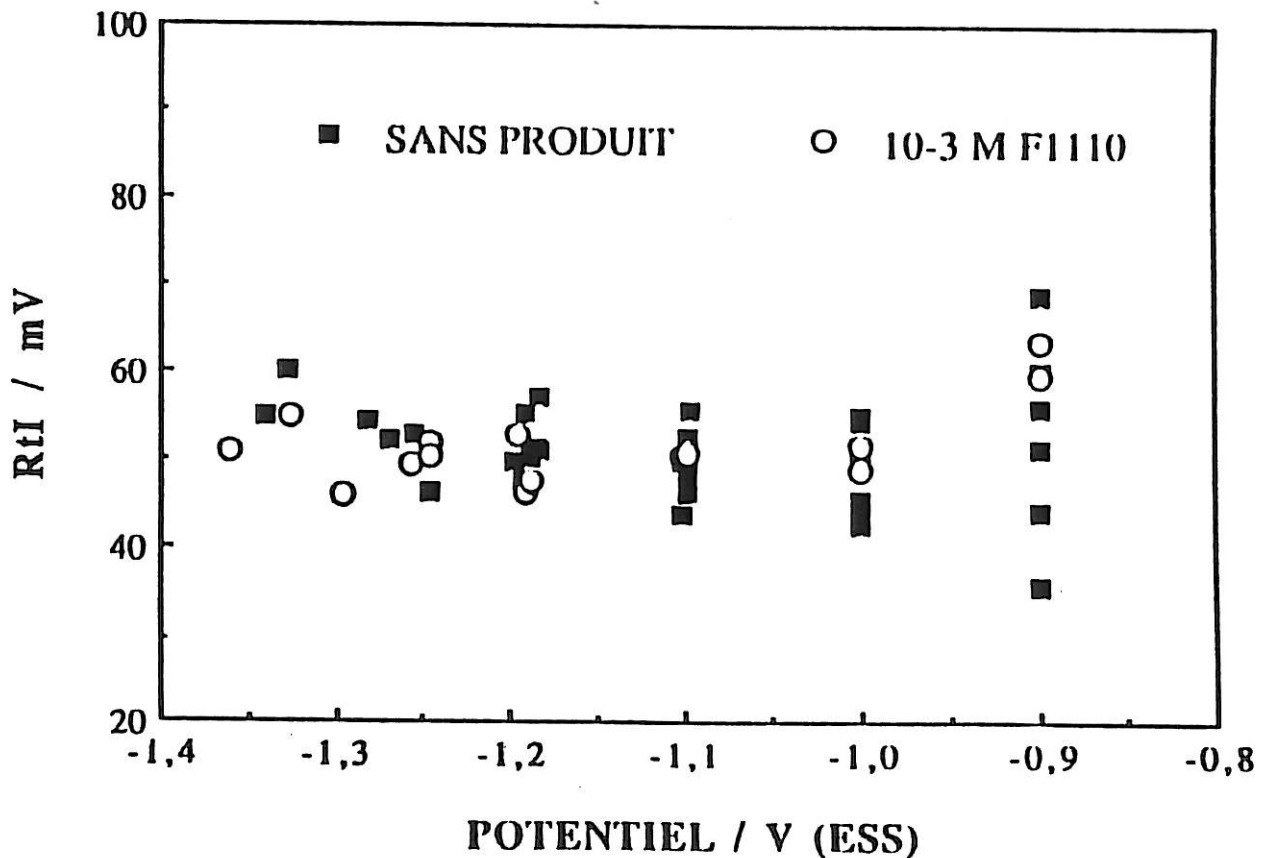


Figure IV.11 : Variation du produit R_{Ti} en fonction du potentiel E .

Dans le cas des autres tensio-actifs, l'allure de la courbe $R_{Ti} = f(E)$ se conserve. Les valeurs moyennes de R_{Ti} correspondantes sont récapitulées dans le tableau IV.3 suivant.

	sans additif	F1110	H1110	F1098	H1098	F1033	F1176	H1176
R_{Ti} (mV)	51 ± 9	$51 \pm 4,5$	$48,5 \pm 4$	$55,0 \pm 7$	55 ± 4	51 ± 7	49 ± 4	$52,5 \pm 3$

L'unique boucle capacitive obtenue par les mesures d'impédance montre que l'étape cinétiquement déterminante est un transfert d'électron. De plus le courant i de dégagement d'hydrogène peut s'écrire sous la forme $i = i_0 e^{b\eta}$ (1) avec

$$b = \frac{\alpha n F}{RT} \quad (1)$$

F étant la constante de Faraday ($F = 96500$ C),

R la constante des gaz parfaits ($R = 8,32$ Jmol⁻¹ K⁻¹)

T la température en Kelvin ($T = 298$ K)

n le nombre d'électron mis en jeu

α le coefficient de transfert

i_0 le courant d'échange

On obtient alors : $b = 38,6 (\alpha n) \text{ V}^{-1}$ (2)

En dérivant la relation (1) nous obtenons :

$$\frac{di}{d\eta} = b i_0 e^{b\eta} = b i \quad (3)$$

$\frac{di}{d\eta}$ correspond à une admittance. L'admittance correspondant au diagramme d'impédance obtenu [figure IV.10] est égale à $\frac{1}{R_T}$, R_T étant la résistance de transfert.

En égalant les deux admittances nous obtenons :

$$\frac{1}{R_T} = b i \quad (4)$$

soit

$$b = \frac{1}{R_{Ti}} = 38,6 (\alpha n) V^{-1} \quad (5)$$

En prenant pour R_{Ti} la valeur moyenne de 51 mV avec ou sans additif, nous obtenons par la relation (5) une valeur de αn proche de 0,5 ($\alpha n = 0,49$). Cette valeur est en accord avec une réaction limitée par une étape monoélectronique ($n=1$) caractérisée par un coefficient de transfert α de 0,5. L'étape monoélectronique déterminante correspond probablement à l'étape de Volmer : $H^+ + e^- \rightleftharpoons H_{ads}$.

La capacité C traduisant le taux de blocage de la surface d'or peut être déterminée en représentant l'interface par la figure du paragraphe II.1.2. A chaque fréquence il est alors possible de calculer la capacité à partir des valeurs de la partie réelle et imaginaire de l'impédance. Sur les quelques exemples qui sont présentés sur la figure IV.12 nous ne voyons aucune dispersion significative de la capacité. Nous pouvons donc déterminer la capacité à la fréquence correspondant au maximum du cercle ayant comme diamètre R_T .

En absence d'additif, la capacité moyenne est égale à $19 \pm 4 \mu F cm^{-2}$ sur tout le domaine de potentiels étudié [figure IV.13]. Les différents points représentent la reproductibilité des mesures. En présence des composés F1110, H1110, F1176 et H1176, la capacité est globalement inchangée sur tout le domaine de potentiels. Les valeurs moyennes sont rassemblées dans le tableau IV.4 suivant :

	sans additif	F1110	H1110	F1176	H1176
$C (\mu F cm^{-2})$	19 ± 4	20 ± 4	$18,5 \pm 3$	17 ± 3	19 ± 2

Ces comportements sont illustrés sur la figure IV.13 par la représentation de la variation de la capacité du F1110 en fonction du potentiel.

En outre, l'addition des deux tensio-actifs cationiques (F1098, H1098) provoque une décroissance de la capacité quand la polarisation augmente, qui est plus accentuée dans le cas du F1098 [figures IV.14 - IV.15]. Quant au F1033, tensio-actif anionique, son comportement est différent de celui que l'on avait observé avec son sel (F1176) [figure IV.16]. En effet, dans ce cas, la capacité varie avec le potentiel

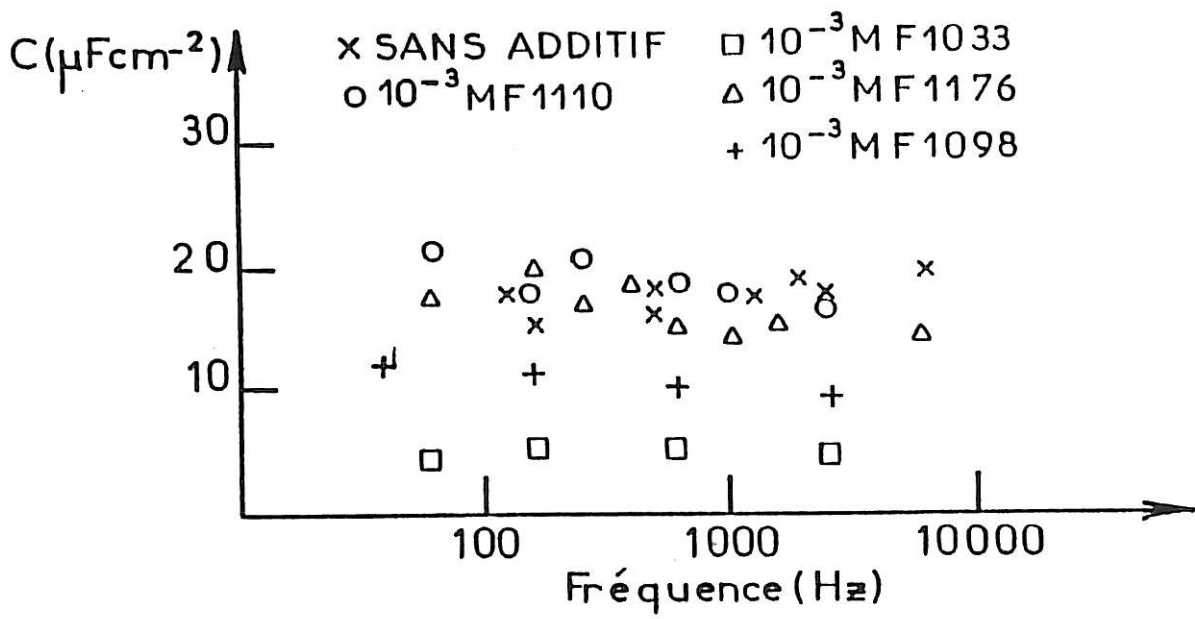


Figure IV.12 : Etude de la dispersion de la capacité en fonction de la fréquence.

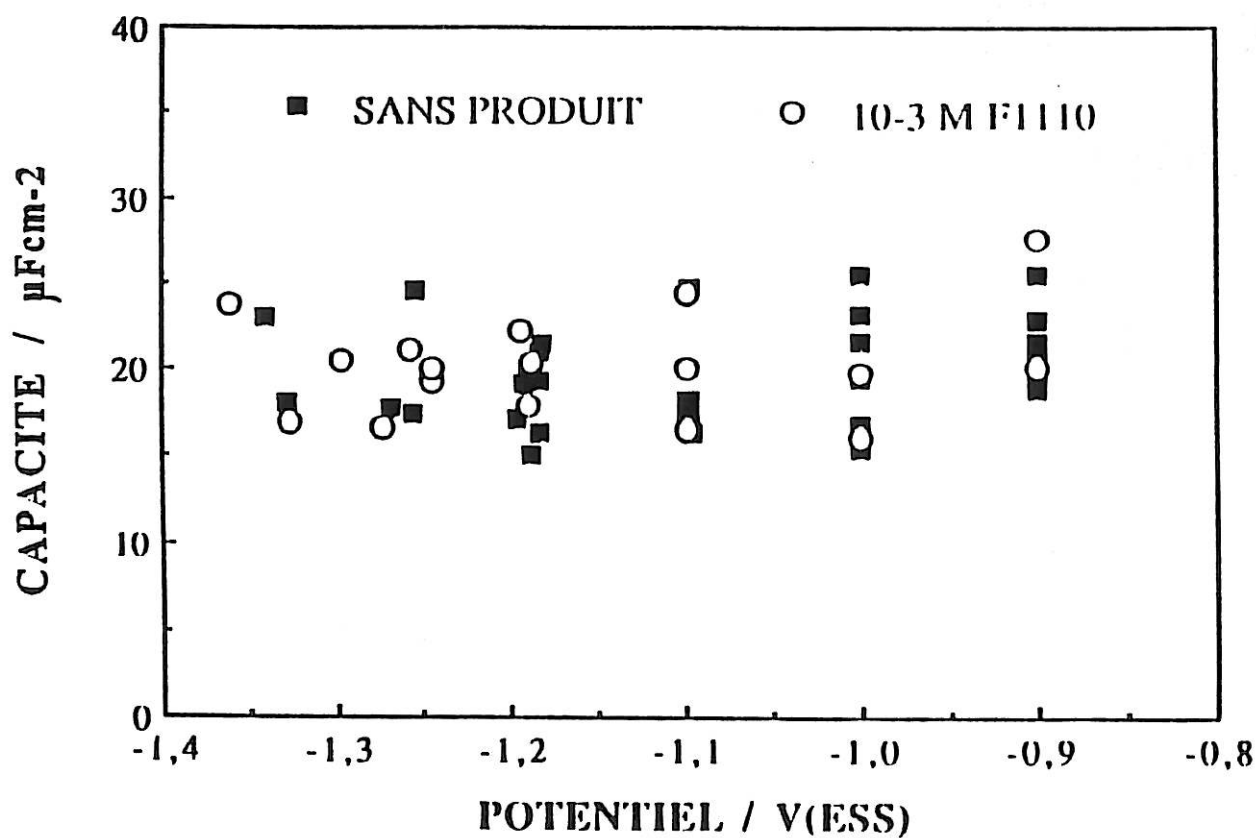


Figure IV.13 : Variation de la capacité en fonction du potentiel E.

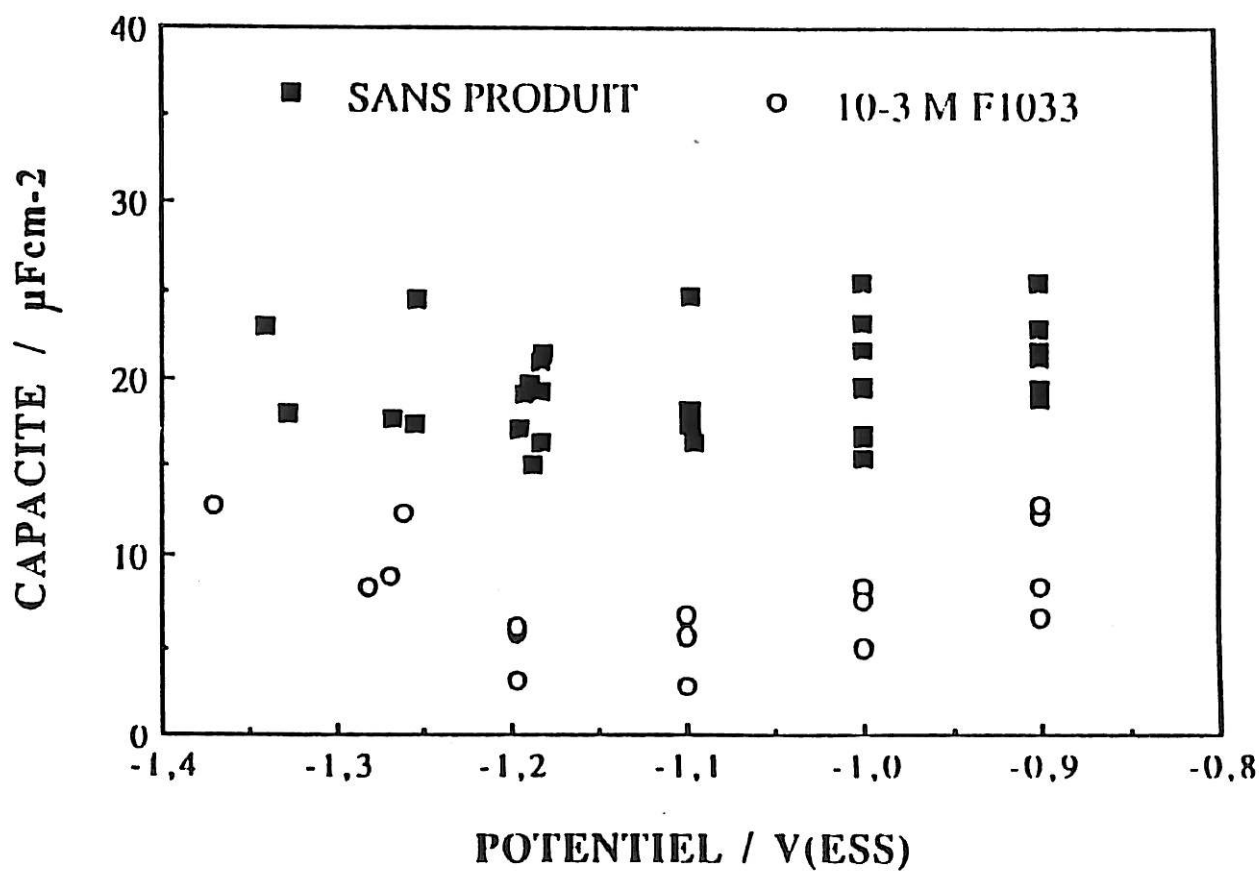


Figure IV.14 : Variation de la capacité en fonction du potentiel E.

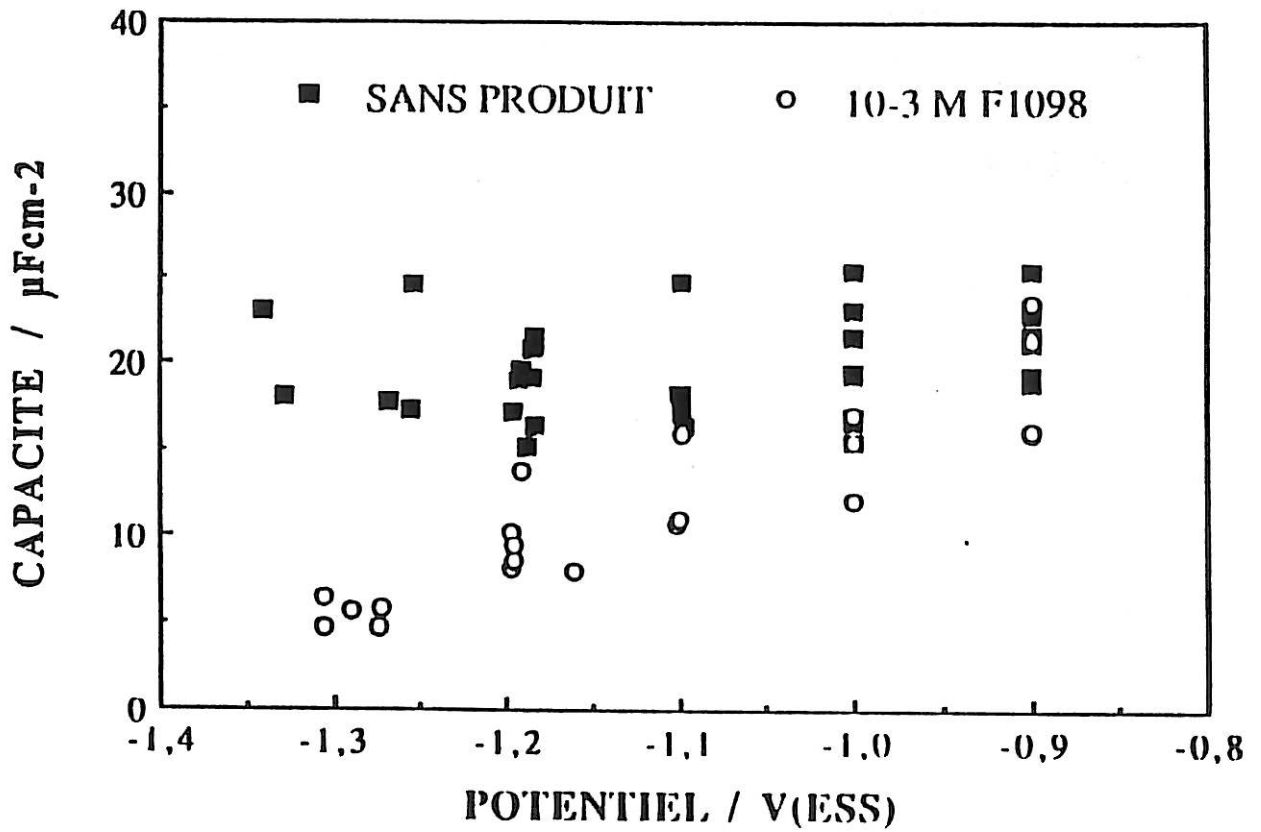


Figure IV.15 : Variation de la capacité en fonction du potentiel E.

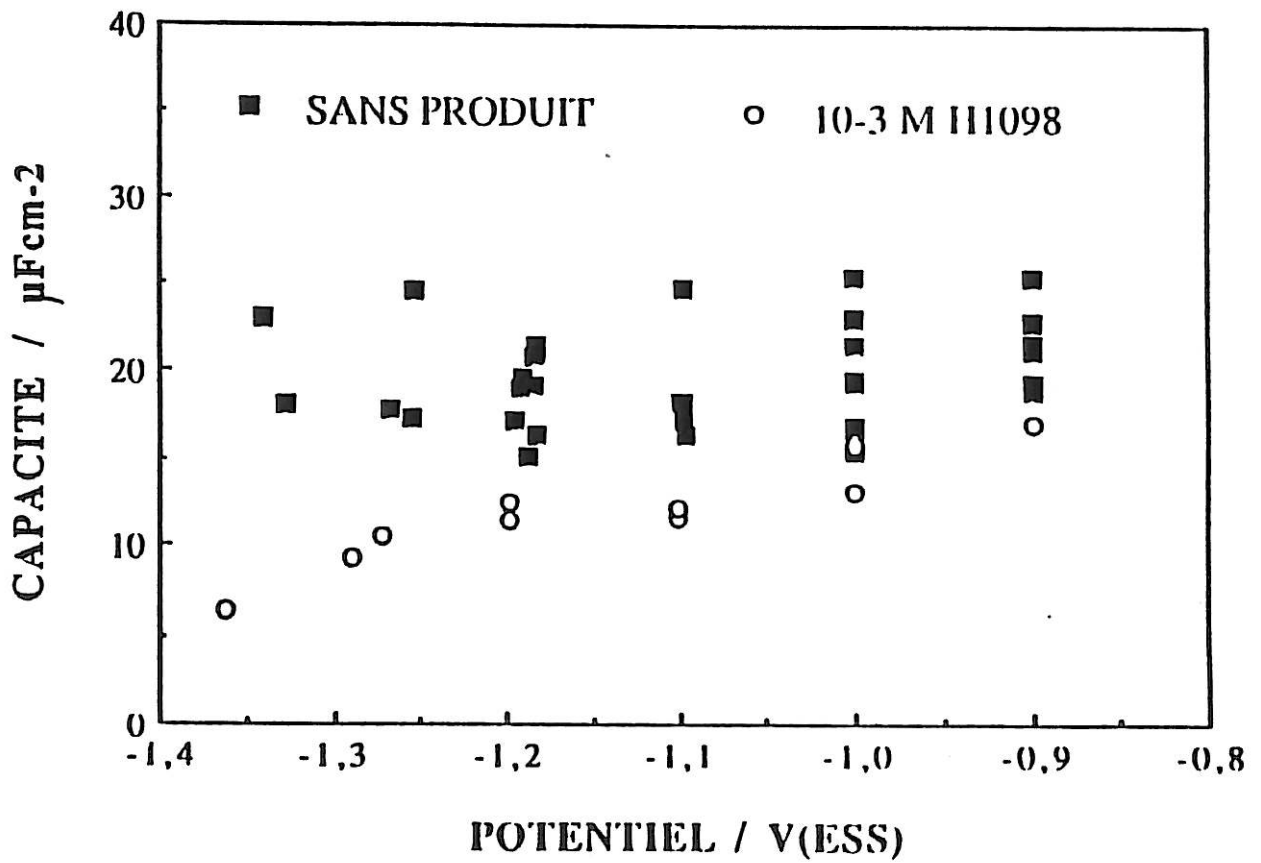


Figure IV.16 : Variation de la capacité en fonction du potentiel E.

et atteint un minimum au potentiel de $-1,1$ V/ESS. A plus forte polarisation cathodique, la capacité augmente de nouveau jusqu'à atteindre les valeurs de la capacité sans additif.

La diminution de capacité, traduisant une augmentation du taux de blocage de la surface, peut être due à deux causes :

- l'adsorption du tensio-actif sur la surface d'or
- la présence de bulles sur la surface produisant un effet d'écran plus grand en présence d'additifs.

En présence de H1098, l'inhibition du dégagement d'hydrogène sans modification de Re à bas courant permet d'attribuer la faible diminution de la capacité observée sur la figure IV.14 à l'adsorption du tensio-actif. A courant plus élevé, $\Delta \bar{R}e$ étant important, il semble alors difficile de séparer les phénomènes d'adsorption de ceux dus à l'écran de bulles. Cette conclusion peut être également étendue au cas du F1098 qui présente une variation importante de Re sur tout le domaine de courant étudié.

Par contre, dans le cas du F1033, de par la forte inhibition observée, il semble que l'adsorption soit la contribution qui domine l'abaissement de capacité, la variation de Re étant peu significative. Cette adsorption semble être renforcée par le contre-ion H^+ car en présence du sel, aucune variation de capacité n'est observée.

Quant aux composés F1110, H1110, F1176 et H1176, aucune variation nette de capacité, à la précision des mesures, n'est observée en leur présence. On note cependant une légère tendance à la diminution pour le F1176.

Dans le cas du F1110, du H1110 et du F1176, on détecte une variation de Re de respectivement 20%, 17% et 23%. Cependant, les valeurs des capacités étant obtenues à 20% près pour les trois composés, il semble difficile d'apprécier la contribution de Re sur la capacité. Pour expliquer la forte inhibition exercée par ces composés sur la vitesse de réaction, il faut admettre qu'ils s'adsorbent uniquement sur des sites spécifiques ne provoquant pas de variations de charges, et donc, pas de variations de capacité. Par contre, avec le H1176 une variation de Re de 51% sans variation significative de la capacité semble difficilement explicable.

D'après ces résultats, nous pouvons dire en conclusion, que l'étape cinétiquement déterminante du dégagement d'hydrogène est probablement la réaction de Volmer et que l'addition des différents tensio-actifs ne provoque pas de

changement radical dans le mécanisme. De plus, l'étude de la capacité déduite des différentes mesures d'impédance confirme que les tensio-actifs cationiques (F1098, H1098) sont les plus efficaces dans ce domaine de potentiels.

Afin de compléter notre étude, nous allons maintenant tracer les courbes $\log i = f(E)$ appelées droites de Tafel.

IV.2.4 courbes $\log i = f(E)$

Ces courbes renseignent sur le mécanisme de la réaction de dégagement d'hydrogène en complément du produit $R_T i$. La loi de Tafel relie la surtension η au logarithme du courant par la relation (6) : $\eta = \frac{RT}{\alpha nF} \ln i_0 + \frac{RT}{\alpha nF} \ln i$ ou plus simplement par la relation (7) $\eta = a + p \log i$. La pente de la droite $\log i = f(\eta)$ permet de connaître la validité de l'un ou de l'autre des mécanismes proposés pour le dégagement d'hydrogène.

On rappelle que le mécanisme de Volmer-Tafel est :



et celui de Volmer-Heyrovsky :



Les valeurs théoriques des pentes de Tafel p , calculées par la méthode du pseudo-équilibre en considérant chaque étape comme l'étape cinétiquement déterminante, pour un coefficient de transfert de charge α de 0,5, sont reportées dans le tableau IV.5 suivant [86] :

Etape lente	Surtension	p Pente de Tafel (mV/décade)
Volmer	tout le domaine	120
Tafel	faible	30
Heyrovsky	faible	40
	forte	120

La comparaison avec les résultats expérimentaux permet en principe, d'établir qu'elle est l'étape cinétiquement déterminante et donc de proposer le mécanisme correspondant. Par ailleurs, un changement de pente n'implique pas obligatoirement un changement de mécanisme mais peut aussi indiquer une variation de l'effet d'écran. C'est pourquoi, il est nécessaire de toujours vérifier la compatibilité des mécanismes déduits des courbes de Tafel avec ceux déduits des mesures d'impédance. Pour ce faire, il suffit de comparer les valeurs de b issues des mesures d'impédance avec celles déduites des droites de Tafel. En effet, à partir de la pente de la droite un coefficient b' d'activation de la réaction de dégagement d'hydrogène peut être déterminé et il est égal à $\frac{2,3}{\text{pente}}$. Pour que les deux approches concordent, b et b' doivent coïncider.

D'après les figures IV.17 et IV.18 résumant les différents cas rencontrés, on remarque qu'en présence ou en absence d'additif, on obtient une droite unique. La pente de cette droite varie selon le tensio-actif employé mais garde le même ordre de grandeur. Les valeurs de ces pentes et du coefficient b' correspondant sont récapitulées dans le tableau IV.6 suivant :

		Non ioniques		Cationiques		Anioniques		
	sans additif	F1110	H1110	F1098	H1098	F1033	F1176	H1176
pente mV/ décade	137	119	121	127	122,5	105	122	121
$b'(V^{-1})$	16,8	19,4	19	18,1	18,8	21,9	18,9	19
$b(V^{-1})$	$16 \leq b \leq 22,5$							

On rappelle que le coefficient b est la valeur déduite des mesures d'impédance telle que $b = \frac{1}{R_T i}$ (relation (4)). La fourchette des valeurs de b correspond à celle des valeurs de $R_T i$ obtenues avec et sans additif (tableau IV.3).

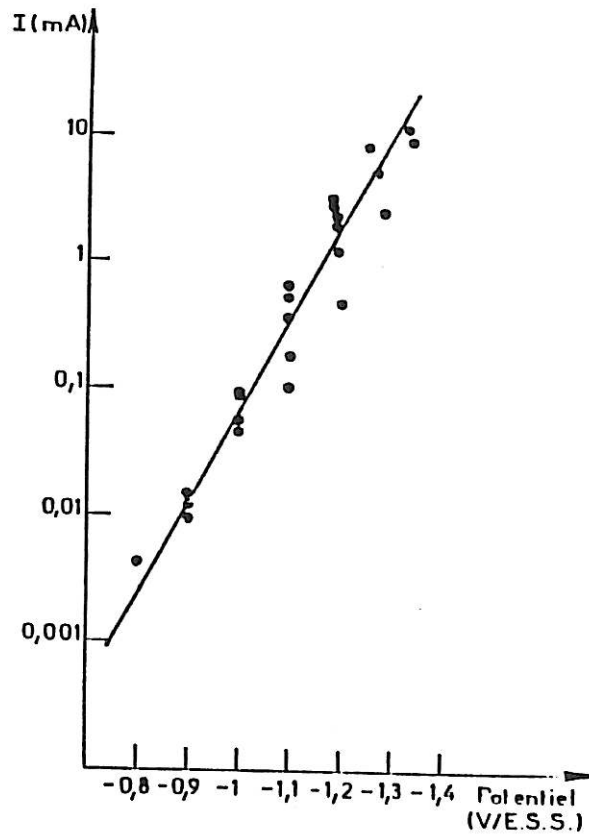


Figure IV.17 : Courbe de Tafel $\log i = f(E)$.

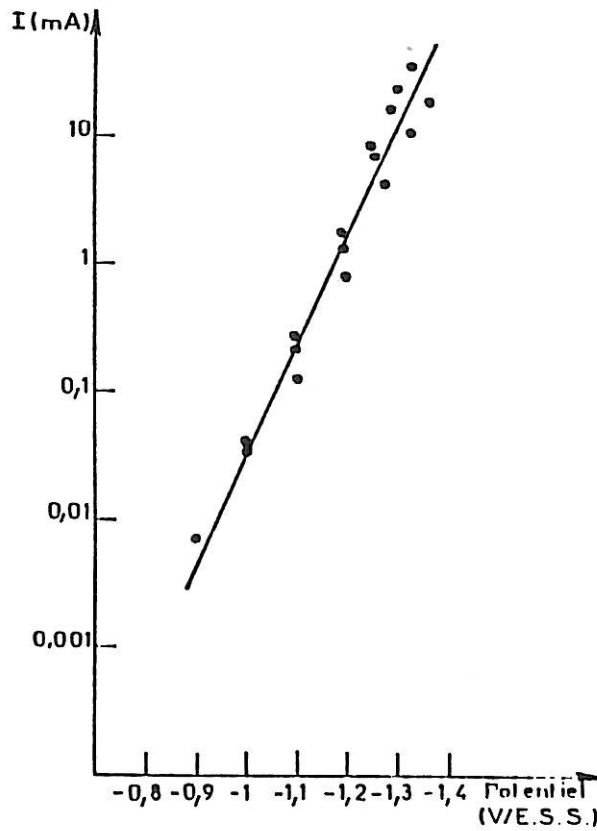


Figure IV.18 : Courbe de Tafel $\log i = f(E)$ en présence de F1110 10^{-3} M

On remarque que les valeurs des pentes sont proches de celles obtenues théoriquement dans le cas d'une étape de Volmer cinétiquement déterminante. Par ailleurs, les valeurs de b et de b' concordent, montrant que les deux approches (courbes courant-tension et mesures d'impédance) sont équivalentes et amènent au même résultat : le mécanisme de dégagement d'hydrogène n'est pas fondamentalement modifié par l'addition des différents tensio-actifs, les pentes de Tafel et les coefficients b et b' ne variant pas en présence des tensio-actifs qu'ils soient ioniques ou non.

L'étape cinétiquement déterminante correspond à l'étape de Volmer pour un coefficient de transfert α de 0,5.

IV.3 Conclusion

A partir des différents paramètres étudiés (R_e , R_{Ti} , C , $i = f(E)$, b'), nous allons effectuer un tableau récapitulatif.

Paramètres Additifs	$\Delta \bar{R}_e$ (Ω) à 20 mA	R_{Ti} (mV)	C (μF cm^{-2})	b' (V^{-1})	$\Delta \eta$ (mV) à 20 mA
F1110	1,1	$51 \pm 4,5$	20 ± 4	19,4	25
H1110	0,9	$48,5 \pm 4$	$18,5 \pm 3$	19	49
F1098	7,0	$55,0 \pm 7$	décroissance*	18,1	122
H1098	5,4	55 ± 4	décroissance*	18,8	161
F1033	1,6	51 ± 7	décroissance*	21,9	74
F1176	1,2	49 ± 4	17 ± 3	18,9	52
H1176	2,8	$52,5 \pm 3$	19 ± 2	19	70
Sans additif	-	51 ± 9	19 ± 4	16,8	-

* décroissance qui dépend du potentiel

D'après ce tableau, nous remarquons que ce sont les tensio-actifs cationiques (F1098, H1098) qui provoquent les phénomènes les plus importants sans pour autant changer le mécanisme de la réaction de dégagement d'hydrogène.

En effet, en leur présence, on observe une forte inhibition de la réaction, ainsi qu'une forte variation de l'effet d'écran, ces deux phénomènes impliquant un abaissement de capacité significatif.

Par contre, les effets les moins prononcés sont observés en présence de tensio-actifs non ioniques (F1110, H1110). En effet, ils ne montrent ni une inhibition ni une augmentation de la résistance d'électrolyte très importantes. Quant aux tensio-actifs anioniques (F1033, F1176, H1176), ils ont un comportement intermédiaire. En comparant les paramètres sensibles aux divers tensio-actifs fluorés ou hydrogénés, on remarque d'une manière générale que les tensio-actifs fluorés cationique et non ionique provoquent un effet d'écran plus important que les hydrogénés correspondants. Par contre les tensio-actifs hydrogénés ioniques et non ionique inhibent davantage la réaction de dégagement d'hydrogène ($\Delta\eta$ plus important) que les tensio-actifs fluorés.

En conclusion nous pouvons dire que les effets d'écran et les pouvoirs inhibiteurs dépendent de la structure moléculaire (chaînes hydrophile et hydrophobe) du tensio-actif utilisé.

D'autre part, afin d'obtenir davantage d'informations sur l'influence des molécules tensio-actives sur le mécanisme de formation des bulles d'hydrogène, il serait intéressant d'étudier, dans le futur, ce système par une méthode d'analyse simultanée des fluctuations de potentiel et des fluctuations de résistance d'électrolyte. En effet, cette technique permet de séparer les phénomènes d'écran, apparaissant dans le paramètre ΔRe , de ceux d'une autre origine, telle que les variations de concentration en gaz dissous près de l'électrode qui interviennent dans le potentiel d'électrode.

CONCLUSION

L'objectif de notre travail était d'étudier l'adsorption et l'influence sur le dégagement d'hydrogène de quelques tensio-actifs perfluorés (FORAFAC) ou hydrogénés sur des électrodes solides.

Dans une première partie, nous avons mis au point une procédure expérimentale nous permettant de mesurer la variation de la capacité de double couche provoquée par la présence d'additifs, sur une électrode d'or, idéalement polarisable dans un large domaine de potentiels. A partir des valeurs de capacité mesurées à une fréquence de 20 Hz pour laquelle la dispersion de capacité est faible, nous avons pu, d'une part évaluer les domaines de potentiels d'adsorption des différents tensio-actifs en fonction de leur structure moléculaire, et d'autre part en déduire des isothermes d'adsorption au potentiel d'adsorption maximale. Nous avons observé que le tensio-actif perfluoré cationique (FORAFAC F1098) est le plus actif car il s'adsorbe dès les faibles concentrations c ($c \geq 5 \cdot 10^{-7}$ M) sur un large domaine de potentiels [-1,4 V/ESS ; + 1,2 V/ESS]. Le FORAFAC F1176, tensio-actif perfluoré anionique est le moins actif car seulement un petit domaine d'adsorption [-0,5 V/ESS ; + 0,5 V/ESS] a été obtenu pour des concentrations supérieures à $5 \cdot 10^{-4}$ M. Les tensio-actifs non ioniques perfluoré (F1110) ou hydrogéné (H1110) se distinguent par leur comportement particulier. Aux faibles concentrations, ils s'adsorbent dans un seul domaine de potentiels [-1,2 V/ESS ; 0,1 V/ESS]. Puis à plus forte concentration ($[F1110] > 3 \cdot 10^{-5}$ M ; $[H1110] > 10^{-4}$ M) il apparaît deux domaines d'adsorption, un dans le domaine des charges négatives ([-1 V/ESS ; -0,6 V/ESS] pour le F1110 et [-1 V/ESS ; -0,7 V/ESS] pour le H1110) et l'autre dans le domaine des charges positives ([-0,4 V/ESS ; + 0,6 V/ESS] pour le F1110 et [-0,5 V/ESS ; + 0,6 V/ESS] pour le H1110). L'ensemble de ces résultats a permis d'émettre des hypothèses sur l'orientation des molécules adsorbées, celle-ci paraissant dépendre de leur structure moléculaire. Le tensio-actif cationique (F1098) s'adsorberait plutôt à plat par les électrons Π du noyau aromatique, alors que le tensio-actif anionique (F1176) s'adsorberait perpendiculairement à la surface par sa tête hydrophile. Une deuxième couche de molécules pourrait ensuite venir s'adsorber afin de former une bicouche hydrophile. Quant aux tensio-actifs non ioniques, à faible concentration, ils s'adsorberaient à plat. A plus forte concentration, ils s'adsorberaient toujours à plat dans le domaine des charges négatives, mais perpendiculairement à la surface dans le domaine des charges positives, leur partie hydrophobe perfluorée étant au contact du métal. L'orientation perpendiculaire des molécules dans le domaine des charges positives,

permet d'expliquer l'effet particulier de la rotation de l'électrode sur le recouvrement par les molécules adsorbées. Il apparaît que l'adsorption est sensible à l'écoulement de l'électrolyte, celui-ci créant vraisemblablement des liaisons entre la molécule et la surface métallique et orientant ainsi la molécule dans une position plus bloquante.

Dans la deuxième partie, nous avons étudié l'influence de ces tensio-actifs perfluorés et de leur homologues hydrogénés sur le dégagement d'hydrogène, se déroulant sur une électrode d'or. Nous avons tout d'abord remarqué que l'addition de ces molécules ne modifiait pas fondamentalement le mécanisme de dégagement d'hydrogène. En effet, la réaction de Volmer reste cinétiquement déterminante et le produit R_T qui caractérise l'activation du transfert de charge avec la polarisation est inchangé sur tout le domaine de potentiels étudié. Par contre nous avons observé que ces tensio-actifs, selon leur structure moléculaire, inhibaient plus ou moins fortement la réaction de dégagement d'hydrogène et modifiaient différemment l'effet d'écran résultant de la présence de bulles d'hydrogène à la surface. En présence de tous ces tensio-actifs, qui diminuent la taille des bulles, les fluctuations de courant et de la résistance d'électrolyte sont amoindries. L'effet inhibiteur de ces composés a été quantifié, en mesurant la surtension $\Delta\eta$ induite par l'additif à un courant de -20 mA, et leur aptitude à modifier l'effet d'écran, en mesurant la différence $\Delta\bar{R}_e$ entre la résistance d'électrolyte déterminée avec additif et celle sans additif, à ce même courant. On observe d'une manière générale que les deux paramètres $\Delta\eta$ et $\Delta\bar{R}_e$ sont plus grands en présence de tensio-actifs ioniques qu'en présence de tensio-actifs non ioniques, les tensio-actifs cationiques étant plus actifs que les tensio-actifs anioniques. De plus, si nous comparons les FORAFAC, tensio-actifs perfluorés, avec leurs homologues hydrogénés, nous remarquons que le caractère inhibiteur des molécules hydrogénées est plus prononcé, alors que leur aptitude à modifier l'effet d'écran est généralement moins grande sauf dans le cas des tensio-actifs anioniques. Par ailleurs, nous avons remarqué que dans cet électrolyte plus concentré et plus acide que dans la première étude, l'adsorption des tensio-actifs anioniques semble être renforcée, sans doute par la présence de l'hydrogène adsorbé. Ce phénomène peut être attribué à un changement de potentiel chimique.

Ces deux études nous ont permis de conclure que le comportement du tensio-actif est plutôt dicté par la structure de sa tête hydrophile. En effet, on observe généralement une différence plus nette entre deux tensio-actifs de chaîne hydrophile différente qu'entre deux tensio-actifs de chaîne hydrophobe différente. Mais, afin de mieux comprendre ces résultats, il serait intéressant par la suite d'utiliser des méthodes d'analyse de surface in-situ (ellipsométrie, spectroscopie Infra-Rouge,

réflectivité de rayons X), ou des techniques telles que la microbalance à quartz, pour quantifier le nombre de molécules adsorbées et préciser l'orientation de ces molécules sur la surface ainsi que leurs liaisons avec le métal.

ANNEXE 1

DESCRIPTION DU PRINCIPE DU DEPOT CATAPHORETIQUE

Le bain primaire électrocatodique noir type 700-980 utilisé pour faire le dépôt est commercialisé par la Société P.P.G. Industries.

Il est constitué de :

- 46,8% d'eau désionisée
 - 0,2% d'acide acétique à 25% dans l'eau désionisée
 - 42% de liant cationique (EW 2258)
 - 11% de pâte noire (EW 2269)
- 100% (pourcentage exprimé en poids)

Les trois premiers constituants sont mélangés et maintenus sous agitation pendant 30 minutes. La pâte noire est ensuite ajoutée. Le tout est alors homogénéisé pendant environ 1 heure.

Aspect du mélange obtenu : liquide noir légèrement visqueux.

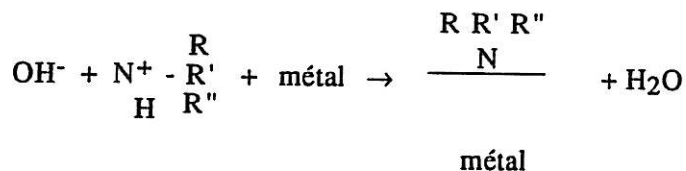
Le bain gardé à température ambiante nécessite une agitation permanente.

Après avoir dégraissé l'électrode de travail au trichloroéthylène, le dépôt est effectué sous une tension de 180 V pendant 2 minutes.

Le rapport entre la surface de l'anode (fil de platine) et celle de la cathode (électrode d'or) doit être de l'ordre de 25%.

L'électrode d'or est ensuite rincée avec de l'eau permutée puis cuite au four à 180° C pendant 1 heure. Le dépôt alors obtenu a une épaisseur d'environ 15 µm.

Mécanisme du dépôt cataphorétique



Remarque : La cataphorèse, contrairement à l'anaphorèse, n'oxyde pas la surface du métal mais au contraire donne un revêtement extrêmement résistant aussi bien en milieu acide que basique.

ANNEXE 2

MESURES DE TENSIONS SUPERFICIELLES

Les mesures effectuées ont été faites par une méthode d'étirement de films liquides (Normes ISO 304 ou AFNOR NFT 73060) par un étrier, dérivée de la méthode de Lecomte de Nouy. Son principe consiste à mesurer la force maximale qu'il faut exercer verticalement sur un étrier au contact de la surface du liquide à examiner, pour le séparer de cette surface.

1) Appareillagea) *présentation*

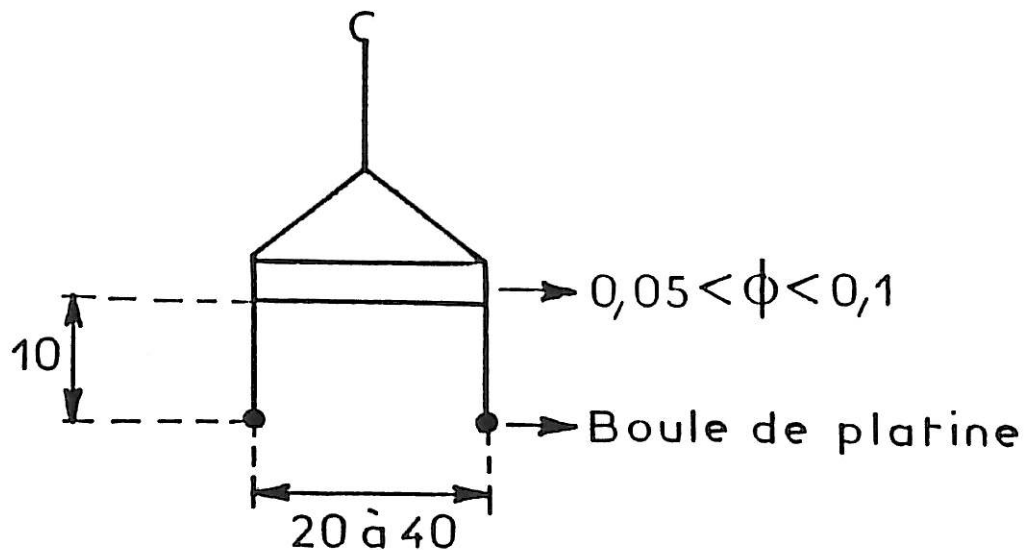
Le tensiomètre LAUDA utilisé comprend :

- * une plate forme horizontale pouvant être déplacée verticalement, dans les deux sens, à l'aide d'une vis micrométrique où le godet de mesure sera placé.
- * un dynamomètre à mesure continue servant à mesurer la force qui s'applique au corps de mesure avec une précision d'au moins $0,1 \text{ mNm}^{-1}$
- * un dispositif d'enregistrement des valeurs mesurées par le dynamomètre.

Le corps de mesure comprend :

- * un étrier en fil de platine iridié dont le diamètre ne dépasse pas $0,1 \text{ mm}$. La longueur des deux bras horizontaux est de 20 à 40 mm et la longueur des deux branches verticales de 10 mm . Ces branches sont terminées à leur extrémité par deux petites boules en platine servant de contrepoids.

L'étrier :



- * un godet de mesure pour recevoir la prise d'essai du liquide à examiner, constitué par une petite cuve en verre pouvant contenir une quantité suffisante de liquide. (becher de 250 ml par exemple, verre de montre à proscrire).

b) *étalonnage*

L'appareil est étalonné de manière à pouvoir convertir directement en millinewtons par mètre (mNm^{-1}), les indications du dispositif d'enregistrement.

L'étalonnage est effectué à partir de cavaliers de masse connue posés sur l'étrier (l'étrier se trouvant hors de la solution) afin que la lecture de la force sur la table traçante soit en accord avec la masse connue des cavaliers. La force γ lue sur la table traçante est calculée par la formule $\frac{m \times g}{b}$

m : la masse des cavaliers en grammes

b : le longueur du bras horizontal de l'étrier en mètres

g : l'accélération due à la pesanteur, en mètres par seconde carré

En général nous utilisons des masses théoriques proches des valeurs de γ expérimentales probables.

2) Solution

Il est nécessaire de les préparer longtemps à l'avance afin que l'interface air-solution s'équilibre.

3) Mesures

Après avoir vérifié l'horizontalité de l'étrier, il est descendu dans la solution. Une lame est alors tirée jusqu'à la rupture du film pour les faibles concentrations, ou bien jusqu'à l'obtention d'un palier pour les plus fortes concentrations (figure 1).

Dans le cas des fortes concentrations, (1) représente la montée de l'étrier et (2) sa sortie de la solution (poussée d'archimède). L'étirement du film au cours du temps est représenté par le palier (3) correspondant à la valeur de la tension superficielle γ en mN/m . A forte concentration, le film tiré ne cassant pas, le palier ne reflète pas la cassure du film. Lorsque le palier est atteint, nous déclenchons alors la descente de

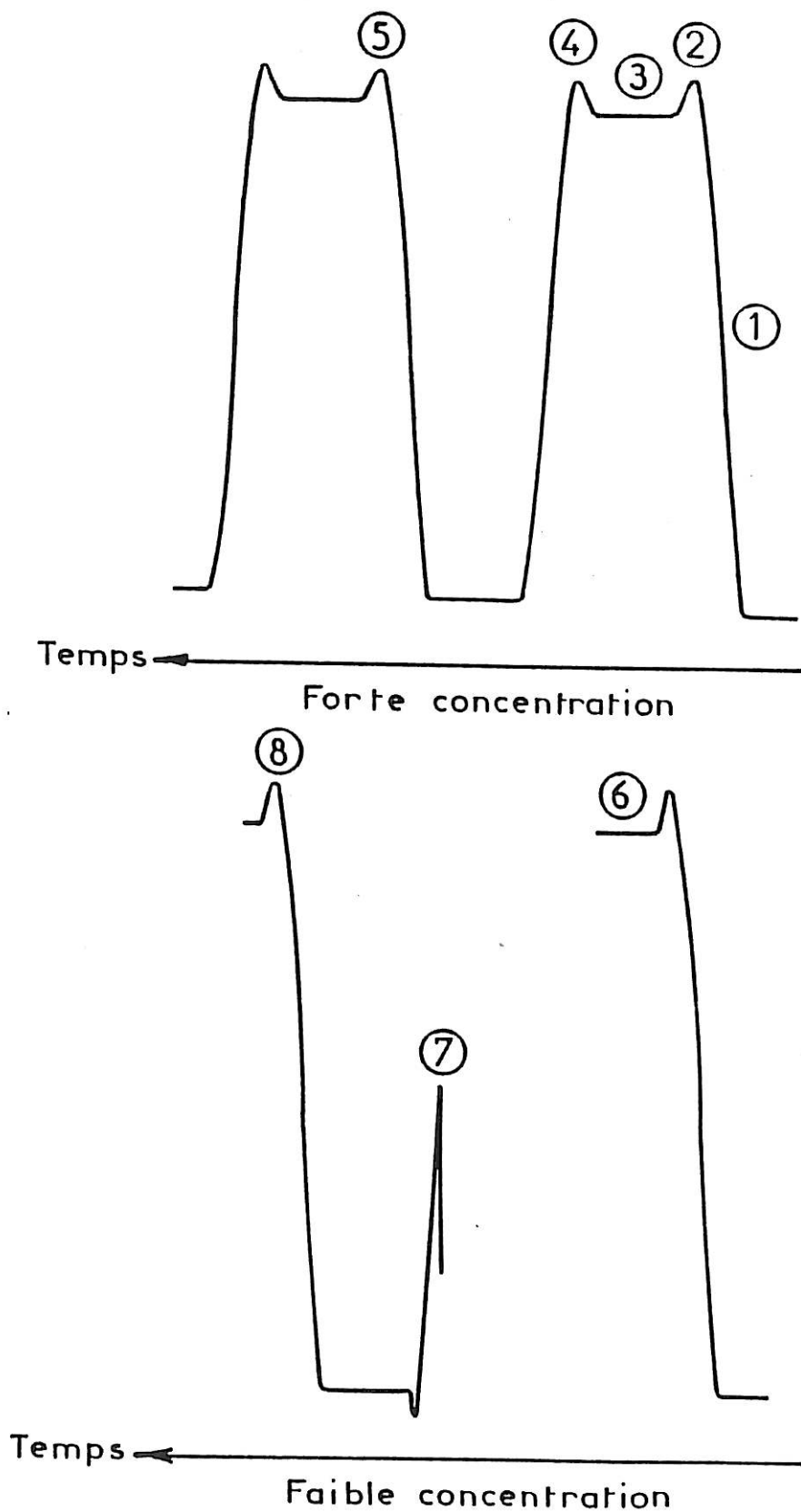


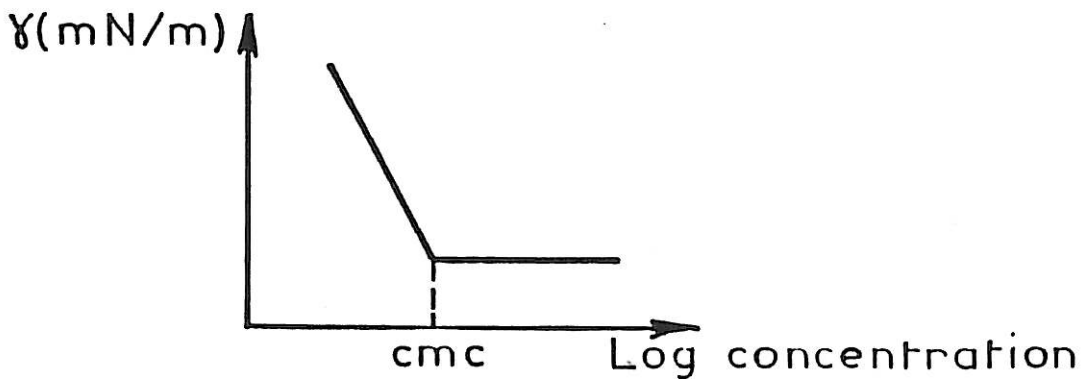
Figure 1 : Allure des diagrammes $\gamma = f(\text{temps})$.

l'étrier. (4) correspond à la rentrée de l'étrier dans la solution. Lorsque la courbe revient à zéro, nous déclenchons la montée de l'étrier et (5) correspond à sa sortie de la solution. Nous suivons alors la force en fonction du temps. Lorsque la valeur obtenue de la tension superficielle est constante au cours du temps, l'expérience est arrêtée.

A faible concentration, le film se casse. La tension superficielle γ correspond alors à la force appliquée au moment de la rupture (6). Dans ce cas, la poussée d'archimède représentant la rentrée de l'étrier dans la solution est décrite par (7) et celle représentant la sortie de l'étrier est décrite par (8).

Les mesures de tension superficielle sont effectuées pour différentes concentrations jusqu'à l'obtention d'un palier.

Allure de la courbe obtenue :



Le brusque changement de pente correspond à la concentration micellaire critique.

ANNEXE 3

ETUDE DE L'ADSORPTION PAR LA MICROBALANCE A QUARTZ

1) Description de la méthode

Mise au point au laboratoire [23], elle permet de mesurer in-situ une variation de masse à partir de la variation de la fréquence de résonance d'un quartz utilisé comme électrode de travail.

Le dispositif expérimental décrit figure 1 comprend un potentiostat (développé au laboratoire) un générateur de signaux triangulaires (EURELCO P.S.I modèle D3111) un fréquencesmètre (SCHLUMBERGER ENERTEC 2721) couplé à un enregistreur (INSEIS L6512) permettant de suivre les variations de la fréquence du quartz au cours du temps ainsi qu'un générateur-analyseur (SOLARTRON SCHLUMBERGER 1250) couplé à un micro ordinateur (SORD) permettant de réaliser des mesures d'impédance.

La cellule de mesure constituée d'un quartz de travail, d'une électrode de référence ($\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$) et d'une contre-électrode (grille de platine) est placée dans une cage de Faraday posée sur une table anti vibratoire. L'électrolyte employé est le sulfate de sodium (Na_2SO_4) supra pur (Merck) à une concentration de 10^{-2} M.

Le quartz de travail est formé d'une lame de quartz de coupe Y-AT [figure 2] vibrant en mode de cisaillement d'épaisseur dont la gamme de fréquence de résonance correspondante varie de 0,5 à 10 MHz [23]. Dans notre cas, la fréquence fondamentale est égale à 6 MHz. Ensuite, un dépôt d'or d'épaisseur égale à $0,1 \mu\text{m}$ est effectué de part et d'autre de la lame de quartz par évaporation sous vide par la Société COPELEC [figure n° 3]. Pour améliorer l'adhérence du dépôt, on peut effectuer un prédépôt de chrome sur le quartz, mais il a été montré [23] que le chrome diffuse dans l'or et perturbe les voltammogrammes.

Le circuit oscillateur est basé sur une configuration de Miller permettant de brancher le quartz à la masse [95]. Le porte électrode réalisé au laboratoire et inspiré par celui de Stockel et Schumacher [96], est décrit sur la figure 4. on note que le circuit oscillateur est incorporé au porte électrode.

Lorsque des composés se déposent sur le quartz de travail il se produit alors une variation de fréquence proportionnelle à la masse. Le coefficient de proportionnalité variant selon l'aire de l'électrode de travail d'une manière qui

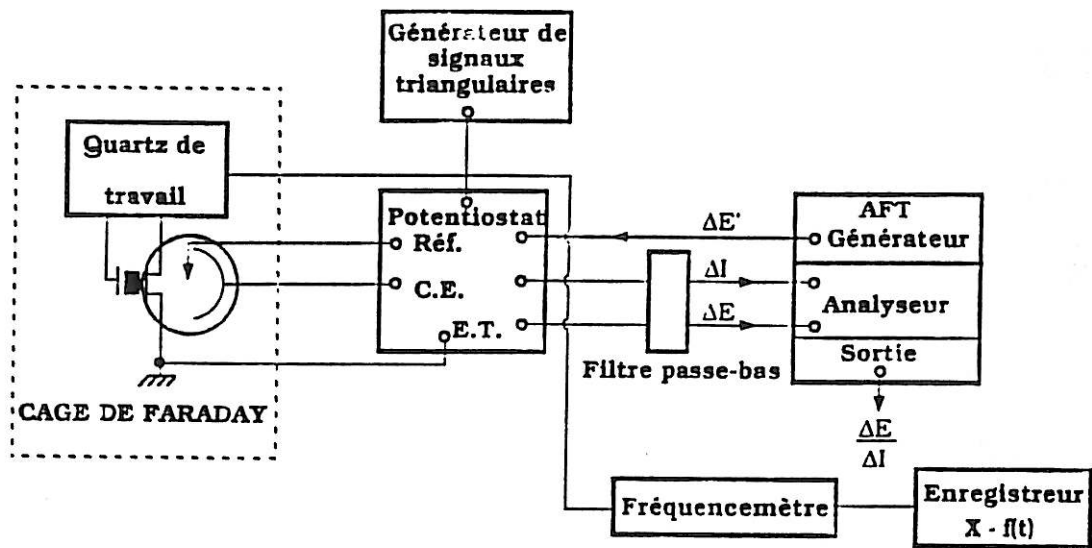


Figure 1 : Dispositif expérimental

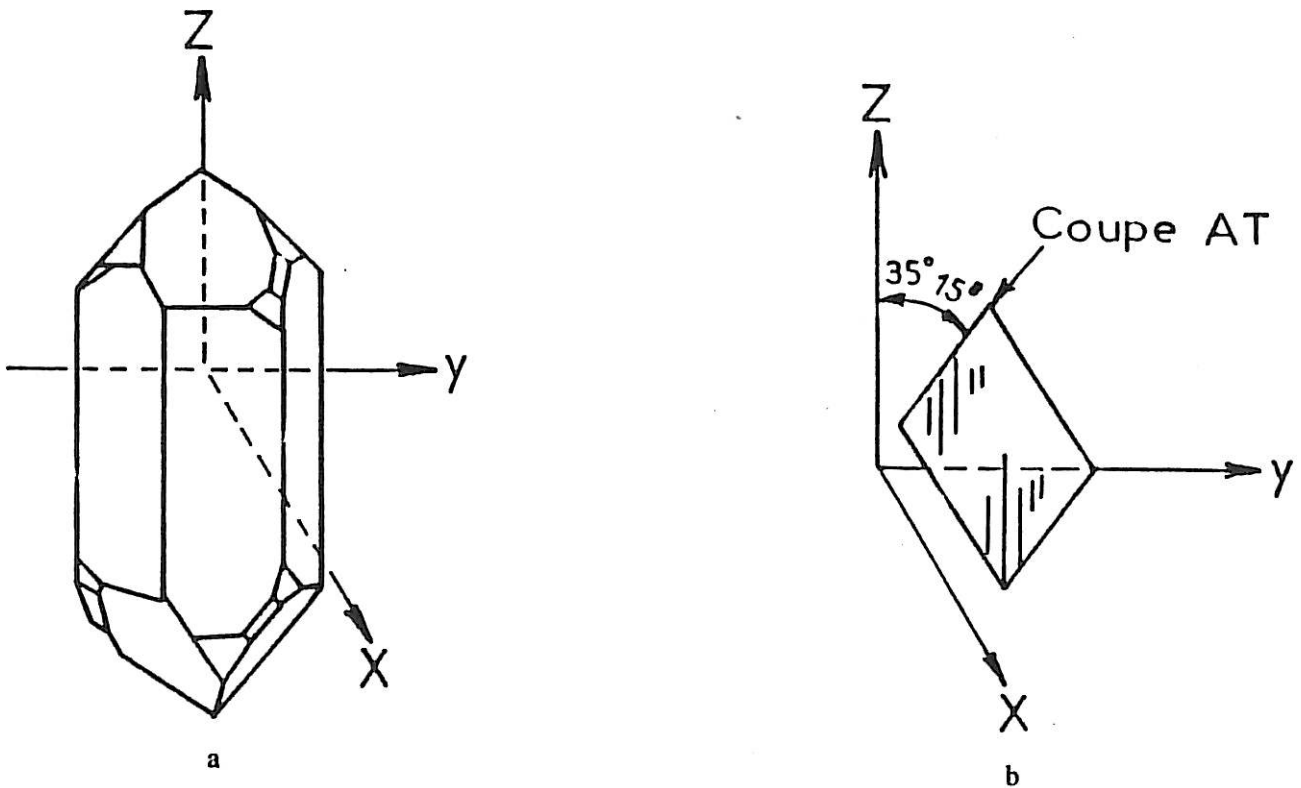


Figure 2 : a) Cristal de quartz représenté dans l'espace et muni de ses axes principaux OX, OY, OZ.
b) Coupe Y-AT

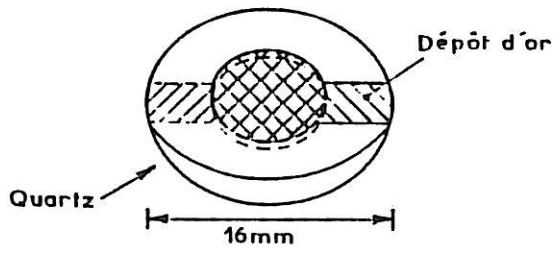


Figure 3 : Quartz de travail

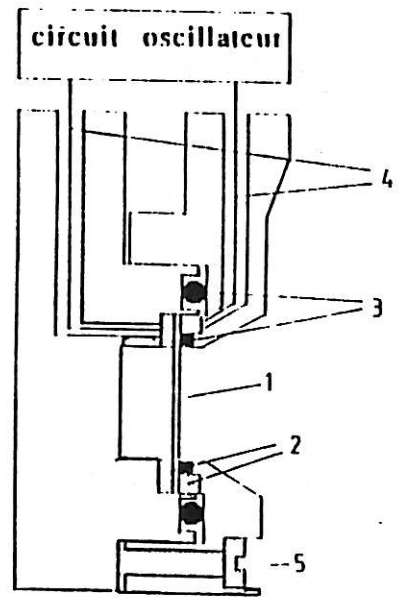
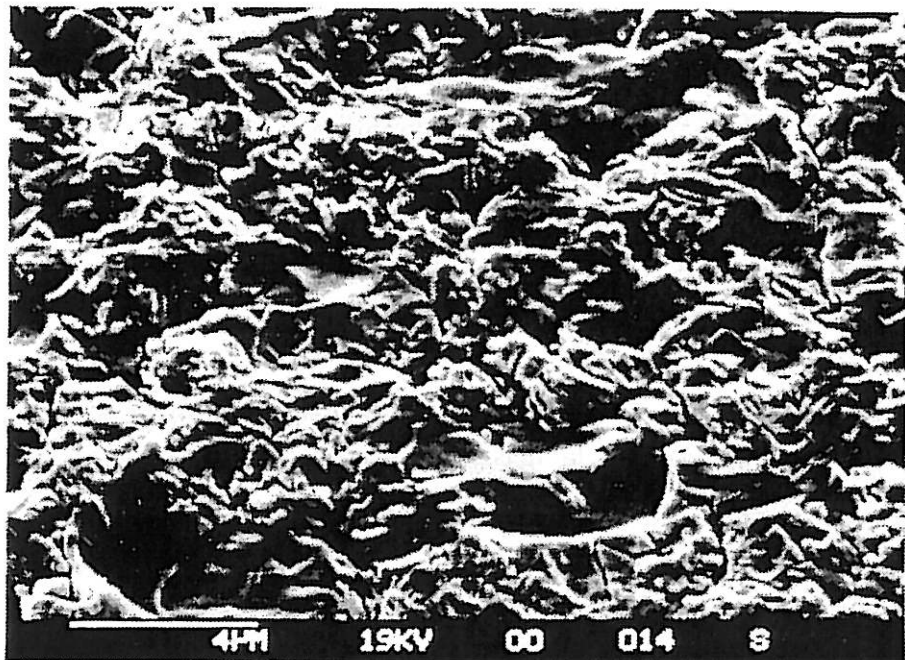


Figure 4 : Porte électrode d'après [96]

1 : quartz de travail ; 2 : contact électrique

3 : joint ; 4 : connexion électrique ; 5 : vis



Photographie 1 : Morphologie d'un dépôt d'or évaporé sous vide

s'écarter de la loi théorique, il est nécessaire de calibrer la microbalance pour chaque surface utilisée [97]. Dans notre cas, l'aire du dépôt d'or utilisée est égale à $0,64 \text{ cm}^2$ et le rapport $\frac{\Delta f}{\Delta m}$ correspondant est égal à $-1,28 \cdot 10^8 \text{ Hz g}^{-1}$.

2) Résultats

Tout d'abord, l'électrode de travail est cyclée à une vitesse de 45 mVs^{-1} entre $-1,2 \text{ V/ESS}$ et $0,8 \text{ V/ESS}$, afin de décontaminer la surface d'or jusqu'à l'obtention d'un voltammogramme stable comparable à celui obtenu dans le cas de l'or massif. Cette méthode de décontamination a été décrite dans le chapitre II. Ensuite, l'électrode est polarisée à un potentiel choisi dans les domaines d'adsorption détectés par les mesures de capacité et le tensio-actif est additionné au milieu. La fréquence de résonance du quartz est alors suivie au cours du temps et parallèlement des mesures de capacité à la fréquence fixe de 20 Hz sont effectuées.

Plusieurs essais ont été réalisés avec le tensio-actif non ionique fluoré (F1110) pour différents potentiels et diverses concentrations. Mais, il ne nous a pas été facile de quantifier le nombre de molécules de F1110 adsorbées sur l'or. En effet, le principal problème se situe au niveau de l'adhérence des dépôts, qui n'est toujours pas réalisée quand on n'effectue pas de prédépôt. D'autre part, même lorsque le dépôt paraît avoir une adhérence convenable, il est souvent difficile d'obtenir des voltammogrammes reproductibles sur l'or déposé sous vide. Ceci peut être dû à la structure poreuse et peu reproductible du dépôt. En effet, on sait que la structure du dépôt d'or observée par microscopie électronique à balayage (photographie 1) et par microscopie à effet tunnel [98] n'apparaît pas comme homogène mais présente plutôt des cavités plus ou moins profondes. A partir de ces études structurales, lorsque les molécules tensio-actives s'adsorbent, il est difficile d'envisager quelle masse précise va être prise en compte par le quartz de travail.

Cependant, malgré ce manque de reproductibilité, nous avons quand même pu détecter une augmentation de la masse de l'électrode liée à l'adsorption des molécules de F1110. Un exemple est donné sur la figure 5.

Après avoir additionné le F1110 à une concentration de $4 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ au potentiel de $0,1 \text{ V/ESS}$ se situant dans la zone des charges positives, on observe une baisse de fréquence de résonance du quartz prouvant que la masse présente sur le dépôt d'or est augmentée. Mais aucune diminution importante des valeurs des capacités mesurées à 20 Hz n'est enregistrée simultanément, ce qui est en contradiction avec

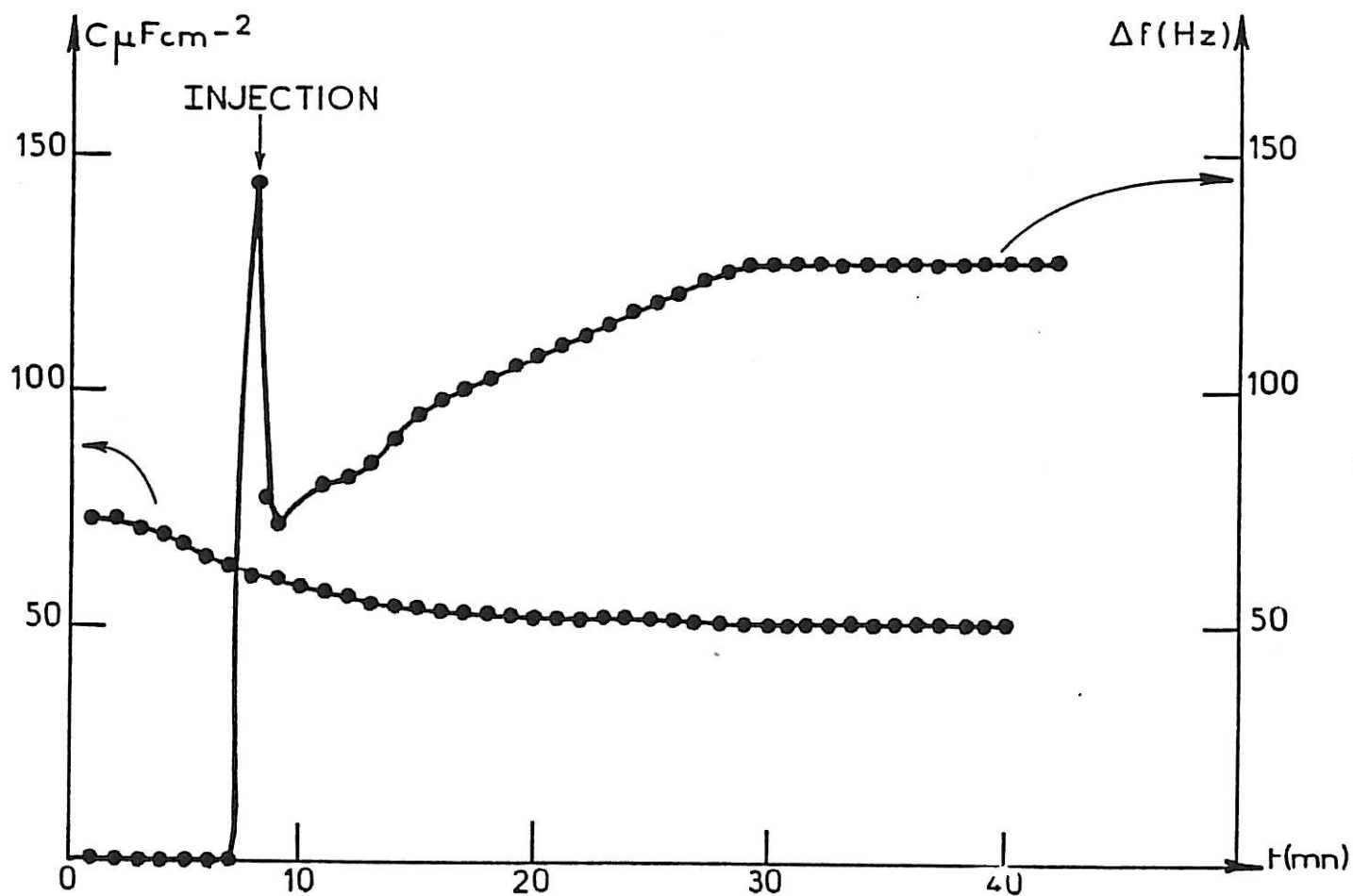


Figure 5 : Variations de la fréquence et de la capacité en fonction du temps après addition du F1110 à une concentration de $4 \cdot 10^{-4}$ M.

l'augmentation de masse mesurée par le fréquencesmètre. On remarque que ces valeurs de capacité sont généralement plus fortes que celles obtenues avec l'or massif, en accord avec une très forte rugosité de la surface, voire même une porosité du dépôt d'or.

L'expérience représentée sur la figure 5, nous permet d'estimer la masse adsorbée sur le quartz. A 0,1 V/ESS, la baisse de fréquence enregistrée est égale à 126 Hz, ce qui correspond à une augmentation de masse de 0,98 μg soit $1,06 \cdot 10^{15}$ molécules cm^{-2} : une molécule occupe donc une surface de 9,4 \AA^2 .

En considérant que le tensio-actif F1110 a une structure en zig-zag [figure 6] nous pouvons évaluer, à partir des différentes longueurs de liaison et des angles correspondant, (tableau 1), la surface théorique occupée par la molécule.

Longueur (\AA)					Angle (degré)				
C-H	C-C	C-F	C-O	O-H	C-C-H	C-C-F	F-C-F	C-O-C	C-O-H
1,11	1,54	1,34	1,43	0,95	110,2	109,4	109	110	109

Tableau 1

Si la molécule s'adsorbe à plat, la surface occupée est de 184 \AA^2 . Si la molécule s'adsorbe perpendiculairement à la surface par la tête fluorée, on obtient une surface égale à 12,7 \AA^2 . La valeur expérimentale obtenue s'accorderait plutôt avec une monocouche de molécules orientées perpendiculairement, en accord avec l'hypothèse émise dans le chapitre III. Cependant, l'incertitude sur le nombre de molécules adsorbées dépend de la rugosité de la surface qui reste inconnue.

3) Conclusion

Le manque de cohérence entre la variation de masse et la variation de capacité enregistrées avec le quartz ne nous a pas permis de quantifier sans ambiguïté, la masse des molécules adsorbées et d'évaluer ainsi directement l'orientation

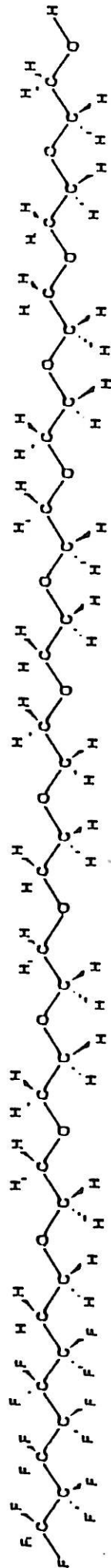


Figure 6 : Représentation en zig-zag de la molécule de F1110.

préférentielle des différents tensio-actifs. Cependant les résultats préliminaires s'accordent plutôt avec l'adsorption de molécules disposées perpendiculairement à la surface. Dans l'avenir, pour surmonter les difficultés rencontrées, il sera nécessaire de réaliser un dépôt métallique adhérent et suffisamment compact sur le quartz, avant de reprendre l'étude de l'adsorption de ces molécules par cette technique.

ANNEXE 4

**ETUDE DE L'ADSORPTION EN PRESENCE DU COUPLE REDOX
Fe(CN)₆⁴⁻/Fe(CN)₆³⁻**

1) Description du système

La cellule employée est identique à celle utilisée pour l'étude de l'adsorption. Elle est décrite dans le paragraphe II.2.1.1.

Le sulfate de sodium (Na₂SO₄), comme précédemment, est l'électrolyte support. Les concentrations *c* utilisées sont les suivantes :

Na ₂ SO ₄ supra pur (Merck)	$c = 10^{-2}$ M
K ₃ Fe(CN) ₆ proanalysis (Merck)	$c = 2,5 \cdot 10^{-3}$ M
K ₂ Fe(CN) ₆ , 3H ₂ O normapur (Prolabo)	$c = 2,5 \cdot 10^{-3}$ M

L'eau employée dans la préparation des solutions électrolytiques est de l'eau déminéralisée, purgée des substances organiques (système Aquadem) et bidistillée sur permanganate de potassium (KMnO₄).

La contre électrode est une grille de platine de grande surface de sorte que la résistance d'électrolyte est indépendante de l'emplacement de l'électrode de référence.

L'électrode de référence est une électrode au sulfate mercurieux (Hg/Hg₂SO₄), saturée en sulfate de potassium (K₂SO₄).

L'électrode de travail est un disque tournant constitué par la section droite d'un barreau d'or de 3 mm de diamètre ($S = 0,07$ cm²), de qualité specpure de Johnson Matthey, monté sur une tige en inox. Sa préparation (isolation, polissage mécanique, décontamination in-situ) est identique à celle mise en place pour l'étude de l'adsorption (II.2.1.5)

2) Résultats

Dans un premier temps, nous avons étudié le comportement du couple redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ sur l'or en l'absence d'additif dans l'électrolyte. La courbe courant-tension correspondante a été tracée dans le domaine de potentiels $[-1,2 \text{ V/ESS} ; 0,8 \text{ V/ESS}]$ (figure 1) à une vitesse de balayage v égale à 5 mV s^{-1} . La vitesse de rotation de l'électrode de travail Ω est égale à 650 tr mn^{-1} . Le potentiel de départ est $-1,2 \text{ V/ESS}$ et le balayage aller s'effectue vers les potentiels positifs.

On observe trois zones distinctes : la zone A ($0 \text{ V/ESS} ; 0,8 \text{ V/ESS}$) correspondant au palier d'oxydation des ions Fe II, la zone C [$-1,2 \text{ V/ESS} ; -0,4 \text{ V/ESS}$] correspondant au palier de réduction des ions Fe III et la zone B étant la zone de transition entre les deux paliers. Dans les zones A et C, les courants sont limités par la diffusion des ions $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ et $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, respectivement.

On remarque dans la zone A, lors du balayage retour vers les potentiels négatifs, une hystérésis dans la zone de potentiels $[+0,2 \text{ V/ESS} ; -0,1 \text{ V/ESS}]$. L'aire délimitée par le phénomène d'hysteresis à une quantité d'électricité de l'ordre de $2,8 \cdot 10^{-3} \text{ C.cm}^{-2}$ qui ne peut être attribuée totalement à la quantité d'électricité passant lors de la réduction de l'oxyde, qui est environ égale à $6,3 \cdot 10^{-4} \text{ C.cm}^{-2}$. Il se pourrait par contre que l'oxyde formé aux potentiels supérieurs à $0,5 \text{ V/ESS}$ lors du balayage aller provoque une perte de réactivité du système (1). Lorsque l'oxyde est totalement réduit, aux environs de $-0,1 \text{ V/ESS}$, le système retrouve la réactivité initiale (2) et la pente dans la zone B est identique à celle tracée lors du balayage aller. Une fois, la courbe courant-tension stabilisée, le F1110 (tensio-actif non ionique perfluoré) est additionné au potentiel de $-1,2 \text{ V/ESS}$ et la courbe $i = f(E)$ correspondante est suivie en fonction du temps.

Après quelques cycles de stabilisation et pour une concentration supérieure ou égale à $3 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ (figure 2), on remarque qu'une nouvelle hystérésis apparaît vers $0,45 \text{ V/ESS}$, le tracé aller étant modifié. Une diminution du courant limite débute vers $0,2 \text{ V/ESS}$, puis le courant remonte lorsque l'électrode d'or s'oxyde. Si l'électrode est maintenue au potentiel $0,45 \text{ V/ESS}$, le courant augmente pour tendre vers le palier obtenu sans additif, proche de $60 \mu\text{A}$. La durée de cette variation est de l'ordre de la minute. Cette baisse de courant de palier s'explique par une surface qui n'est plus uniformément accessible au transport des ions $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ venant s'oxyder à la surface [99-101]. Il se forme probablement des agrégats de molécules organiques bloquants

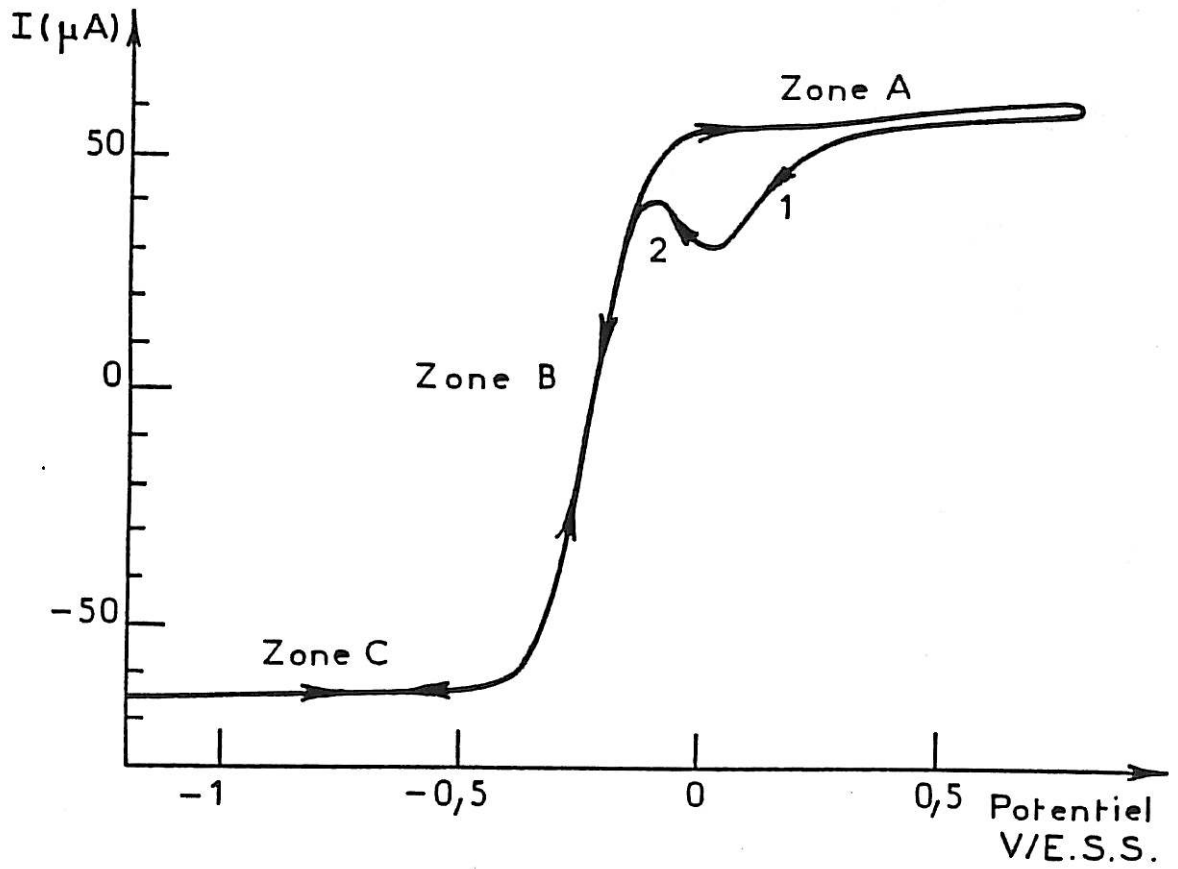


Figure 1 : Courbe courant - tension $i = f(E)$ sans additif.

Balayage en potentiel $\frac{dv}{dt} = 5mVs^{-1}$.

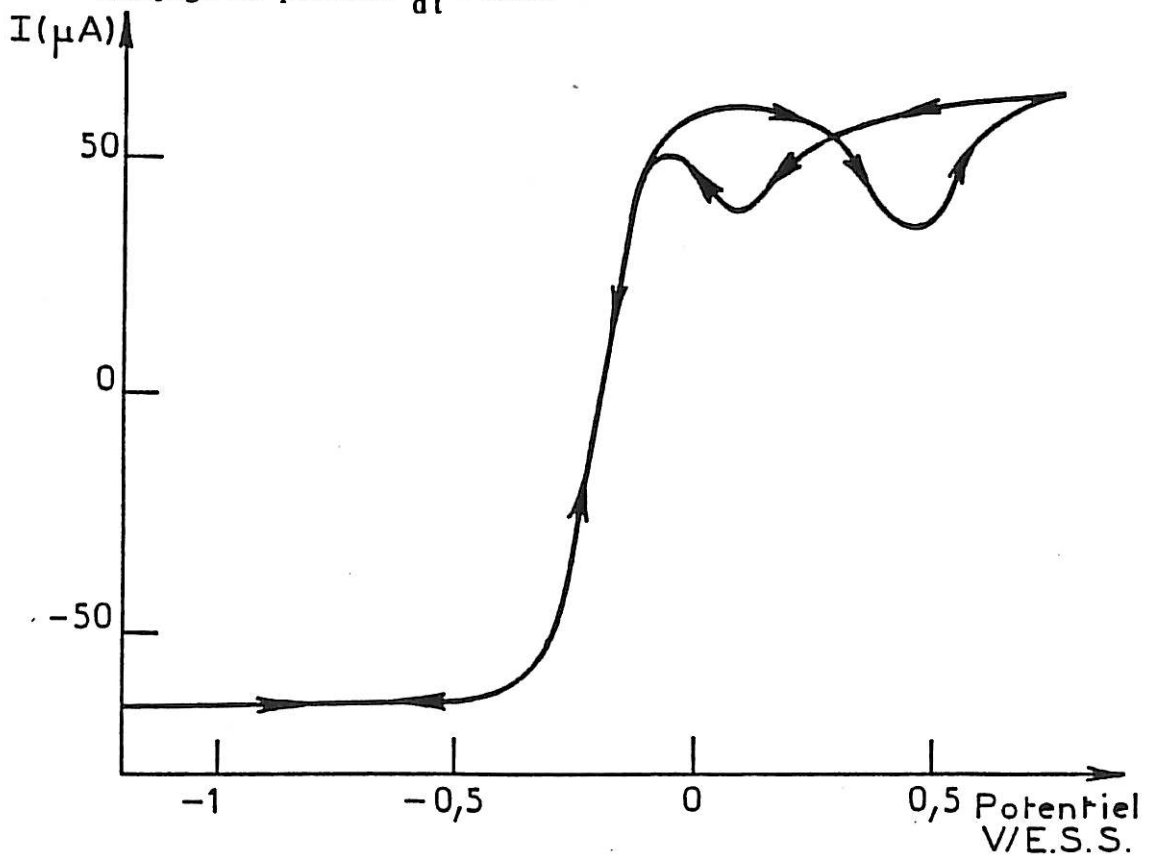


Figure 2 : Courbe courant - tension $i = f(E)$ sans additif.

Balayage en potentiel $\frac{dv}{dt} = 5mVs^{-1}$.

[F1110] = $3 \cdot 10^{-5}$ M.

sur la surface. Cependant, le courant correspondant n'étant que transitoire, il apparaît qu'à cette concentration les flots sont métastables.

Aux concentrations plus élevées, dès le premier cycle on peut observer sur la figure 3a, une modification du courant dans tout le domaine de potentiels étudié. Le courant s'abaisse brusquement au potentiel de 0,2 V/ESS pour tendre ensuite vers un courant pratiquement nul sur tout le domaine de potentiels étudié. Seule une vague d'oxydation persiste dans le domaine de potentiels [0,3 V/ESS ; 0,8 V/ESS].

Dans ce cas, les flots deviennent plus importants et bloquent totalement la surface de l'électrode empêchant ainsi les ions $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ de s'oxyder et les ions $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ de se réduire. Puis au cours du temps, le système évolue et le courant augmente dans la zone [0,2 V/ESS ; 0,8 V/ESS] (figure 3b) pour se stabiliser ensuite à un courant de 30 μA environ entre 0,4 et 0,8 V/ESS. Cette augmentation de courant montre un regain de réactivité de la surface de l'électrode reflétant une stabilité moindre des flots formés.

Si l'électrode est maintenue à 0,4 V/ESS dans cette région, le courant diminue lentement jusqu'à tendre vers 0, ce qui implique un blocage progressif de la surface qui s'effectue sur une durée de l'ordre de l'heure. A partir de cet exemple ($[\text{F1110}] = 2.10^{-4} \text{ M}$) il apparaît clairement que les modalités d'adsorption en présence du couple Fe II/Fe III diffèrent de celles observées dans le chapitre III. En effet, en présence du couple redox, les flots bloquants formés dans la zone anodique semblent subsister sur tout le domaine de potentiels étudié. Cette situation est différente de celle observée lors de l'étude des modalités d'adsorption de ces molécules en milieu sulfate de sodium seul, où nous observons deux domaines d'adsorption qui paraissent indépendants l'un de l'autre dès que la concentration c de F1110 était suffisante ($c > 3.10^{-5} \text{ M}$). Comme il est impossible de stabiliser le courant des plateaux dans le cas des situations intermédiaires entre l'électrode totalement bloquée ou uniformément accessible, nous n'avons pu effectuer des mesures d'impédance reproductibles et accéder au taux de recouvrement de la surface en fonction de la concentration en tensio-actif.

D'autre part, nous avons réalisé des mesures d'impédance au potentiel d'équilibre ($E_{\text{eq}} = -0,217 \text{ V/ESS}$) sans additif (figure 4). Le diagramme se compose de deux boucles capacitatives. La boucle haute fréquence correspond au transfert d'électrons avec une capacité égale à 14 $\mu\text{F cm}^{-2}$. La boucle basse fréquence pourrait

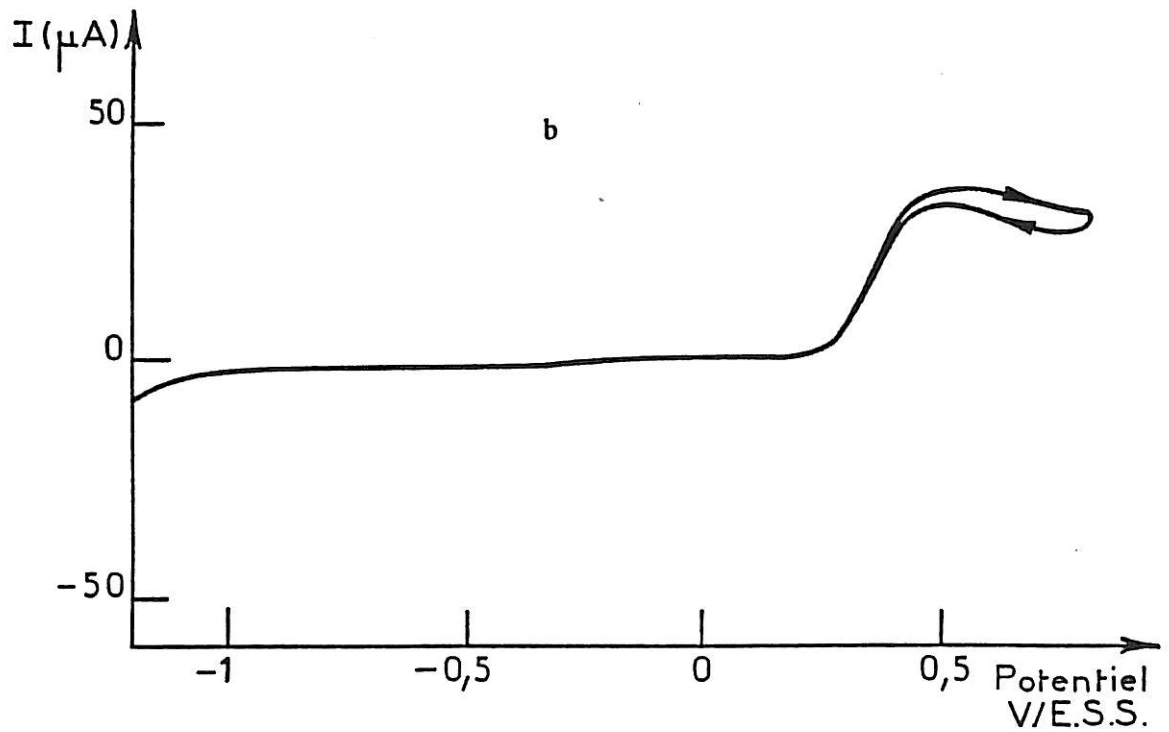
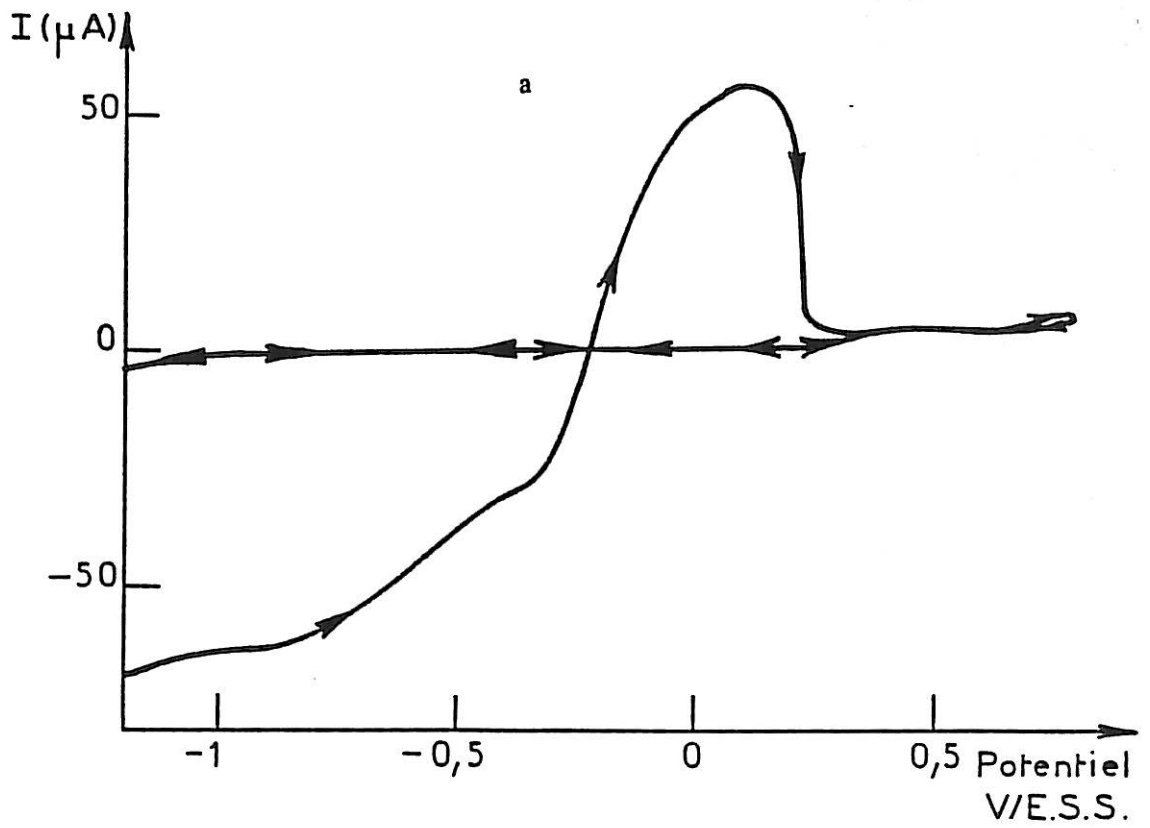


Figure 3 : Courbe courant - tension $i = f(E)$ sans additif.

Balayage en potentiel $\frac{dv}{dt} = 5 \text{ mVs}^{-1}$.

$[\text{F1110}] = 2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$.

a) premier cycle

b) après plusieurs cycles

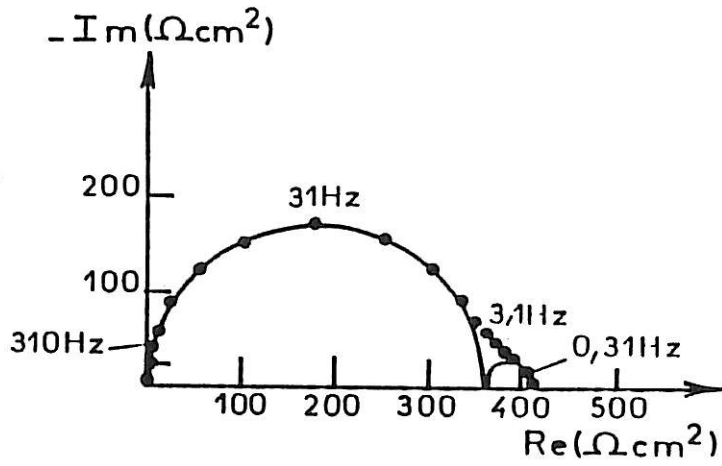


Figure 4 : Diagramme d'impédance relevé pour $E = -0,217 V/ESS$ dans le cas d'une électrode cyclée

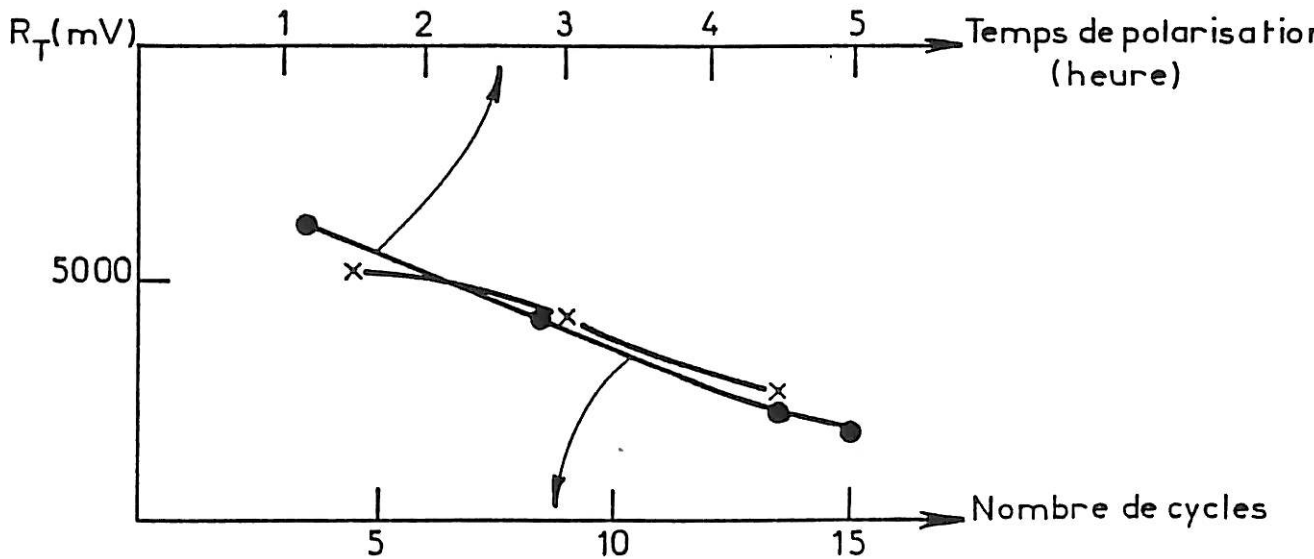


Figure 5 : Evolution de la résistance de transfert R_T en fonction du temps de polarisation et de la durée du cyclage à $E = -0,217 V/ESS$.

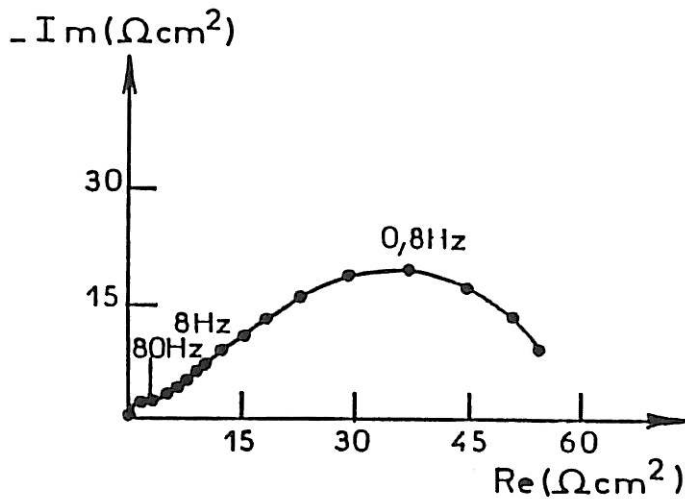


Figure 6 : Diagramme d'impédance relevé pour $E = -0,217 V/ESS$ dans le cas d'une électrode non cyclée

indiquer une légère contribution de la diffusion des espèces, montrant que dans la zone B le courant est partiellement contrôlé par la diffusion.

Dans ce cas, nous avons observé une dépendance des mesures en fonction de l'histoire de l'électrode, telle que la durée du cyclage ou le temps de polarisation. Un exemple est représenté sur la figure 5 où l'on voit que la résistance de transfert R_T diminue avec le nombre de cycles et avec le temps de polarisation, reflétant ainsi une activation de l'électrode d'or au cours du temps [102]. De plus lorsque l'on compare une électrode cyclée (figure 4) et une électrode non cyclée (figure 6), on remarque que le cyclage a introduit une baisse de réactivité de l'électrode. Etant donné ces différentes contraintes, il nous a été difficile d'effectuer des mesures de R_T reproductibles permettant d'obtenir des renseignements sur le taux de blocage de la surface d'or à ce potentiel.

3) Conclusion

D'après ces expériences préliminaires, il semble difficile d'évaluer le mode d'adsorption du F1110 à partir de cette étude. En effet, la présence du couple redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ semble modifier les modalités d'adsorption du F1110 envisagées dans le chapitre III. Cependant, cette étude nous a permis de mettre en évidence la présence d'îlots bloquants sur la surface de l'électrode confirmant l'existence de fortes interactions attractives entre les molécules. Mais ces îlots étant métastables, il semble impossible d'en tirer des informations quantitatives sur la géométrie de ces îlots et l'aire bloquée.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] G. JUHEL, B. BEDEN, C. LAMY, J.M. LEGER, R. VIGNAUD
Electrochim. Acta, **35** (1990) 479
- [2] C. CACHET, Z. CHAMI, R. WIART
Electrochim. Acta, **32** (1987) 465
- [3] C. CACHET, B. SAIDANI, R. WIART
R.G.E. n° 3, Mars 1990, p 20
- [4] Société Les piles Wonder
Brevet n° 2567 328, 4 Juillet 1984
- [5] L. STOLBERG, J. RICHER, J.LIPKOWSKI, D.E. IRISH
J. Electroanal. Chem., **207** (1986) 213
- [6] A. IANELLI, J. RICHER, J. LIPKOWSKI,
Langmuir **5** (1989) 466
- [7] J. RICHER, L. STOLBERG, J. LIPKOWSKI,
Langmuir **2** (1986) 630
- [8] J. RICHER, J. LIPKOWSKI
J. Electrochem. Soc., **133** (1986) 121
- [9] A. SZUCS, G.D. HITCHENS, J.O'M. BOCKRIS
J. Electrochem. Soc., **136** (1989) 3748
- [10] C. NGUYEN VAN HUONG
J. Electroanal. Chem., **264** (1989) 247
- [11] C. HINNEN, C. NGUYEN VAN HUONG, J.P. DALBERA
Journal de Chimie Physique, **79** (1982) 37
- [12] C. NGUYEN VAN HUONG, C. HINNEN, J.P. DALBERA, R. PARSONS
J. Electroanal. Chem., **125** (1981) 177
- [13] J. CLAVILIER, C. NGUYEN VAN HUONG
J. Electroanal. Chem., **80** (1977) 101
- [14] M. BELTOWSKA-BRZEZINSKA, E. DUTKIEWICZ, P. SKOLUDA
J. Electroanal. Chem., **181** (1984) 235
- [15] E. DUTKIEWICZ, P. SKOLUDA, A. HAMELIN
J. Electroanal. Chem., **240** (1988) 291
- [16] C. JARZABEK
J. Electroanal. Chem., **294** (1990) 253
- [17] R. HOLZE, M. BELTOWSKA-BRZEZINSKA
J. Electroanal. Chem., **201** (1986) 387
- [18] R. HOLZE
J. Electroanal. Chem., **250** (1988) 143

- [19] H. BALTRUSCAT, N. STAUD, J. HEITBAUM
J. Electroanal. Chem., 239 (1988) 361
- [20] C. LAMY
Electrochim. Acta, 29 (1984) 1581
- [21] P. ZELENAY, L.M. RICE-JACKSON, A. WIECKOWSKI
Langmuir 6 (1990) 974
- [22] V.A. BOGDANOVSKAYA, G. HORANYI
Elektrokhimiya 25 (1989) 1649
- [23] S. BOURKANE
Quelques applications de la microbalance à quartz en régime dynamique à l'étude de la cinétique électrochimique
Thèse de Doctorat de l'Université Paris VI (1989)
- [24] E.S. GRABBE, R.P. BUCK, O.R. MELROY
J. Electroanal. Chem., 223 (1987) 67
- [25] Proceedings of the first international symposium on electrochemical impedance spectroscopy. Bombannes,
Electrochimica Acta 35 (1990) n° 10
- [26] J. APPEL
"Colloids et Interface",
Ecole d'été d'Aussois. ed. de Physique (1983) 305
- [27] J. CHARVOLIN
"Colloids et Interface",
Ecole d'été d'Aussois. ed. de Physique (1983) 33
- [28] Electrochimie : Principes méthodes et applications,
A.J. BARD, L.R. FAULKNER. ed. Masson (1983) 548
- [29] G.M. SCHMID, M.E. CURLEY FIORINO
Encyclopedia of Electrochemistry of the elements Vol IV : l'or.
ed. A.J. BARD Marcel Dekker, Inc., N.Y
- [30] A. HAMELIN, T. VITANOV, E. SEVAS TYANOV, A. POPOV
J. Electroanal. Chem., 145 (1983) 225
- [31] G. VALETTE
J. Electroanal. Chem., 139 (1982) 285
- [32] J. O'M. BOCKRIS, S. DARGADE, E. GILEADI
Electrochimica Acta, 14 (1969) 1259
- [33] M. PETIT, J. CLAVILIER
CR. Acad. Sc. Paris, 265 série C (1967) 145
- [34] J.O'M. BOCKRIS, A.K.N. REDDY
Modern aspect of Electrochemistry, vol 2.
ed. Plenum Press N.Y (1970) 623
- [35] J. CLAVILIER, C. NGUYEN VAN HUONG
J. Electroanal. Chem., 41 (1973) 193

- [36] B.B. DAMASKIN, V.E. KAZARINOV
The adsorption of organic molecules.
Comprehensive treatise of electrochemistry, vol 1, p 353.
ed. by J.O'M. BOCKRIS, B.E. CONWAY, E. YEAGER
Plenum Press N.Y (1980)
- [37] J.F. SCAMEHORN, R.S. SCHECHTER, W.H. WADE
J. Colloid Interface Sc., **85** (1982) 463
- [38] P.M. GUIGGAN, R.M. PASHLEY
J. Colloid Interface Sc., **124** (1988) 560
- [39] P. CHANDAR, P. SOMASUNDARAN, N.J. TURRO
J. Colloid Interface Sc., **117** (1987) 31
- [40] A. DE SAVIGNAC, P. DUPIN, H. MATONDO, S. BORIES, A. LATTES
J. Chem. Tech. Biotechnol., **30** (1980) 117
- [41] T. WAKAMATSU, D.W. FUERSTENAU
Adv. Chem. Ser., **79** (1968) 161
- [42] D.W. FUERSTENAU, T. WAKAMATSU
Trans. Faraday Discuss. Soc., **59** (1975) 157
- [43] J. NARKIEWICZ-MICHALEK
Ber Bunsenges Phys. Chem., **94** (1990) 787
- [44] B.Y. ZHU, T. GU
J. Chem. Soc., Trans. Faraday 1, **85** (1989) 3813,3819
- [45] E.M. LEE, R.K. THOMAS, P.G. CUMMINS, E.J. STAPLES, J. PENFOLD, A.R. RENNIE
Chemical Physics Letter, **162** (1989) 196
- [46] L.K. KOOPAL, J. RALSTON
J. Colloid Interface Sc., **112** (1986) 362
- [47] R. H. OTTEWILL, A. WATANABE
Kolloid Z, **170** (1960) 132
- [48] J.H. HARWELL, J.C. HOSKINS, R.S. SCHECHTER, W.H. WADE
Langmuir **1** (1985) 251
- [49] M.A. YESKIE, J.H. HARWELL
J. Phys. Chem., **92** (1988) 2346
J. Phys. Chem., **93** (1989) 3372
- [50] B. DOBIAS
Colloid and polymer Sc., **255** (1977) 682
- [51] B. DOBIAS
Colloid and polymer Sc., **256** (1978) 465
- [52] Y. ZIMMELS, I.J. LIN
Colloid and polymer Sc., **252** (1974) 594
- [53] Y. ZIMMELS, I.J. LIN, J.P. FRIEND
Colloid and polymer Sc., **253** (1975) 404

- [54] M.R. BÖHMER, L.K. KOOPAL
Langmuir 6 (1990) 1478
- [55] B.Y. ZHU, X. ZHAO
J. Colloid Interface Sc., 125 (1988) 727
- [56] B. LEVITZ, H. VAN DAMME, D. KERAVIS
J. Phys. Chem., 88 (1984) 2228
- [57] B. LEVITZ, J. VAN DAMME
J. Phys. Chem., 90 (1986) 1302
- [58] B. KRONBERG, P. STENIUS
J. Colloid Interface Sc., 102 (1984) 410,418
- [59] B. KRONBERG
J. Colloid Interface Sc., 96 (1983) 85
- [60] Adsorption from solution at the Solid/Liquid Interface.
Adsorption of nonionic surfactants
J.S. CLUNIE, T. INGRAM.
ed. G.D. PARFITT, C.H. ROCHESTER (1983) 105
- [61] A. DIAZ, A.E. KAIFER
J. Electroanal. Chem., 249 (1988) 333
- [62] K. UOSAKI, H.A.O. HILL
J. Electroanal. Chem., 122 (1981) 321
- [63] V.B. ERMOLIN, V.M. GEROVICH, B.B. DAMASKIN
Elektrokhimiya 25 (1989) 1678
- [64] E. TRONEY-PEYROZ, H. RAOUS, D. SCHUHMANN
J. Colloid Interface Sc., 92 (1983) 136
- [65] E. TRONEY-PEYROZ, D. SCHUHMANN, H. RAOUS, C. BERTRAND
J. Colloid Interface Sc., 97 (1984) 541
- [66] A. HAMELIN
Modern aspects of electrochemistry n° 16
edit by : B.E CONWAY, R.E WHITE, J.O'M. BOCKRIS
Plenum Press N.Y. (1985) 1
- [67] J. CLAVILIER, C. NGUYEN VAN HUONG
CR Acad. Sc. Paris 269 série C (1969) 736
- [68] W. PAIK, M.A. GENSHAW, J.O'M. BOCKRIS
J. of Physical chemistry 74 (1970) 4266
- [69] A. HAMELIN
J. of Electroanal. Chem., 144 (1983) 365
- [70] M.A. HABIB, J.O'M. BOCKRIS
Comprehensive treatise of electrochemistry Vol n° 1, 135
edit by J.O'M. BOCKRIS, B.E. CONWAY, E. YEAGER,
Plenum press N.Y

- [71] J. LECOEUR
Etude de l'influence de l'anisotropie cristalline sur les propriétés de l'interphase or-électrolyte aqueux.
Thèse de Doctorat d'Etat es Sciences Physiques de l'Université Paris VI (1979)
- [72] C.M. FERRO, A.J. CALANDRA, A.J. ARVIA
J. Electroanal. Chem., **65** (1975) 963
- [73] F. CHAO, M. COSTA, A. TADJEDDINE
Surface Science **46** (1974) 265
- [74] F. CHAO, M. COSTA, A. TADJEDDINE
Bulletin de la Société Chimique de France **7** (1971) 2465
- [75] S.B. BRUMMER, A.C. MAKRIDES
J. Electrochem. Soc., **111** (1964) 1122
- [76] J. CLAVILIER, A. HAMELIN, G. VALETTE
CR Acad. Sc. Paris **265** série C (1967) 22
- [77] C. HINNEN, C. NGUYEN VAN HUONG, A. ROUSSEAU, J.P. DALBERA
J. Electroanal. Chem., **95** (1979) 131
- [78] J. CLAVILIER
CR Acad. Sc. Paris **263** série C (1966) 191
- [79] J. LECOEUR, C. SELLA, L. TERTIAN, A. HAMELIN
Cr Acad. Sc. Paris **280** série C (1975) 247
- [80] M. PETIT, C. NGUYEN VAN HUONG, J. CLAVILIER
Cr Acad. Sc. Paris **266** série C (1968) 300
- [81] D. SCHUHMANN
Discussion privée
- [82] Adsorption of organic compounds at electrodes
A.N. FRUMKIN, B.B. DAMASKIN
Modern aspects of Electrochemistry n° 3 p 149.
ed. J.O'M. BOCKRIS, B.E. CONWAY (1964)
- [83] L. MATOS, J.C. RAVEY, G. SERRATRICE
J. of Colloid Interface Sc **128** (1989) 341
- [84] T. SMITH
J. Colloid Interface Sc **75** (1980) 51
- [85] The hydrogen-evolution reaction
Modern electrochemistry, vol 2, p 1231
ed. J.O'M. BOCKRIS, A.K.N. REDDY, Plenum Press N.Y (1970)
- [86] M. ENYO
Hydrogen electrode reaction on electrocatalytically active metals.
Comprehensive Treatise of Electrochemistry, vol 7 : Kinetics and mechanisms of electrode processes p 241
ed by B.E. CONWAY, J.O'M. BOCKRIS, E. YEAGER, S.U.M. KHAN, R. WHITE,
Plenum Press N.Y (1983)

- [87] G.M. SCHMID
Electrochim. Acta 12 (1967) 449
- [88] A.T. KUHN, M. BYRNE
Electrochim. Acta 16 (1971) 391
- [89] H.H. TRIEU, R.R. CHANDRAN, R.F. SAVINELL
J. Electrochem. Soc., 136 (1989) 2218
- [90] H. WENDT, G. IMARISIO
J. Appl. Electrochem., 18 (1988) 1
- [91] G. JUHEL, B. BEDEN, C. LAMY, J.M. LEGER, R. VIGNAUD
Electrochim. Acta 35 (1990) 479
- [92] N.P. BRANDON, G.H. KELSALL
J. Appl. Electrochem., 15 (1985) 475
- [93] P.J. SIDES, C.W. TOBIAS
J. Electrochem. Soc., 129 (1982) 2715
- [94] C. GABRIELLI, F. HUET, M. KEDDAM, A. MACIAS, A. SAHAR
J. Appl. Electrochem., 19 (1989) 617
- [95] S. BOURKANE, C. GABRIELLI, M. KEDDAM
Electrochim. Acta 34 (1989) 1081
- [96] W. STOCKEL, R. SCHUMACHER
Ber Bunsenges Phys. Chem., 91 (1987) 345
- [97] C. GABRIELLI, M. KEDDAM, R. TORRESI
sous presse
- [98] M.W. MITCHELL, D.A. BONNELL
J. Mater Res. 5 (1990) 2244
- [99] M. ETMAN, E. LEVART, G. SCARBECK, D. SCHUHMANN
J. Electroanal. Chem., 101 (1979) 153
- [100] E. LEVART, D. SCHUHMANN, O. CONTAMIN, M. ETMAN
J. Electroanal. Chem., 70 (1976) 117
- [101] M. ETMAN
Etude théorique et expérimentale du transport de matière en régime stationnaire et transitoire pour une électrode à disque tournant partiellement bloquée.
Thèse de Doctorat de l'Université Paris VII (1979)
- [102] M. STIEBLE, K. JUTTNER
J. Electroanal. Chem., 290 (1990) 163