HAL
open science

Etude de la cristallisation contrôlée de la calcite par voie électrochimique. Effet des ions étrangers au système calcocarbonique sur la nucléation-croissance de la calcite.

Hassiba Teghidet

To cite this version:

Hassiba Teghidet. Etude de la cristallisation contrôlée de la calcite par voie électrochimique. Effet des ions étrangers au système calcocarbonique sur la nucléation-croissance de la calcite.. Autre. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2012. Français. NNT : . tel-00788536

HAL Id: tel-00788536

https://theses.hal.science/tel-00788536v1

Submitted on 14 Feb 2013

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.

THESE

PRESENTEE POUR

OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE (PARIS VI-FRANCE)

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE ABDERRAHMANE MIRA (BEJAIA-ALGERIE)

Spécialité : **Electrochimie**

Par

Hassiba TEGHIDET

Sujet :

Etude de la cristallisation contrôlée de la calcite par voie électrochimique. Effet des ions étrangers au système calco-carbonique sur la nucléation-croissance de la calcite.

Soutenue le 08 Avril 2012 devant le jury composé de :

Jury MM.

Examinateur	C. AMATORE	Professeur (U. de Paris VI)
Examinateur	A. MOUSSER	Professeur (U. de Constantine)
Rapporteur	O. GIL	Professeur (U. Caen-Basse Normandie)
Rapporteur	L. MAKHLOUFI	Professeur (U. de Béjaia)
Directeur de thèse	B. SAIDANI	Professeur (U. de Béjaia)
Directeur de thèse	S. JOIRET	Chargée de recherches CNRS (LISE-Paris)

Remerciements

La fin de la thèse est un moment privilégiée pour remercier l'ensemble des personnes qui ont compté dans la « vie scientifique du doctorant».

Ce travail a été réalisé au « Laboratoire Interfaces et Systèmes Électrochimiques » UPR 15 du CNRS (France), et au « Laboratoire des Technologies des Matériaux et de Génie des Procédés » de la Faculté de la Technologie de Bejaïa (Algérie), dans le cadre d'une convention de cotutelle de thèse entre l'Université Pierre et Marie Curie Paris et l'Université Abderrahmane Mira.

*Tout d'abord, je remercie Monsieur **Boualem SAIDANI**, professeur de l'université de Bejaïa, qui m'a pris sous son aile depuis le début de la post-graduation et m'a permis d'intégrer son laboratoire depuis bientôt 9 ans. Il m'a permis d'évoluer à ses côtés, dans le domaine complexe qu'est l'électrochimie. Je suis très reconnaissante de la formation que j'ai reçue, ainsi que de la confiance qui m'a été attribuée. Merci pour ce bagage de connaissances qui m'a apporté une plus grande autonomie et un jugement scientifique plus critique.*

*Mes remerciements vont également à Madame **Suzanne JOIRET**, Chargée de recherches au CNRS, qui m'a encadré tout au long de mon séjour au LISE. Je suis entièrement reconnaissante des compétences, des bons conseils, des encouragements que vous m'avez transmis pendant mon travail. Plus particulièrement je vous remercie pour votre omniprésence durant ma thèse, votre patience, votre gentillesse, votre aide précieuse et votre écoute permanente.*

*Je souhaite à présent exprimer ma profonde gratitude aux membres du jury pour m'avoir permis de soutenir et pour l'honneur qu'ils m'ont fait de juger mon travail : Monsieur **Christian AMATORE** qui a accepté d'être président du jury, Monsieur **Otavio GIL** , Monsieur **Laid MAKHLOUFI** et Monsieur **Abdelhamid MOUSSER** pour leurs rapports élogieux et critique, mais toujours constructifs.*

*Je ne sais pas comment remercier Mademoiselle **Lila CHAAL,** Maître de conférences à l'université de Bejaïa, qui a su s'impliquer entièrement dans mon travail. C'est la somme de toutes les choses faites, paroles dites, services rendus, conseils promulgués qui fait d'elle une personne qu'on ne peut jamais oublier.*

*J'adresse mes sincères remerciements à Madame **Marie-Claude BERNARD**, Ingénieur au LISE, pour sa grande disponibilité et son grand sens des responsabilités. J'ai ainsi pu profiter de son expérience et de sa rigueur. Je la remercie enfin pour l'incommensurable patience dont elle a fait preuve face à mes multiples interrogations en essayant de m'imprégner de l'épitaxie et du Raman.*

*Je tiens à adresser mes plus vifs remerciements à Monsieur **François HUET**, Directeur du Laboratoire Interfaces et Systèmes Electrochimiques, pour m'avoir accueilli dans son laboratoire, et offert la possibilité de poursuivre cette étude dans de bonnes conditions.*

*Je teins à exprimer ma gratitude à Monsieur **Claude DESLOUIS** ancien Directeur du LISE de m'avoir facilité l'intégration dans son laboratoire, et pour son aide précieuse.*

*Merci à Mademoiselle **Nabila CHERCHOUR** pour les mois partagés en France. Nos bureaux respectifs se souviendront des longues discussions à travers lesquels nous avons évoqué nos innombrables questions scientifiques et personnelles. Tu été, tu es et tu resteras l'amie, la sœur et la confidente et je t'en suis éternellement reconnaissante.*

Merci également à tous les membres du laboratoire LISE, qui ont su mettre une ambiance chaleureuse et conviviale et m'ont offert les meilleures conditions de travail que l'on puisse rêver. Merci de m'avoir toujours considérer des vôtres et personne va me contredire si je vous dis : « niveau communication j'ai des progrès à faire ». Merci à : **Nizar, Samar, Chabha, Samir, Rony, Rebecca, Tho Whang, Dao, Kamal, Mercedes, Amine, Zoulikha,Cérile, Syrine, Peng, Mamié, Florence, Franck, Omar, Mathilde, Wafaa, Loan, Sandrine, Celia, Mariele, Marina, Tolga, Precila, Géronimo, Isabelle, Martine, Véronique**. *Désolée si j'ai oublié quelqu'un !!*

*Une pensée particulière pour Mademoiselle **Flavie BONDU**, avec qui j'ai partagé mon bureau. Bonne chance pour ta thèse, même si la route semble longue mais tout passe très vite et, lorsque l'on se retourne, on est bien content du chemin parcouru, notamment lorsque l'on a la chance d'être bien encadré.*

Mes remerciements s'adressent aussi à l'équipe d'électrochimie et corrosion : **Houa, Lynda, Razika, Lynda, Kahina, Zineb, Naima, Aida** *et* **Mohamed** *et à tout ceux que j'ai oublié.*

*Je suis reconnaissante à Monsieur **Stephan BORENZSTAJN** pour son aide en Microscopie Electronique à Balayage et en EBSD et pour sa patience à choisir de belles images parmi mes multiples échantillons.*

*Les études de diffraction des rayons X ont été réalisées avec le soutien efficace de Monsieur **Ahcène BENIDIRI**. Qu'il trouve ici ma profonde gratitude.*

Enfin, je profite de ces lignes pour remercier mes compagnons de parcourt. Vous étiez mes camarades et devenues mes collègues et surtout mes amies : ***Lynda et Naima.***

*Pour conclure, je souhaite remercier toute ma famille qui m'a toujours si sincèrement entourée et encouragée et notamment mes parents, mes frères et sœurs, ma grand-mère, mes belles-sœurs, mon beau-frère, mes neveux et nièces. Une pensée particulière pour **DJOUDI** qui sans lui cette thèse n'aurait pas vue le jour.*

Abréviations

AFM : Microscopie à force atomique

Ag : Argent

Au : Or

CA : Chronoampérométrie

CC : Couche compacte

CCA : Carbonate de calcium amorphe

CCD : Charge Coupled Device

CCP : Calco-carboniquement pure

CD : Couche diffuse

Cu : Cuivre

C_∞ : Concentration au sein de la solution de l'espèce électroactive

C_d : Capacité de double couche

C_f : Capacité du film

C_{HF} : Capacité hautes fréquences

CV : Courbe voltampérométrique

D : Coefficient de diffusion de l'espèce électroactive

d_{hkl} : Distance interréticulaire

DCE : Double Couche Electrique

DFT : Théorie fonctionnelle de densité

DRX : Diffraction des rayons X

e : Epaisseur du film d'argent

EBSD: Diffraction des électrons rétrodiffusés

ECS : Electrode au calomel saturé

ECQM : Microbalance électrochimique à cristal de quartz

EDS : Energy dispesive spectroscopy

EDT : Electrode à disque tournant

ENH : Electrode normale à hydrogène

F : Constante de Faraday

f_m : Fréquence maximale

FDOC : Fonction de distribution des orientations cristallines

FEG: Field Emission Gun

g: Orientation cristallographique

GIXD : Diffraction des rayons X sous incidence rasante

Io : Courant initial

I : courant limite de diffusion

I_{res} : Courant résiduel

K_S : Produit de solubilité

LEED : Diffraction d'électrons lents

M : Masse molaire

MEB : Microscopie électronique à balayage

MET : Microscopie électronique à transmission

n : Nombre d'électrons mis en jeu

P_a : Pic anodique

P_C : Pic cathodique

pcn : Potentiel à charge nulle

PHE : Plan d'Helmholtz Externe

PHI : Plan d'Helmholtz Interne

pie : Point isoélectrique

Q: Charge électrique passée à travers le film

Q : Coefficient de la CPE

R_e : Résistance de l'électrolyte

Rp : Résistance de polarisation

R_t : Résistance de transfert de charge

SIE : Spectroscopie d'impédance électrochimique

STM : Microscopie à effet Tunnel

t_E : Temps d'entartrage

UPD : UnderPotentiel Deposition

V: Volume total de l'échantillon

ΔV: Volume de cristallites dont l'orientation est comprise entre g et Δg

W : Warburg

Z_D : Impédance de diffusion

Z_F : Impédance faradique

δ : Coefficient de sursaturation

ν : Viscosité cinématique de la solution

Ω : Vitesse de rotation du disque tournant

ρ: Densité de l'argent

α : Intensité du comportement CPE

ξ : Potentiel zéta

λ : Longueur d'onde

γ: Energie de surface

ω : Pulsation ($\omega = 2\pi f$)

Liste des Figures

Chapitre I

Figure I.1 : (a) : Projection de la structure cristallographique de la calcite sur le plan de base (la maille élémentaire est représentée en gras), (b) : Photo MEB de la calcite.

Figure I.2 : Différentes macles de calcite

Figure I.3 : (a) : Projection de la structure cristallographique de l'aragonite sur le plan de base (la maille élémentaire est représentée en gras), (b) : Photo MEB de l'aragonite.

Figure I.4 : (a) Projection de la structure cristallographique de la vatérite sur le plan de base (la maille élémentaire est représentée en gras), (b) : Photo MEB de la vatérite.

Figure I.5 : Formes de croissance d'un cristal aux instants t et t_0.

Figure I.6 : Représentation schématique de la structure alternée organique / inorganique de la nacre.

Figure I.7 : Courbe type de la chronoampérométrie (CA)

Figure I.8 : Photos MEB présentant la nucléation sélective de cristaux de calcite sur l'or par l'intermédiaire de monocouches auto-assemblées, (a): CO_2^-/Au, (b): OH/Au, (c): SO_3^-/Au, (d): CO_2^-/Ag, (e): OH/Ag, (f): SO_3^-/Ag.

Chapitre II

Figure II.1 : Ecoulement caractéristique de l'électrolyte au voisinage de l'EDT

Figure II.2 : Montage avec cellule électrochimique fermée

Figure II.3 : Disposition de l'électrode de travail dans la cellule

Figure II.4 : Représentation des différentes formes de l'INA, (a) : cationique, (b) : zwittérionique, (c) : anionique

Figure II.5 : Schéma de principe d'impédance électrochimique

Figure II.6: Impédance électrochimique dans le plan complexe de Nyquist dans le cas d'une cinétique d'activation

Figure II.7 : Diagramme d'impédance électrochimique dans le cas d'une cinétique de diffusion à couche infinie

Figure II.8 : Diagramme d'impédance électrochimique dans le cas d'une cinétique de diffusion dans une couche à épaisseur finie

Figure II.9 : Circuit équivalent RC en parallèle

Figure II.10 : Distribution des espèces à l'interface solide-électrolyte selon le modèle de Gouy-Chapman-Stern
Figure II.11 : Représentation schématique de la diffusion des photons
Figure II.12 : Photo du MEB-FEG couplé à l'EDS
Figure II.13 : (a) Formation d'un cliché d'EBSD ; (b) exemple de cliché Kikuchi
Figure II.14 : Image d'un film d'or sur mica de 80 nm obtenue par microscopie électronique à balayage SEM FEG
Figure II.15 : CV obtenu pour l'argent déposé électrochimiquement sur l'or dans 10 mM Ag_2SO_4 + 0,05 M H_2SO_4, v= 50 mV/s
Figure II.16 : CV obtenu pour l'argent déposé électrochimiquement sur l'or dans 10 mM Ag_2SO_4 + 0,05 M H_2SO_4 à différentes vitesses de balayage
Figure II.17 : Images MEB d'une surface d'or (111) sur laquelle est déposé l'argent
Figure II.18 : CV obtenu pour le cuivre déposé électrochimiquement sur l'or dans 10 mM $CuSO_4$ + 0,05 M H_2SO_4, v= 50 mV/s
Figure II.19 : Schéma illustratif de la structure d'une monocouche de cuivre déposée électrochimiquement sur l'or (111) en milieu acide sulfurique
Figure II.20 : (a) : Cartographie enregistrée par EBSD de l'interface or / cuivre électrodéposé, (b) : Image SEM FEF de la même interface, (c) : Code de couleur

Chapitre III

Partie 1

Figure III.1.1: Courbes de polarisation cathodique relatives à une électrode de cuivre immergée dans une solution CCP à 30°F et à différentes vitesses de rotations
Figure III.1.2: Evolution du courant limite de diffusion en fonction de la racine carrée de la vitesse de rotation sur une électrode de cuivre dans une eau CCP à TH=30°F
Figure III.1.3 : Courbe CA relative à une solution CCP à potentiel imposé de -1 V/ECS, ET= Cu, TH=30°F, Ω= 500tr/min
Figure III.1.4: Diagramme d'impédance obtenu sur un dépôt de $CaCO_3$ électrodéposé pendant 150 min sur une électrode de cuivre massive, TH=30°F
Figure III.1.5 : Images MEB du cuivre recouvert de dépôt de carbonate de calcium, (b) : Spectre EDX du cuivre recouvert de dépôt de carbonate de calcium
Figure III.1.6 : Spectre DRX du cuivre recouvert de dépôt de carbonate de calcium

Figure III.1.7 : Image en microscopie optique de la surface du cuivre après 10 minutes de polarisation

Figure III.1.8 : Spectres Raman de : (a) calcite (b) vatérite

Figure III.1.9 : Courbes CA d'une eau CCP à 30°F en présence de différentes concentrations de sels, (a) : K_2SO_4, (b) : $MgSO_4$

Figure III.1.10 : Courbes CA relatives à une solution CCP en absence et en présence de sels tenus à une concentration de 10^{-1}M, E= -1 V/ECS, TH=30°F, Ω= 500tr/min

Figure III.1.11 : Diagrammes d'impédances obtenus à 500 tr/min sur une électrode de cuivre recouverte d'un dépôt calcaire formé après 150 min en absence et en présence de différentes concentrations en sulfate, (a): K_2SO_4 et (b): $MgSO_4$

Figure III.1.12 : Image MEB du cuivre recouvert de dépôt de carbonate de calcium en présence de : (a) et (b) : K_2SO_4 10^{-1} M, (c) : $MgSO_4$ 10^{-1} M

Figure III.1.13 : Courbes CA d'une eau CCP à 30°F avec ajout de K_2SO_4 en présence d'inhibiteur MEDPHOS à différentes concentrations, (a):10^{-3} M, (b):10^{-2}M, (c) :10^{-1}M

Figure III.1.14 : Courbes CA d'une eau CCP à 30°F avec ajout de $MgSO_4$ en présence d'inhibiteur MEDPHOS à différentes concentrations, (a):10^{-3} M , (b):10^{-2}M,(c) :10^{-1}M

Figure III.1.15 : Diagrammes d'impédances obtenus à 500 tr/mn sur des électrodes de cuivre recouvertes d'un dépôt calcaire formé après 150 minutes en absence et en présence de 10^{-1}M en sulfates et différentes concentrations en MEDPHOS, (a): en présence de K_2SO_4 et (b): en présence de $MgSO_4$

Figure III.1.16 : Circuit équivalent utilisé pour la modélisation des diagrammes d'impédance réalisés

Figure III.1.17 : Image MEB du cuivre après polarisation en milieu carboniquement pure en présence de 80 µl/l de MEDPHOS

Figure III.1.18: Courbes CA d'une eau CCP à 30°F à différentes températures, TH=30°F, t=150 min, ET=Cu, Ω=500tr/min

Figure III.1.19 : Courbes CA relatives à une solution CCP à 30°F avec ajout de sels de sulfates à différentes températures, ET= Cu, Ω= 500tr/min, (a) :K_2SO_4, (b) : $MgSO_4$

Figure III.1.20 : Variation de la capacité haute fréquence en fonction de la température dans le cas d'une électrode de cuivre recouverte de tartre plongée dans une eau CCP chargée en sels à 10^{-1} M

Figure 21 : Courbes CA relatives à une solution CCP à 30°F avec ajout de différents sels à 10^{-1}M en présence de MEDPHOS à 80 µl/l à différentes températures, ET= Cu, Ω= 500tr/min,(a) :K_2SO_4, (b) : $MgSO_4$

Figure III.1.22 : Variation de la capacité haute fréquence en fonction de la température dans le cas d'une électrode de cuivre recouverte de tartre plongée dans une eau CCP chargée en sels à 10^{-1} M et en absence et en présence de 80 µL.L^{-1} de MEDPHOS. (a): CCP + 10^{-1} M K_2SO_4, (b): CCP + 10^{-1} M K_2SO_4 + 80 µL.L^{-1} MEDPHOS, (c): CCP + 10^{-1} M $MgSO_4$, (d): CCP +10^{-1} M $MgSO_4$ + 80 µL.L^{-1} MEDPHOS

Partie 2

Figure III.2.1 : Image prise par microscope de cristaux de calcite en pleine croissance sur un film d'or.

Figure III.2.2 : Images MEB de cristaux formés sur l'or (111), (a) : 100 µm, (b) : 10 µm, (c) : 1 µm, (d) : Vue à 45°par rapport au plan d'or

Figure III.2.3 : Images MEB de cristaux formés sur l'or (111) à différents temps de polarisation, (a) : 1min, (b) : 2 min, (c) : 5 min, (d) : 10 min

Figure III.2.4 : Images MEB de cristaux formés sur l'or (111) à différentes concentrations en ions calcium, (a) : 20 °F, (b) : 30°F, (c) : 40 °F

Figure III.2.5 : Spectre Raman d'un cristal de calcite épitaxié sur l'or (111)

Figure III.2.6 : Spectre EDS d'un cristal de calcite épitaxiée sur l'or (111)

Figure III.2.7 : Images MEB de cristaux de calcite sur de l'argent déposé électrochimiquement d'une manière non homogène sur l'or (111)

Figure III.2.8 : (a) : Image MEB de cristaux déposés sur l'argent évaporé thermiquement sur du mica en imposant un potentiel de -1 V/ECS, (b) : Analyse EDS d'un seul cristal

Figure III.2.9 : Courbes de polarisation cathodiques relatives à la solution calco-carboniquement pure pour différents substrats, (a) : Or (111), (b) : Argent (111)

Figure III.2.10 : Images MEB de dépôts de calcite sur l'argent évaporé thermiquement sur du mica à différents potentiels imposé, (a) : -0,9 V/ECS, (b) : -1,2 V/ECS, (c) : -1,4 V/ECS

Figure III.2.11 : Images prises par microscope In-situ de cristaux de calcite déposés sur le cuivre

Figure III.2.12 : Images MEB de cristaux de calcite cristallisés sur le cuivre déposé électrochimiquement sur l'or (111) à E=-1V/ECS

Figure III.2.13 : Images MEB de cristaux de calcite cristallisés sur le cuivre déposé électrochimiquement sur l'or (111) à E=-1,2 V/ECS.

Figure III.2.14 : Image prise par microscope In-situ de la surface d'or après dissolution du cuivre et de la calcite.

Figure III.2.15 : (a) : Image prise par microscope In-situ, (b) : Image MEB de cristaux de calcite déposés sur l'or après dissolution du cuivre et de la calcite

Figure III.2.16 : Cliché Kikuchi obtenu sur un cristal de calcite épitaxiée

Figure III.2.17 : Figures de pôles relatives (a) : au substrat d'or et (b) : à la calcite

Figure III.2.18 : Représentation de la base hexagonale de la calcite

Figure III.2.19 : Relation d'épitaxie entre le plan d'or et le plan de calcium

Figure III.2.20 : Orientation plane des cristaux de calcite épitaxiés sur l'or (111)

Figure III.2.21 : Diagrammes d'impédances obtenues pour une électrode d'or dans une solution $KHCO_3$ 10^{-2} M à pH=7 à différents potentiels imposé

Figure III.2.22 : Variation de la capacité de double couche en fonction du potentiel imposé à une électrode d'or plongée dans $KHCO_3$ 10^{-2} M à pH=7

Figure III.2.23 : Vibrations de l'ion carbonate ; ν_1 : élongation symétrique (1065 cm^{-1}), ν_2 : balancement hors du plan (880 cm^{-1}), ν_3 : élongation antisymétrique (1400 cm^{-1}), ν_4 : balancement dans le plan (680 cm^{-1}).

Figure III.2.24 : Spectre Raman d'une solution de $K_2CO_3 10^{-1}$ M

Figure III.2.25 : Vibrations du carbonate adsorbé

Figure III.2.26 : Spectres Raman enregistrés en fonction du potentiel sur une électrode Au(111) en milieu $NaClO_4$ 10^{-2} M + K_2CO_3 10^{-3} M pH 12, (a) : -0,886 V/ECS, (b) : -0,786 V/ECS, (c) : -0,386 V/ECS, (d) : -0,086 V/ECS, (e) :0,014 V/ECS

Partie 3

Figure III.3.1 : (a) : Vue globale d'une surface d'or sur laquelle des cristaux de calcite sont déposée en présence de sulfate à un rapport R= 0,25, (b) : Vue de 45° d'un cristal dans les mêmes conditions

Figure III.3.2 : Spectre Raman d'un cristal de calcite en présence de sulfate

Figure III.3.3: Variation de l'intensité du pic à 1017 cm^{-1} en fonction du rapport R en sulfate (spectres normalisés sur la bande à 713 cm^{-1} de la calcite)

Figure III.3.4 : Variation de la concentration du soufre dans la calcite en fonction du rapport R dans la solution

Figure III.3.5 : Images MEB de cristaux de calcite déposés sur la surface de l'or (111) en présence de différents rapports R, (a) : R= 0,25, (b) : R= 0,5 et (c) : R= 1

Figure III.3.6 : Images MEB de surfaces de l'or (111) sur lesquelles des cristaux de calcite sont déposés en présence de différents rapports R en sulfate, (a) : R= 0,25, (b) : R= 0,5 et (c) : R= 1

Figure III.3.7 : Modèle d'arrangement des sphères d'hydratation primaires et secondaires autour d'un cation Mg^{2+}

Figure III.3.8 : Images MEB de formation de calcite épitaxiée en présence d'un rapport R'= 0,5 en magnésium, (a): Vue globale, (b): Vue à 90°, (c): Vue à 45°, (d): Vue à 45° pour un rapport R'=1

Figure III.3.9 : Spectres Raman en fonction du taux de magnésium en solution

Figure III.3.10 : Images MEB de cristallisation de la calcite en présence de différentes concentrations en phosphates, (a) et (b) : 10^{-7} M, (c) et (d) : 10^{-6} M, (e) et (f) : 10^{-5} M

Figure III.3.11 : Spectre Raman d'un cristal de phosphate de calcium

Figure III.3.12 : Variation de la capacité de double couche en fonction du potentiel imposé à une électrode d'or plongée dans Na_3PO_4. $12H_2O$ 10^{-3} M à pH=10

Figure III.3.13 : Variation de l'intensité des pics des phosphates en fonction du potentiel

Figure III.3.14 : (a) : Image MEB et (b) Spectre EDS d'une surface d'or (111) après polarisation en présence de 80 µl/l de MEDPHOS

Figure III.3.15 : (a) : Image MEB de cristaux de calcite déposés sur l'or en présence de l'INA, (b) Spectre EDS d'un cristal de calcite dans les mêmes conditions

Figure III.3.16 : Configuration probable d'épitaxie de la calcite avec l'INA comme template

Liste des tableaux

Chapitre III

Partie 1

Tableau III.1.1 : Valeurs des capacités hautes fréquences obtenues sur le dépôt calcaire formé après 150 mn en absence et en présence de 10^{-1} M en sulfates

Tableau III.1.2: Paramètres caractéristiques obtenus à partir des diagrammes d'impédance pour des dépôts calcaires formés après 150 minutes dans des solutions CCP en absence et en présence des sulfates et de l'inhibiteur

Tableau III.1.3 : Valeurs de capacités haute fréquence en fonction de la température dans le cas d'une électrode de cuivre recouverte de tartre plongée dans une eau CCP

Partie 2

Tableau III.2.1 : Analyse élémentaire des constituants d'un cristal de calcite épitaxiée

Tableau III.2.2 : Analyse élémentaire d'un cristal de calcite cristallisé sur du cuivre déposé électrochimiquement sur l'or (111)

Tableau III.2.3 : Les valeurs de R_e, Q, α, R_{ct} et C_{dc} après modélisation

Partie 3

Tableau III.3.1 : Analyse chimique des eaux de forage de Ouargla et Touggourt

Tableau III.3.2 : Propriétés des cations communs dans les systèmes biologiques.

Tableau III.3.3 : Variation de la quantité de magnésium dans la calcite en fonction du rapport R' en solution

Tableau III.3.4 : Variation de la quantité de phosphore en fonction de la concentration en phosphates en solution

Tableau III.3.5 : Les valeurs de R_e, Q, α, R_{ct} et C_{dc} après modélisation

Table de matières

Table de matières

Introduction..... 1

Chapitre I : Contexte de l'étude et généralités sur la calcite et l'épitaxie

I.1 Généralités sur la calcite…….. … 5
I.1.1 Carbonate de calcium……. 5
I.1.1.1 Calcite……. 5
I.1.1.2 Aragonite……..7
I.1.1.3 Vatérite……..... 8
I.1.1.4 Carbonate de calcium amorphe (CAA)…….…….. 9
I.1.2 Généralités sur la cristallisation…… 9
I.1.2.1 Sursaturation……... 9
I.1.2.2 La germination…….. 10
- Germination homogène…… 10
- Germination hétérogène……..... 11

I.1.2.3 Croissance cristalline…… 11
I.1.3 Applications de la calcite……. 13
I.1.4 Polymorphisme…… 13
I.1.5 Formation contrôlée de la calcite……. 15
I.1.5.1 Dans les organismes vivants……. 15
I.1.5.2 A l'échelle de laboratoire…….…… 16
a- Méthodes d'entartrage accéléré…… 18
- Les méthodes chimiques……18
  - Technique de dégazage……. 18
  - Méthode de la double décomposition……... 19
- Les méthodes électrochimiques……19
  - Principe de la precipitation par reduction de l'oxygène dissout ……..…… 19
  - Chronoampérométrie ……19
  - Chronoélectrogravimétrie…… 21

b- Synthèse bibliographique des travaux effectués à l'échelle de laboratoire sur la cristallisation du carbonate de calcium…….. 21
I.2 Généralités sur l'épitaxie……29
I.2.1 Définition de l'épitaxie……29
I.2.2 Différents types d'épitaxie……30

Chapitre II : Techniques et conditions expérimentales

II.1 Cellules et électrolytes……32
II.1.1 Cellules électrochimiques……32
II.1.1.1 Cellule classique……...32
a) Electrode de référence et contre électrode…… 32
b) Electrodes de travail……..33
II.1.1.2 Cellule fermée étanche……34
a) Electrode de référence et contre électrode…… 34
b) Electrode de travail……35
II.1.2 Electrolytes…… 35
II.2 Techniques expérimentales……37
II.2.1 Techniques stationnaires…… 37
II.2.1.1 Courbes de polarisation (Courbes intensité-potentiel)……37

- Critère de LEVICH……38

II.2.1.2 Voltamétrie cyclique…… 38
II.2.1.3 Chronoampérométrie……39
II.2.2 Techniques transitoires……39
II.2.2.1 Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)…… 39

- Capacité hautes fréquences……43
- Détermination de la capacité équivalente……..44
- Détermination de la charge de surface…….. 45

II.3 Méthodes d'analyse de surface……...48
II.3.1 Spectroscopie Raman……..48
II.3.1.1 Principe…… 48
II.3.1.2 Appareillage…… 50
II.3.2 Microscopie électronique à balayage (MEB)…… 50
II.3.3 Diffraction des électrons rétrodiffusés (EBSD)…… 52
II.3.3.1 Principe……52
II.3.3.2 Appareillage…… 53
II.3.4 Diffraction des rayons X (DRX)……54
II.3.4.1 Principe……54
II.3.4.2 Appareillage……..54
II.4 Préparation des substrats ……...54
II.4.1 Cuivre polycristallin ……..54
II.4.2 Or (111) sur mica ...……55
II.4.3 Argent (111) sur mica……..57
II.4.4 Argent déposé électrochimiquement sur l'or…….. 58
II.4.5 Cuivre déposé électrochimiquement sur l'or……...63

Chapitre III : Résultats et discussion

Introduction…….. 68

Partie III.1 : Cristallisation de la calcite sur du cuivre polycristallin

III.1.1 Précipitation du carbonate de calcium dans une eau calco-carboniquement pure…… 69
III.1.1.1 Détermination du potentiel imposé…… 69

- Influence de la vitesse de rotation..…….. 70

III.1.1.2 Analyse chronoampérométrique……72
III.1.1.3 Analyse par impédancemétrie…… 73
III.1.1.4 Analyse de surface…… 74
III.1.2 Précipitation du carbonate de calcium en présence d'ions étrangers…… 77
III.1.2.1 Analyses chronoampérométriques…… 77
III.1.2.2 Analyse par impédancemétrie…… 79
III.1.2.3 Analyse de surface……..81
III.1.3 Inhibition chimique pour les eaux chargées en ions étrangers…….. 82
III.1.3.1 Analyses chronoampérométriques……..83
III.1.3.2 Analyse par impédancemétrie…… 85
III.1.3.3 Analyse de surface…… 88
III.1.4 Effet de la température…… 89
III.1.4.1 Sur la cinétique de précipitation du carbonate de calcium en eau CCP…… 89
III.1.4.2 Sur la cinétique de précipitation du carbonate de calcium en eau CCP en présence d'ions étrangers…… 91

III.1.4.3 Sur la cinétique de précipitation du carbonate de calcium en eau CCP en présence d'ions étrangers et de l'inhibiteur……..93

III.1.5 CONCLUSION……..95

Partie III.2 : Cristallisation de la calcite sur des substrats monocristallins

III.2.1 Cristallisation de la calcite sur l'or (111)…… 97
III.2.1.1 Effet du temps de dépôt de calcite...…….. 98
III.2.1.2 Effet de la concentration en ions calcium.……100
III.2.1.3 Identification des cristaux formés……101
III.2.2 Cristallisation de la calcite sur l'argent (111)……..102
III.2.2.1 Cristallisation de la calcite sur un dépôt électrochimique d'argent……..102
III.2.2.2 Cristallisation de la calcite sur de l'argent évaporé thermiquement sur du mica ……103
III.2.3 Cristallisation de la calcite sur un dépôt électrochimique du cuivre……106
III.2.3.1 Préparation de dépôt de cuivre (111) sur l'or (111)……..106
III.2.3.2 Cristallisation de la calcite sur le cuivre (111)……..106
III.2.3.3 Dissolution anodique du film de cuivre et de la calcite……108
III.2.3.4 Re-cristallisation de la calcite sur le même échantillon d'or……109
III.2.4 Mesures de diffraction d'électrons rétrodiffusés (EBSD)……111
III.2.5 Relation d'épitaxie…….. 113
III.2.6 L'orientation plane des cristaux de calcite…….. 114
III.2.7 Nature anionique ou cationique du premier plan de calcite au contact de l'or……114
III.2.7.1 Mesures par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)……. 115
III.2.7.2 Adsorption des carbonates……....118
III.2.7.3 Potentiel de charge nulle de l'argent…… 121
III.2.8 CONCLUSION……121

Partie III.3 : Utilisation du système modèle calcite (001) // or (111) pour l'étude de l'influence des ions étrangers

III.3.1 Effet des ions sulfate…….. …….123
III.3.2 Effet de l'ion magnésium……131
III.3.3 Effet des ions phosphates……136
III.3.3.1 Mesure par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)… ……...141
III.3.3.2 Mesure par spectroscopie Raman……. ……... 143
III.3.4 Test de deux substances vis-à-vis de l'inhibition de la cristallisation de la calcite……..144
III.3.4.1 Medphos……... 144
III.3.4.2 L'acide isonicotinique (INA)……... 145
III.3.5 CONCLUSION…….. .148

Conclusions générales et perspectives……150

Références bibliographiques…….. .155

Annexes……. 173

Introduction

Introduction

La maîtrise du phénomène de cristallisation constitue un enjeu majeur pour l'industrie. Les progrès accomplis dans la maîtrise de la matière à l'échelle de laboratoire ouvrent des perspectives nouvelles et des enjeux économiques majeurs dans des champs d'activité variés. Cet axe de recherche ne peut se développer sans l'apport de plusieurs disciplines qui fournissent les fondements théoriques nécessaires.

Les cristaux produits industriellement doivent répondre à des spécifications bien déterminées en fonction de l'application envisagée. De nombreuses substances solides peuvent apparaître sous différentes phases (polymorphes, solvates, solides microcristallins, amorphes) si les conditions du milieu de croissance le permettent. Le contrôle de la phase cristalline formée peut constituer un atout considérable dans l'élaboration de nouveaux matériaux destinés à des applications bien pointilleuses. Tous les secteurs d'activité, où un solide pur ou formulé est délivré, ont compris que le polymorphisme génère des applications potentiellement très intéressantes du point de vue technique et économique. Les variations des propriétés physiques du solide, telles que le faciès des cristaux, la solubilité, la dureté, la couleur (Yu et coll. 2000), les propriétés optiques, le point de fusion ou la réactivité chimique jouent un rôle essentiel dans son application (Blagden et coll. 1999). Il faut signaler que l'organisation de certains matériaux à l'échelle moléculaire leur permet d'avoir des propriétés optiques, mécaniques, chimiques nouvelles ; dans ce domaine et à cette échelle, beaucoup reste à explorer.

Le carbonate de calcium de part son abondance mais surtout pour ces différentes formes cristallographiques, a suscité beaucoup d'intérêt tant sur le plan pratique que théorique. Selon les nombreux travaux réalisés, le carbonate de calcium ($CaCO_3$) existe sous différentes formes (qui diffèrent par la disposition spatiale de leurs atomes): une forme amorphe (sans arrangement particulier des atomes) et cinq polymorphes, à savoir l'aragonite (système cristallin orthorhombique), la calcite (système rhomboédrique), la vatérite (système hexagonal) et les carbonates de calcium mono-hydratés (système rhomboédrique) et hexa-hydratés (système monoclinique) (Lippman 1973, Dahl et coll. 2006). En conditions inorganiques, la calcite est la forme la plus stable à température et pression normales. En raison de cette grande stabilité, ce minéral se place alors parmi les minéraux les plus utilisés dans l'industrie pharmaceutique et alimentaire, dans l'industrie de la céramique, du papier, des peintures et de la construction.

C’est dans l’industrie pharmaceutique que les enjeux du polymorphisme sont les plus importants. En effet, du point de vue de l’efficacité du médicament, il est essentiel de savoir quel est le polymorphe qui constitue la phase cristalline et de connaître sa stabilité au cours du temps. La biodisponibilité du principe actif dépend directement de sa solubilité, qui elle-même dépend du type de polymorphe. Dans l’industrie alimentaire, la nature des particules solides peut influencer les caractéristiques physiques du produit final. Par ailleurs, dans le cas des problèmes domestiques et industriels liés à l’entartrage, la maîtrise du polymorphe formé peut fournir une solution adéquate à ce fléau, resté jusqu’à présent mal maitrisé pour certaines applications. La formation du tartre ne peut se faire sans la précipitation simultanée de deux ou trois polymorphes (calcite, aragonite et vatérite), dont la calcite, qui adhère parfaitement aux parois, est directement responsable des dépôts incrustants. La formation contrôlée de la calcite seule et la compréhension du mécanisme de sa précipitation, peuvent aider à trouver un moyen d’éliminer ou du moins ralentir ces dépôts. La maîtrise de cristallisation de la calcite peut constituer un outil majeur dans la compréhension de l’effet de certains ions, présents généralement dans les eaux naturelles et de distribution, qui interférent sur la cinétique de précipitation du tartre. C’est pourquoi, la recherche d’un bon inhibiteur de la formation de la calcite a toujours été au centre des préoccupations de l’homme eu égard aux retombées pratiques positives à la fois sur le secteur industriel et sur les ménages.

Dans le domaine de la cristallisation contrôlée, les organismes vivants sont passés maîtres dans l'élaboration de structures cristallines bien ordonnées. Leurs formes sont souvent complexes et leurs propriétés difficiles à reproduire en laboratoire. Si les organismes utilisent depuis toujours des minéraux, c'est au début du Cambrien (540 millions d'années), que certains d'entre eux commencèrent à fabriquer des squelettes minéralisés. Le processus de biominéralisation, ou formation de cristaux par les organismes, est aujourd'hui très répandu : les cristaux d'origine organique génèrent une extraordinaire variété de formes, aux niveaux macroscopique et microscopique. Les formes de ces cristaux biogéniques, ainsi que leurs propriétés, sont souvent très différentes de celles de cristaux de même composition chimique formés en milieu inorganique. La comparaison entre un cristal de calcite synthétique (sans orientation particulière) et un monocristal de calcite biogénique (forme bien ordonnée) illustre l'influence que peut avoir l'organisme sur la forme d'un cristal.

Plusieurs travaux ont été effectués dans le seul but de copier ce que la nature a si bien fait. En effet, la cristallisation de la calcite en milieu organique a récemment été étudiée pour

tenter de comprendre les mécanismes que les organismes mettent en jeu pour contrôler les formes et les propriétés des cristaux. Ces chercheurs ont pu former de la calcite épitaxiée sur différents substrats en utilisant des molécules organiques qui jouent de rôle de ponts de nucléation pour les ions Ca^{2+} et HCO_3^-. Ces substances sont appelés « templates ». Malheureusement, la sélectivité des faces nucléées des surfaces organiques n'est généralement pas élevée et le processus n'est pas facile à contrôler du fait que la structure de ces surfaces n'est pas toujours homogène et reste mal définie.

L'étude menée dans le cadre de cette thèse a pour ambition la réalisation d'une cristallisation contrôlée de la calcite, sans l'utilisation de 'templates'. Pour ce faire, nous visons le choix de la technique de précipitation par voie électrochimique sur quatre substrats différents à savoir : le cuivre mono- et polycristallin, l'or et l'argent monocristallins. Le travail portera aussi sur la compréhension de la cinétique des processus de nucléation-croissance et d'orientation de la calcite. Enfin, nous analyserons l'effet de certains ions étrangers au système calco-carbonique sur la cinétique de cristallisation et d'orientation de la calcite ainsi que l'influence de certains composés chimique sur l'inhibition du phénomène d'entartrage.

Cette thèse est organisée en trois chapitres :

Dans le but de faciliter l'introduction à la lecture de la thèse, nous avons dédié son premier chapitre aux rappels des notions générales sur la calcite: formes, origine et applications du polymorphe. Des notions de cristallisation et de croissance cristalline, nécessaires à la compréhension des phénomènes étudiés, sont également rappelées. L'étude étant orientée sur le contrôle des premiers stades de nucléation de la calcite sur des substrats monocristallins, il sera donc proposé aux lecteurs dans, ce premier chapitre, une introduction au phénomène de l'épitaxie.

Le deuxième chapitre, est consacré à la présentation des conditions et méthodes expérimentales utilisés. L'accent est plus particulièrement mis sur la méthode de préparation des substrats d'électrodes ainsi que la description des conditions de synthèse et de traitement de surface. Nous décrivons les techniques électrochimiques mises en œuvre dans ce travail, à savoir : la voltammétrie linéaire et cyclique, la chronoampérométrie et la spectroscopie d'impédance électrochimique. Les techniques d'analyses optiques utilisées sont également

présentées dans cette partie de la thèse. Il s'agit de la microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à l'analyse élémentaire (EDS), la diffraction des électrons rétrodiffusée (EBSD), la diffraction des rayons X (DRX), et la spectroscopie Raman.

Le troisième chapitre, subdivisé en quatre parties, est consacré à la présentation et à la discussion des résultats obtenus. La première partie est dédiée la cristallisation de la calcite sur le substrat de cuivre polycristallin dans laquelle l'effet des ions sulfate et magnésium, de la température ainsi que le test d'un inhibiteur inorganique (MEDPHOS) sont étudiés. Les résultats concernant la cristallisation contrôlée de la calcite sur les substrats monocristallins d'or, d'argent et de cuivre sont donnés dans la seconde partie de ce chapitre complétés par une étude cinétique de la cristallisation et par l'élaboration d'un système modèle appliqué à l'épitaxie de la calcite. Les tests d'inhibition de la cristallisation de la calcite sont présentés dans la troisième et dernière partie de ce chapitre.

La synthèse de l'ensemble des résultats obtenus est donnée en conclusion générale à la fin de cette thèse avec proposition d'un certains nombre de points à développer en perspective.

Chapitre I:

Contexte de l'étude et généralités sur la calcite et l'épitaxie

Chapitre I

Contexte de l'étude et généralités sur la calcite et l'épitaxie

I.1 Généralités sur la calcite

I.1.1 Carbonate de calcium

Le carbonate de calcium ($CaCO_3$) est le composé le plus répandu (en termes de distribution géographique et d'abondance) dans les précipités minéraux d'origine biologique (organismes marins et géologiques) (Günther et coll. 2005). Il constitue un élément essentiel des roches sédimentaires (Pascal 1958) et un constituant majeur du tartre que l'on trouve dans les canalisations d'eau potable et dans différents ouvrages en contact avec les eaux naturelles ou de distribution. Il peut être accompagné de divers sels peu solubles selon l'origine de l'eau, les traitements qu'elle a subis, la température, la nature et l'état de corrosion des tuyauteries.

Le carbonate de calcium est un composé ionique qui existe sous six différentes formes, classées ici par ordre de stabilité décroissante en solution : la calcite, l'aragonite, la vatérite, la monohydrocalcite ou $CaCO_3.H_2O$, l'ikaite ou $CaCO_3.6H_2O$ et le $CaCO_3$ amorphe. Nous présentons ci-dessous les quatre formes polymorphes anhydres.

I.1.1.1 Calcite

Sur le plan thermodynamique, la calcite est le polymorphe le plus stable du carbonate de calcium ; on la trouve sous de nombreuses formes dans la nature. Elle cristallise dans le système trigonal (groupe d'espace $R\bar{3}c$) (Behrens et coll. 1995) et ses paramètres cristallographiques sont a = 6,361 Å et α = 46°6' (Dědek 1966).

La figure I.1 représente sa structure cristallographique, constituée de plans d'ions calcium perpendiculaires à l'axe c qui alternent avec les groupes carbonates. Les plans sont distants les uns des autres de 3,028 Å et les ions Ca^{2+} y sont disposés en triangles équilatéraux, à 4,96 Å de distance les uns des autres. Les plans de calcium sont séparés, à équidistance, par un plan d'ions carbonate. Le groupe carbonate constitue la brique élémentaire de construction de la calcite, il peut être considéré comme un triangle équilatéral dont le centre est occupé par le carbone et les sommets par les oxygènes. De ce fait, les ions calcium sont entourés de six oxygène chacun (Dědek 1966). Si les groupes carbonates

présentent la même orientation dans chaque couche ils sont opposés dans deux couches successives. Les liaisons C-O sont à considérer comme covalentes donc très rigides (4 fois plus fortes que la liaison Ca-O). De cette différence résulte l'excellent clivage de la calcite qui rompt le minimum de liaisons Ca-O et aucune liaison C-O.

La maille élémentaire, représentée en gras sur la figure I.1.a, contient deux motifs $CaCO_3$. Les cristaux de calcite prennent la forme de rhomboèdres à base quasi carrée (Dědek 1966).

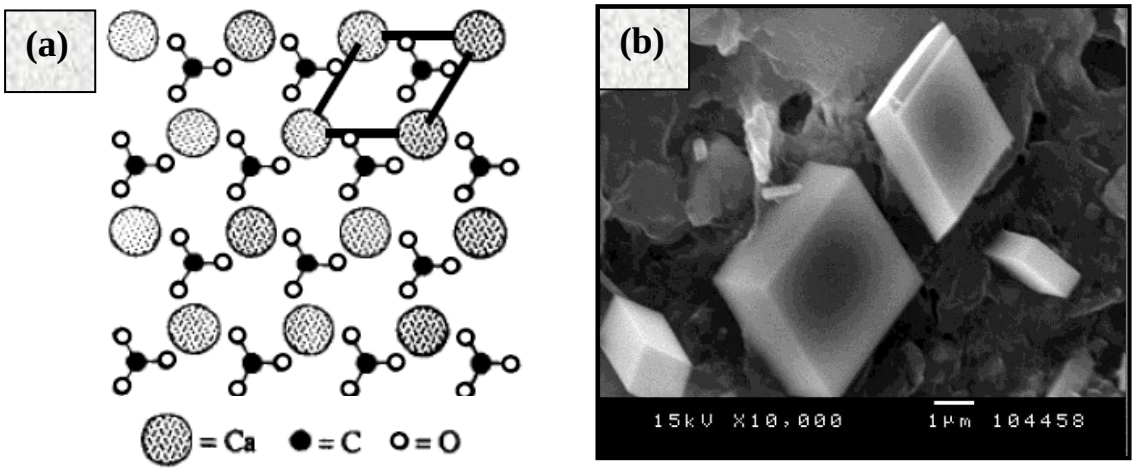


Figure I.1 : (a) : Projection de la structure cristallographique de la calcite sur le plan de base (la maille élémentaire est représentée en gras) (Behrens et coll. 1995),(b) : Photo MEB de la calcite.

La calcite est un minéral fascinant qui montre une grande diversité de formes. Le point commun de toutes ces formes est leur mode de fragmentation : si on casse un cristal de calcite on obtient, non pas des fragments informes qui rappelleraient le verre brisé, mais des parallélépipèdes qui ressemblent à des cubes déformés et que les cristallographes nomment rhomboèdres. Ceux-ci se fragmentent à leur tour en d'autres rhomboèdres plus petits, aussi loin que le pouvoir séparateur du microscope permet de les observer.

Selon les données de la littérature, la calcite peut présenter jusqu'à 700 formes de cristaux différents toujours dans le même système et aussi un certain nombre de macles (association intime de deux ou plusieurs cristaux selon des plans précis). Si lors de la croissance des cristaux maclés plusieurs formes cristallines sont présentes (voir figure I.2), la morphologie de la calcite peut devenir très complexe et leur détection est parfois difficile même pour les experts.

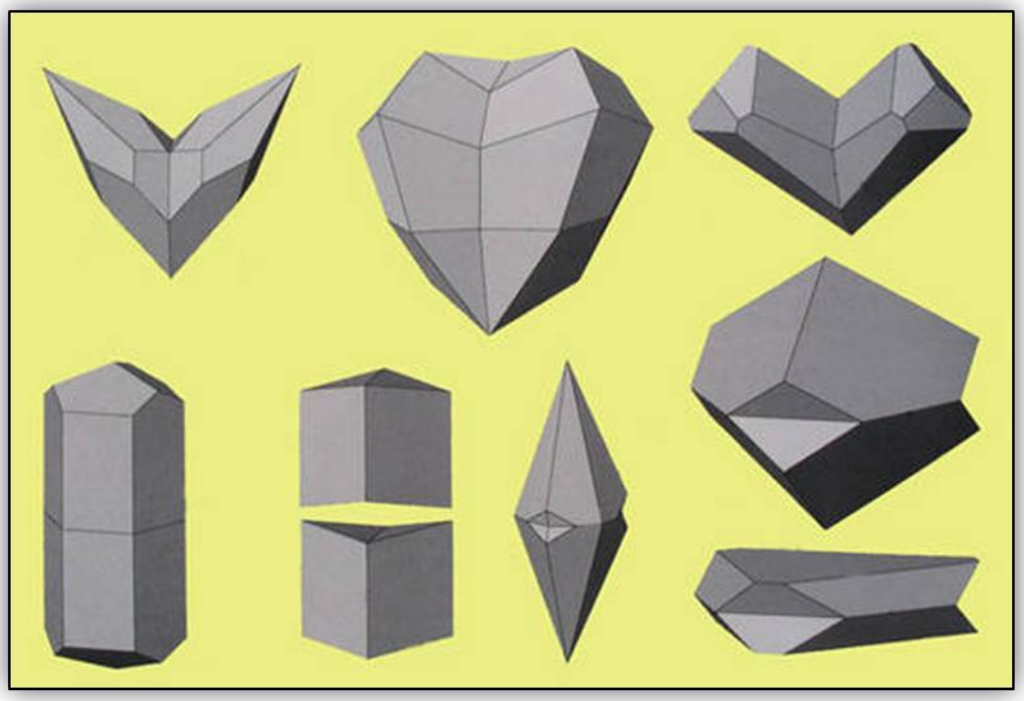


Figure I.2 : Différentes macles de calcite

I.1.1.2 Aragonite

L'aragonite cristallise sous la forme orthorhombique (groupe d'espace Pmcn (Behrens et coll. 1995) ; ses paramètres de maille sont : a = 4,94 Å, b = 7,94 Å et c = 5,72 Å (Dědek 1966). Elle est également constituée d'un empilement de plans d'ions calcium, disposés en triangles équilatéraux, tel que donné en figure I.3. A la différence de la calcite, les plans de calcium sont dans ce cas séparés par deux plans d'ions carbonate, ce qui fait que chaque ion calcium est entouré de neuf anions oxygène. La maille élémentaire contient quatre motifs $CaCO_3$ et ses cristaux ont généralement l'aspect de bouquet d'aiguilles (Dědek 1966) (Figure I.3.b).

Pour rappel, cette forme métastable du carbonate de calcium constitue le principal composant de la perle, du corail, et des coquilles de nombreux êtres vivants.

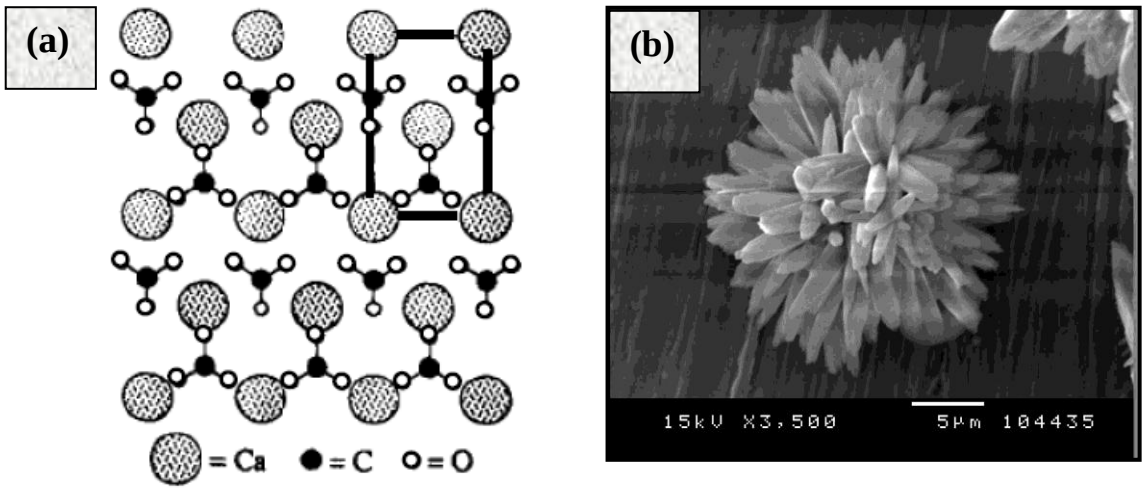


Figure I.3 : (a) : Projection de la structure cristallographique de l'aragonite sur le plan de base (la maille élémentaire est représentée en gras) (Behrens et coll. 1995), (b) : Photo MEB de l'aragonite.

I.1.1.3 Vatérite

Contrairement à la calcite et à l'aragonite, il y a très peu d'occurrence de la vatérite dans des minéraux naturels (Grasby 2003). En effet, exposée à l'eau, la vatérite est très instable et recristallise généralement sous forme de calcite. On en trouve toutefois dans les coquilles d'escargots (Ma et coll. 2006).

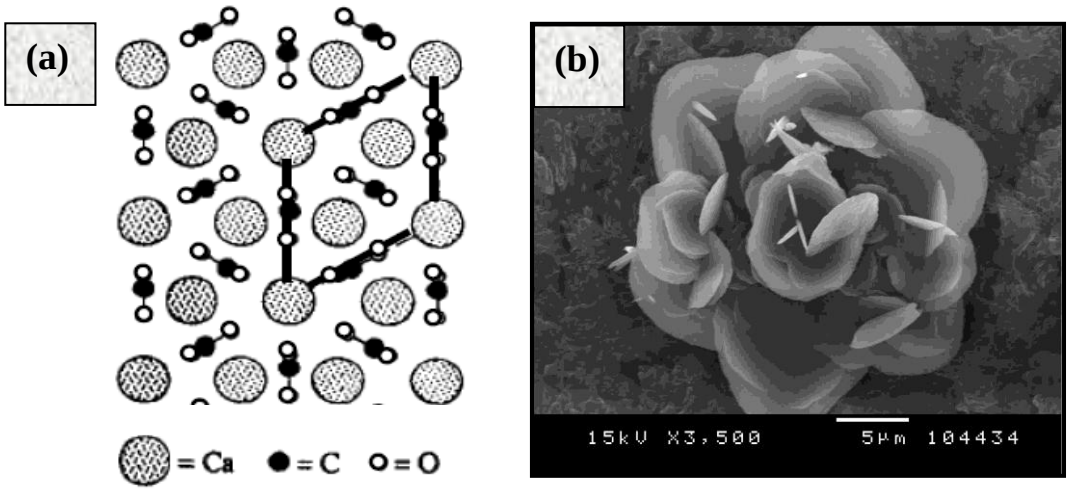


Figure I.4 : (a) Projection de la structure cristallographique de la vatérite sur le plan de base (la maille élémentaire est représentée en gras) (Behrens et coll. 1995), (b) : Photo MEB de la vatérite.

La vatérite cristallise dans le système hexagonal. Ses paramètres de maille sont : a = 4,12 Å et c = 8,556 Å. Sa structure cristallographique est représentée sur la figure I.4.a. Les

groupements carbonate sont ici alignés parallèlement à l'axe c. Ses cristaux se présentent sous forme d'aiguilles, de fleurs, ou encore de lentilles (Dědek 1966) (Figure I.4.b).

I.1.1.4 Carbonate de calcium amorphe (CCA)

Le carbonate de calcium amorphe ou CCA se présente généralement sous forme colloïdale. C'est le seul polymorphe non cristallisé de $CaCO_3$; il est isotrope à la lumière polarisée.

Très soluble (log Ks ~ -6 à 25°C (Ogino et coll. 1987), le carbonate de calcium amorphe est difficile à stabiliser dans les conditions normales de température et de pression. Pourtant, il est assez commun à l'état naturel et semble jouer un rôle prépondérant dans les mécanismes de biominéralisation de certains organismes marins et de certaines plantes. Précurseur de la formation de phases plus stables (aragonite, calcite) (Faatz et coll. 2004, Günther et coll. 2005), c'est également la forme sous laquelle le $CaCO_3$ est stocké temporairement dans les organismes. Levi-Kalisman et coll. 2002, ont montré qu'il n'existe pas « un » carbonate de calcium amorphe mais plusieurs CCA, qui diffèrent par leurs organisations à courte distance et par la présence de composés mineurs (phosphate, magnésium, macromolécules…) susceptibles de stabiliser la phase amorphe. Si les êtres vivants arrivent à toujours reproduire *in-vivo* la même variété, il est difficile de synthétiser du CCA de manière reproductible en laboratoire.

I.1.2 Généralités sur la cristallisation

I.1.2.1 Sursaturation

La précipitation d'une nouvelle phase solide à partir d'une phase liquide ne peut avoir lieu que si un degré de saturation de la solution est atteint. Ce dernier est un paramètre important qui conditionne tout le processus de cristallisation. Cependant, dans beaucoup de cas, le simple dépassement du produit de solubilité K_S n'induit pas automatiquement l'apparition de dépôt. L'expérience a montré qu'une valeur qui dépasse K_S n'est pas suffisante pour la formation d'une phase solide (Hort 1994, Leroy et coll. 1981, Abu Sharar 1990, Amrhein et coll. 1993). Dans le cas du carbonate de calcium, même si le produit $[Ca^{2+}].[CO_3^{2-}]$ se trouve supérieur à K_S mais l'écart de concentration entre ces deux valeurs n'est pas suffisant, l'évolution spontanée de l'eau vers l'équilibre calcocarbonique n'aura pas lieu: c'est le phénomène de sursaturation.

Comme dans tout processus de cristallisation, le carbonate de calcium se forme en deux étapes : germination puis croissance cristalline. Les études relatives à l'étape de croissance sont très nombreuses (Devos et coll. 2003, Wei et coll. 2003, Devos et coll. 2001, Cachet et coll. 2001, Elfil et coll 2001), alors que peu de travaux sont effectués sur la germination (Poindessous 1998, Elfil et coll. 2001, Elfil et coll. 1998). Ceci est probablement dû au fait de la complexité du système qui n'a pas permis à ce jour une modélisation mathématique satisfaisante de la germination. Par ailleurs, les méthodes d'études utilisées par ces systèmes ne permettent pas une bonne séparation des deux étapes des échanges de matières à l'interface solide- liquide

I.1.2.2 Germination (Veesler 2003, Teychené 2004)

Lorsque la solution est sursaturée par rapport à une phase, celle-ci peut précipiter dans un délai plus ou moins grand en fonction des conditions du milieu de croissance : valeurs de la sursaturation et de la concentration, nature et concentration des impuretés, etc. Comme plusieurs types de germination sont possibles, il est utile de rappeler ici aussi quelques définitions. On appellera « nucléation primaire » l'apparition des cristaux de la phase considérée dans une solution qui en était dépourvue, ceci par opposition à la nucléation secondaire, où les nouveaux germes proviennent de cristaux de la même phase, existant déjà dans la solution. La nucléation primaire se divise également en deux types : homogène et hétérogène. Au cours de la nucléation primaire homogène, les cristaux apparaissent au sein de la solution sans contacts particuliers avec les parois du cristallisoir ou toute autre particule solide. En revanche, dans la nucléation primaire hétérogène, les nouveaux cristaux se forment sur un support, un substrat, qui peut être une paroi, une poussière, un cristal d'une autre phase ou éventuellement de la même phase.

- **Germination homogène**

La formation d'un germe n'est pas un processus parfaitement connu du fait de sa très grande complexité. En effet, les entités microscopiques constituant le germe doivent non seulement s'agglomérer en un même lieu, en résistant à une forte tendance à la redissolution mais elles doivent s'accroître et s'organiser selon un réseau bien déterminé. La germination homogène peut se produire au sein de la solution sursaturée si les hasards du déplacement des ions sous l'effet de l'agitation thermique créent une configuration amorçant l'empilement ordonné du futur cristal. C'est un phénomène fortement improbable mais l'expérience montre

que sa probabilité est non nulle et que cela finit toujours par se produire (Elfil 1999). L'une des caractéristiques de la germination homogène est qu'elle nécessite une croissance des germes et une agglomération organisée en un même lieu (Roques 1990).

- **Germination hétérogène**

La germination est dite hétérogène quand elle est déclenchée au contact d'une paroi ou d'un solide en suspension. D'une façon générale, une germination hétérogène est plus facile donc plus rapide qu'une germination homogène. Selon Roques 1990, la formation d'un germe cristallin en phase hétérogène suppose la présence au même instant et au même lieu de la phase liquide sursaturée et d'un certain nombre d'ions libres dans une configuration qui permet d'amorcer la croissance.

I.1.2.3 Croissance cristalline

Un cristal est limité par un ensemble de faces, par exemple des faces de cube et d'octaèdre dans le système cubique. L'ensemble des faces qui se déduisent les unes des autres grâce aux éléments de symétrie du cristal constitue une forme. La morphologie du cristal est représentée par l'ensemble des formes qui apparaissent sur le cristal. La notion de morphologie ne contient pas tout à fait la notion de forme extérieure du cristal. Celle-ci est donnée par le faciès. Ainsi un cristal peut très bien être limité par des faces de cube et d'octaèdre et avoir un faciès en aiguille ou en plaquette. Dans la notion de faciès intervient le développement relatif des faces entre elles. Il est important de souligner aussi que la forme de croissance du cristal ne comporte que les faces dont la cinétique de croissance est la plus lente. Ceci peut se montrer à l'aide de la figure I.5 : supposons que le cristal soit limité par des faces de nature différente dont les vitesses sont sensiblement différentes. Au temps t_o, il a une certaine forme de croissance. Au temps t, toutes les faces se sont déplacées parallèlement à elles-mêmes et ont parcouru des distances proportionnelles à leurs vitesses qui sont représentées sur la figure I.5 par des vecteurs. De façon évidente, la forme de croissance est nettement différente à t qu'à t_o. Les faces les plus lentes (vecteurs courts) prennent de l'extension, alors que le développement des faces rapides (vecteurs longs) s'amenuise. Les faces les plus rapides peuvent entièrement disparaître. En revanche, certaines faces très lentes peuvent apparaître si leurs vitesses sont sélectivement ralenties par rapport à celles des autres.

La forme de croissance dépend de facteurs cinétiques. Le milieu de croissance intervient sur la cinétique d'avancement des faces de différentes manières. Tout d'abord, par l'intermédiaire du solvant qui s'adsorbe plus ou moins sur les faces et ne les freine pas toutes de façon identique. Comme dans le processus de la nucléation, le solvant agit aussi par l'intermédiaire de la solubilité. Plus la solubilité est grande, donc plus la concentration dans la solution est grande, plus la cinétique de croissance est grande, ceci toutes choses égales par ailleurs (sursaturation, température, etc.). Des exemples typiques ont déjà été donnés (Nielsen et coll. 1984). La température, si elle n'est pas imposée, permet aussi d'obtenir des cinétiques extrêmement différentes. Le milieu de croissance intervient aussi au niveau des processus de solvatation, de désolvatation et de formation des complexes (Nielsen et coll. 1984, Veesler et coll. 2003). En général, plus les complexes formés par les molécules de soluté avec les constituants de la solution sont stables, plus la cinétique de croissance est faible.

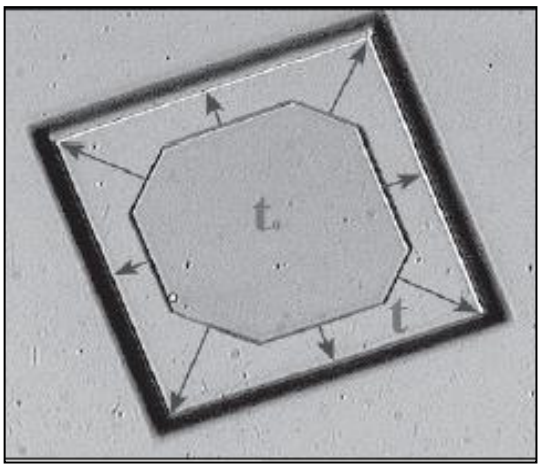


Figure I.5 : Formes de croissance d'un cristal aux instants t et t_0

Enfin, un paramètre important est la vitesse relative de la solution par rapport au cristal. Il s'agit des phénomènes de diffusion (Rosenberger 1979), de convection naturelle ou forcée et d'agitation. Lorsque la solution est immobile, la face avance lentement et sa vitesse est déterminée par la diffusion des molécules de soluté vers le cristal. Lorsque la solution passe de plus en plus vite sur le cristal, la face avance aussi de plus en plus vite. Elle a une vitesse encore déterminée par la diffusion volumique. Cette vitesse tend cependant très vite vers un plateau et atteint donc une valeur limite déterminée par les phénomènes qui ont lieu à la surface du cristal. On parlera ici de vitesse limitée par la diffusion superficielle, ou plus généralement par l'intégration de surface (Veesler et coll. 2003, Gerard 1987).

I.1.3 Applications de la calcite (Ouattara 2010)

La très grande blancheur et la pureté de la calcite en plus de sa large disponibilité dans le monde ont fait d'elle une matière première idéale pour de nombreuses applications industrielles telles que dans:

- ✓ la fabrication du papier
- ✓ les plastiques et les caoutchoucs
- ✓ les peintures
- ✓ la pharmacie et les produits cosmétiques
- ✓ la construction
- ✓ la neutralisation des acides

I.1.4 Polymorphisme

Un très grand nombre de substances solides peuvent apparaître sous différentes phases si les conditions du milieu de croissance le permettent. Ces phases peuvent être des polymorphes, des solvates, des solides microcristallins et des amorphes. Dans le cas du polymorphisme, chaque variété polymorphique a la même composition chimique mais présente des variations dans l'arrangement interne des atomes, ions ou molécules qui constituent le réseau cristallin (Boistelle 1985).

C'est à Klaproth qu'on peut attribuer la découverte du phénomène de polymorphisme, lorsqu'il a mis en évidence en 1788 l'existence des formes calcite et aragonite du carbonate de calcium. Depuis, la base de données cristallographique de Cambridge s'est enrichie, on comptait 1 500 structures de polymorphes en 1987. Au 1er juin 2003, on comptait près de 9 384 structures de polymorphes répertoriées, ce qui représente environ 3% de tous les produits chimiques classés dans la base de données cristallographiques de Cambridge (Veesler et coll. 2003). La forte croissance du nombre de polymorphes enregistrée cette dernière décennie prouve bien l'intérêt grandissant du polymorphisme, tant au niveau scientifique qu'au niveau industriel. Tous les secteurs d'activité où un solide pur ou formulé est délivré ont compris que le polymorphisme génère des applications potentiellement très intéressantes du point de vue technique et économique. Les variations des propriétés physiques du solide, telles que le faciès des cristaux, la solubilité, la dureté, la couleur (Yu et coll. 2000), les propriétés optiques, le point de fusion ou la réactivité chimique jouent aussi un rôle essentiel dans la formulation du solide et dans l'application de la formule (Blagden et coll. 1999). C'est

certainement dans l'industrie pharmaceutique que les enjeux du polymorphisme sont les plus importants. Par exemple, la dureté du cristal peut rendre plus ou moins facile l'étape de granulation ou de mise en tablette (Otsuka 1999) ; la cristallisation non souhaitée d'excipients dans une formule lors d'une lyophilisation peut avoir un impact négatif sur la qualité du produit (Pikal 1999). Du point de vue de l'efficacité du médicament, il est également essentiel de savoir quel est le polymorphe qui constitue la phase cristalline et de connaître sa stabilité au cours du temps. La biodisponibilité du principe actif dépend directement de sa solubilité, qui elle-même dépend du type de polymorphe. Un médicament peut ainsi devenir totalement inefficace si la dose de substance initialement prévue pour passer dans le corps est réduite. Au contraire, si sa solubilité est plus grande, les risques d'effets secondaires sont augmentés. Enfin, la découverte d'un nouveau polymorphe d'une matière active peut retarder ou prolonger sa commercialisation. Dans le domaine de la chimie de spécialité, les exemples sont légion : les teintures organiques de type squarylium, par exemple, présentent certains polymorphes utilisés pour les systèmes d'accumulation optique, les cellules photovoltaïques, les procédés électrophotographiques ou la conversion de l'énergie solaire (Bernstein et coll. 1988). La phase la moins stable du bromure de tributylvinylphosphonium sera employée pour la polymérisation de cette substance chimique à l'état solide. Les facteurs stériques et de collision, qui sont fonction de la structure cristalline du composé solide, conduiront à une réaction beaucoup plus rapide que dans le cas de la polymérisation de la forme stable. Dans l'industrie alimentaire, la nature des particules solides peut influencer les caractéristiques physiques du produit final. Classiquement, on cristallisera de préférence les polymorphes métastables des acides gras utilisés par la suite pour la fabrication d'émulsions telles que les crèmes, le beurre ou le chocolat. Les propriétés cristallographiques de ces formes métastables favorisent en effet une bonne dispersibilité des cristaux d'acides gras et leur fonte à la température du corps (Walstra 1987).

Dans le cas des problèmes domestiques et industriels liés à l'entartrage, la maîtrise du polymorphe formé peut fournir une solution adéquate à ce fléau, resté jusqu'à maintenant non élucidé. La formation du tartre ne peut se faire sans la précipitation simultanée de deux ou trois polymorphes (calcite, aragonite et vatérite) dont l'une constitue la variété la plus stable qui s'adhère parfaitement aux parois et est directement responsable des dépôts incrustants : c'est la calcite. Si on arrive à former de la calcite seule et comprendre le mécanisme de sa précipitation, on pourra trouver un moyen de l'éliminer ou du moins la ralentir. La maîtrise de cristallisation de la calcite peut constituer un outil majeur dans la compréhension de l'effet de

certains ions interférant présents généralement dans les eaux naturelles et de distribution sur la cinétique de précipitation du tartre. Par ailleurs, la recherche d'un bon inhibiteur de la formation de la calcite résoudra sans aucun doute le problème de l'entartrage : Inhibition de la calcite = élimination du tartre déposé.

I.1.5 Formation contrôlée de la calcite

Le développement de procédés chimiques conduisant à la cristallisation contrôlée est une exigence importante dans la synthèse de matériaux cristallins pour des applications spécifiques. De nouvelles approches synthétiques ont été menées afin d'obtenir des cristaux de calcite de taille, forme et orientation cristallographique bien déterminées.

I.1.5.1 Dans les organismes vivants

Dans le domaine de la cristallisation contrôlée, les organismes vivants sont passés maîtres dans l'élaboration de structures cristallines. Leurs formes sont souvent complexes et leurs propriétés difficiles à reproduire en laboratoire. L'étude *in vitro* de la croissance de ces cristaux dits biogéniques n'en est qu'à ses débuts. Elle fait espérer de nouveaux biomatériaux.

L'intérêt suscité auprès de la communauté scientifique concernant les matériaux du vivant s'explique par leurs caractéristiques :

• tout d'abord, ils présentent un haut degré d'organisation, qui se traduit par l'existence de structures hiérarchiques emboîtées, comme c'est le cas par exemple pour l'os ou la carapace de crabe (Giraud-Guille 1998). La plus petite échelle d'organisation est souvent nanométrique.

• en second lieu, la richesse de ces matériaux résulte de la possibilité qu'a la nature de concevoir des matériaux adaptés à des contraintes extérieures variées. Les araignées produisent ainsi différents types de fils, répondant à divers besoins, tels que le déplacement, la protection de leurs œufs, la construction de l'armature de leur toile ou la capture des proies.

• enfin, ces matériaux sont obtenus dans des conditions environnementales modérées (température, pression, valeur de pH). À l'inverse, les techniques traditionnelles de fabrication humaine font souvent appel à des conditions extrêmes de température, de pression ou de pH, conditions coûteuses à réaliser et qui ne permettent pas d'obtenir les mêmes matériaux.

L'observation des matériaux biocomposites met en évidence l'aptitude des systèmes biologiques à réguler (donc à « contrôler ») la précipitation de certains minéraux et à

organiser la phase minérale sous forme de structures hiérarchiques parfois très élaborées (Perl-Treves 1998).

Les minéraux rencontrés dans les matériaux biologiques sont majoritairement le carbonate de calcium (coquilles de mollusques, exosquelettes de micro-organismes), le phosphate de calcium (os, dents – émail et ivoire), la silice amorphe (exosquelette des diatomées) et l'oxyde de fer (Mann 2001).

Le contrôle de la biominéralisation semble réalisé par le biais de molécules organiques biologiques (protéines, polysaccharides, etc.), certaines riches en groupements acides, sécrétées par des cellules spécifiques de l'organisme. L'interaction de ces groupes avec les ions composant le cristal permet à l'organisme de moduler les différentes étapes de la formation des cristaux.

Au stade de la nucléation, les molécules forment des agrégats dans une solution sursaturée. Chacun de ces agrégats peut soit être dissocié, soit continuer à croître pour former un cristal. Les macromolécules présentes dans la solution peuvent favoriser la constitution d'un cristal en stabilisant les agrégats formés. Ce type de contrôle de la nucléation est une stratégie couramment employée, entre autres par les mollusques lors de la formation de la couche de nacre de leur coquille. La nacre est une sorte de matériau sandwich constitué de couches cristallines alternant avec des couches de matière organique. La figure I.6 montre la nucléation d'une nouvelle couche de cristaux.

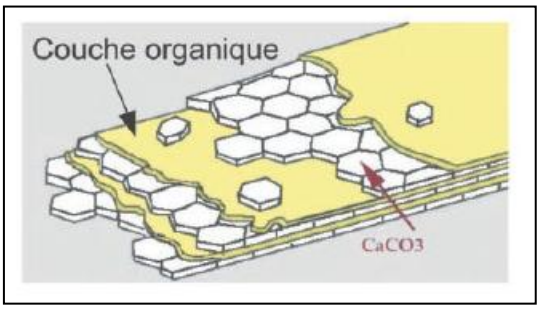


Figure I.6 : Représentation schématique de la structure alternée organique / inorganique de la nacre (Chevallard et coll. 2006)

I.1.5.2 A l'échelle du laboratoire

Les matériaux du vivant présentent souvent des propriétés mécaniques remarquables, inégalables en laboratoire en raison de leurs conditions très particulières d'élaboration. Nombreuses sont les études menées pour essayer de reproduire et copier ce que la nature a si bien fait. Afin de cristalliser des minéraux d'une manière contrôlée, plusieurs approches

synthétiques ont été élaborées faisant intervenir les équilibres calcocarboniques pour la cristallisation du carbonate de calcium. Dans les eaux naturelles, seuls les ions Ca^{2+} et CO_3^{2-} sont susceptibles de s'associer pour constituer un composé solide, selon la réaction réversible suivante :

$$Ca^{2+} + CO_3^{2-} \Leftrightarrow CaCO_{3\,(solide)} \qquad (I.1)$$

Cet équilibre, dit calcocarbonique, est régi par la loi d'action de masse, qui établit entre les concentrations des ions Ca^{2+} et CO_3^{2-} la relation suivante :

$$K_s' = [Ca^{2+}]\,[CO_3^{2-}] \qquad (I.2)$$

La valeur de la constante K_s' dépend de la température et de la force ionique de la solution, ainsi que de la variété cristallographique (Leroy et coll. 1981). Dans les conditions usuelles et à température ordinaire, on adopte souvent la valeur de $K_s' = 10^{-8,3}$. Si l'eau n'est pas en équilibre thermodynamique avec le carbonate de calcium, on définit un coefficient δ de sursaturation par :

$$\delta K_s' = [Ca^{2+}]\,[CO_3^{2-}] \qquad (I.3)$$

Si :

- $\delta < 1$: l'eau est dite « agressive », elle peut dissoudre du carbonate de calcium
- $\delta > 1$: l'eau est sursaturée, elle peut déposer du carbonate de calcium. L'eau est dite alors « calcifiante ».

Lorsque le dépôt de $CaCO_3$ adhère fortement aux parois, les eaux sont dites incrustantes et les solutions de carbonate de calcium sont fréquemment sursaturées. Pour $\delta < 40$, la précipitation peut intervenir en volume sous l'action d'un phénomène local, telle que l'augmentation du pH. On peut augmenter la solubilité du $CaCO_3$ par addition de gaz carbonique selon l'équilibre

$$CaCO_3\,(s) + CO_2 + H_2O \Leftrightarrow Ca^{2+} + 2\,HCO_3^- \qquad (I.4)$$

HCO_3^- est un ampholyte dans l'équilibre :

$$2\,HCO_3^- \Leftrightarrow CO_2 + CO_3^{2-} + H_2O \qquad (I.5)$$

Tous les phénomènes susceptibles de déplacer l'équilibre (Eq. *I.5*) vers la droite s'accompagnent d'un dégagement de CO_2, accroissement de la concentration des ions carbonates et provoquent la précipitation du carbonate de calcium.

a. Méthodes d'entartrage accéléré

L'entartrage est un phénomène complexe qui met un temps long à se manifester dans les installations industrielles ou domestiques. Plusieurs techniques ont été développées permettant d'apprécier, à l'échelle de laboratoire et dans un temps assez court, le pouvoir entartrant d'une eau, l'efficacité d'un traitement chimique ou physique ou l'influence de certains paramètres sur la précipitation des dépôts de carbonate de calcium. Pour cela, il faut provoquer, d'une manière dite accélérée, la précipitation du $CaCO_3$, ensuite utiliser des techniques d'évaluation du pouvoir entartrant.

Il existe des méthodes thermiques, chimiques et électrochimiques pour faire précipiter du carbonate de calcium d'une manière accélérée et nous citons à titre d'exemple:

- **Méthodes chimiques**

  - **Technique de dégazage**

Cette technique a été mise au point par Roques en 1964, puis elle a fait l'objet, au début des années 90, de divers compléments portant sur l'adjonction de techniques d'analyse récentes (Dedieu et coll. 1994, Hort et coll. 1995). Cette technique vise à dissocier les différentes étapes pour isoler celle qui est le plus souvent cinétiquement limitante, c'est-à-dire le transfert de matière qui est le plus souvent à l'interface liquide/solide. L'ensemble des manipulations s'effectue sous atmosphère gazeuse de composition connue de façon à contrôler parfaitement les variations de concentrations en CO_2 dissous qui constitue le principal moteur d'une évolution du système conduisant à l'entartrage, comme le montre la réaction suivante :

$$Ca^{2+} + 2\,HCO_3^- \Leftrightarrow CaCO_3 + CO_2 + H_2O \qquad (I.6)$$

Cette réaction résulte de deux réactions, une première réaction induisant l'élévation du pH :

$$HCO_3^- + H^+ \Leftrightarrow CO_2 + H_2O \qquad (I.7)$$

En effet le dégazage du CO_2 déplace l'équilibre dans le sens de la consommation des H^+, donc vers une élévation du pH. La précipitation de $CaCO_3$ qui se traduit par une chute du pH selon la deuxième réaction :

$$Ca^{2+} + HCO_3^- \Leftrightarrow CaCO_3(s) + H^+ \qquad (I.8)$$

Les solutions carboniques pures utilisées sont, rappelons-le, des solutions aqueuses ne contenant que des cations Ca^{2+} et des anions HCO_3^-, à l'exclusion de tous autres cations ou anions sauf les anions carbonates CO_3^{2-} pouvant se former par dismutation de HCO_3^- obtenue par la dissolution complète de $CaCO_3$ initial (Eq. I.4).

- **Méthode de la double décomposition**

Cette méthode consiste à sursaturer l'eau. Cette dernière est composée d'un mélange de deux solutions, le plus souvent le chlorure de calcium et un sel de carbonate ou d'hydrogénocarbonate, appelée par la suite double décomposition.

Méthodes électrochimiques

Les méthodes électrochimiques couramment utilisées pour l'investigation du phénomène de précipitation du carbonate de calcium et l'évolution du pouvoir entartant sont basées sur la réaction de réduction de l'oxygène dissout et nous donnons son principe avant de citer deux méthodes : la chronoampérométrie et la chronoélectrogravimétrie.

- **Principe de la précipitation par réduction de l'oxygène dissout**

Cette précipitation consiste à déposer du carbonate de calcium par un déplacement des équilibres chimiques au voisinage d'une électrode métallique par la production d'ions OH^-, résultant de la réduction de l'oxygène dissous et de l'eau selon les réactions suivantes :

Réduction de l'oxygène dissous :

$$O_2 + 4e^- + 2H_2O \rightarrow 4OH^- \qquad (I.\ 9)$$

Réduction de l'eau :

$$2H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^- + H_2 \qquad (I.10)$$

- **Chronoampérométrie**

La chronoampérométrie (CA) a été la première technique utilisée dans l'analyse du processus de l'entartrage accéléré par voie électrochimique (Ledion et coll. 1985, Ledion et coll. 1994). Elle consiste à mesurer en fonction du temps, le courant qui passe au travers de l'électrode pendant l'entartrage provoqué par la polarisation cathodique. Le blocage progressif des sites actifs de la surface de l'électrode par des cristaux isolants de $CaCO_3$ est détecté par la diminution du courant dans le temps, donnant une allure décroissante à la courbe chronoampérométrique représentée sur la figure I.7.

✓ **Exploitation d'une courbe chronoampérométrique**

Une courbe chronoampérométrique enregistrée pendant une expérience d'électrodéposition montre la diminution du courant passant au travers de l'électrode au cours du temps, jusqu'à ce qu'il atteigne une valeur pratiquement constante. La décroissance du courant est due à la diminution de la surface active de l'électrode, qui est progressivement réduite par les cristaux isolants de tartre jusqu'à atteindre une valeur quasi-nulle appelée courant résiduel (I_{res}), qui correspond au blocage de l'électrode vis-à-vis de la réaction électrochimique de réduction de l'oxygène dissous.

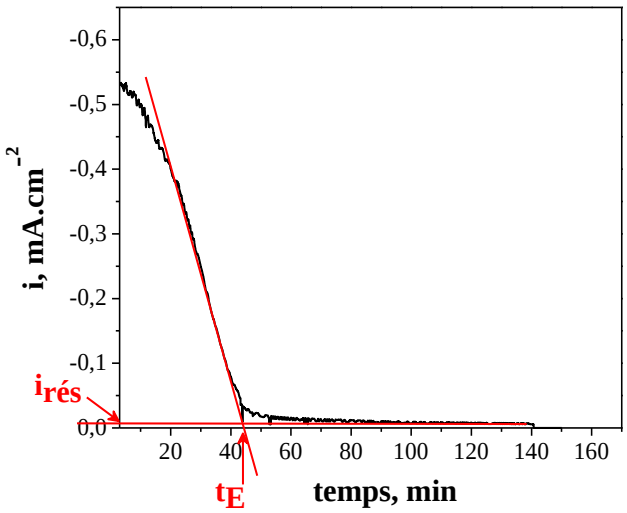


Figure I.7 : Courbe type de la chronoampérométrie (CA)

La courbe de la figure I.7 peut être exploitée de façon à fournir des paramètres représentatifs de la précipitation du dépôt :

Le courant initial (Io) : qui est la valeur du courant de réduction de l'oxygène dissous à t=0, quand la surface de l'électrode est encore nue.

Le temps d'entartrage (t_E) : grandeur qui correspond à la durée de la diminution du courant cathodique jusqu'à atteindre une stabilisation au courant résiduel I_{res}. Elle est donnée par l'intersection du prolongement de la partie linéaire de la courbe avec l'axe des abscisses. Ce paramètre permet de comparer diverses solutions quant à leur pouvoir entartrant. Plus le temps d'entartrage est faible, plus grand sera le pouvoir entartrant de la solution.

- **Chronoélectrogravimétrie**

C'est le couplage de la chronoampérométrie à potentiel contrôlé avec la mesure en continue de la masse de carbonate de calcium déposée sur une électrode indicatrice d'or. L'électrode indicatrice est constituée par un disque de quartz recouvert sur sa face externe, en contact avec l'électrolyse, d'une pellicule d'or, et sur sa face interne d'une piste électrique en or. Lorsqu'on soumet les deux faces du quartz à une différence de potentiel, le cristal oscille mécaniquement à une fréquence f_0 caractéristique.

Si l'on excite le cristal de quartz à l'aide d'une oscillation électronique possédant la même fréquence de résonance, la fréquence de vibration du quartz varie alors proportionnellement avec la masse de carbonate de calcium déposée à l'électrode.

Cette technique permet d'atteindre une sensibilité de 10^{-5} gramme lors de l'adsorption ou du dépôt d'espèces réactives sur une surface en contact avec un électrolyte (Landolt 1993).

b. Synthèse bibliographique des travaux effectués à l'échelle de laboratoire pour la cristallisation du carbonate de calcium

- ✓ **1^{ére} approche synthétique**

Parmi les deux méthodes électrochimiques existantes (citées précédemment), la précipitation à potentiel imposé constitue la voix de synthèse du carbonate de calcium par excellence. En effet, il est possible d'obtenir une couche adhérente de carbonates sur un métal en imposant un potentiel cathodique dans une eau convenablement choisie.

Une multitude de travaux ont été menés sur la cristallisation du carbonate de calcium dans différents milieux et en variant un certain nombre de paramètres tels que : la nature du

substrat, la température, la composition de la solution et l'hydrodynamique sur électrode tournante.

Gabrielli et coll. 1999, ont étudié la déposition électrochimique du carbonate de calcium dans des eaux dures carboniquement pures sur une électrode d'or de la microbalance à cristal de quartz. A travers cette étude le prétraitement de surface, la concentration en oxygène et la dureté de l'eau ont été appréhendé. Les résultats de la microscopie électronique à balayage et de la microscopie électronique à transmission ont révélés la présence de trois variétés cristallographiques : calcite, aragonite et vatérite dépendant des conditions expérimentales. Il a été montré qu'à température ambiante, la calcite est la forme prépondérante conduisant à un taux élevé de nucléation tandis que la vatérite est systématiquement obtenue conduisant à un taux faible de nucléation. L'augmentation de la température favorise la formation simultanée d'aragonite et de vatérite.

Gabrielli et coll. 2000, ont étudié la structure de la vatérite par spectroscopie Raman. Pour se faire, plusieurs substrats ont été utilisés pour la cristallisation du carbonate de calcium dans de l'eau carboniquement pure (acier inoxydable, carbone vitreux, or et bronze). Des cristaux de vatérite de différentes formes ont été obtenus sur le bronze et l'acier inoxydable, tandis qu'ils sont associés à la calcite et l'aragonite sur l'or et le carbone vitreux.

Le processus de nucléation-croissance du carbonate de calcium a été abordé par Cachet et coll. 2001 et Devos et coll. 2001 en utilisant la méthode électrochimique associée à des mesures optiques par le biais d'une électrode transparente qui permet le suivi du courant, de la masse et du taux de recouvrement de surface et la prise d'images microscopiques à l'interface électrode/solution. Les trois variétés cristallographiques du $CaCO_3$ sont observées et sont simultanément présentes.

En 2001, Ghorbel et coll. ont étudié le phénomène de colmatage chimique des distributeurs d'eau utilisés en microirrigation. Cinquante sept sources d'eau d'irrigation ont été testées et le résultat est tel que le dépôt formé au niveau des goutteurs alimentés par les eaux considérées est formé majoritairement de calcite et d'aragonite accompagné de traces de gypse. Ce résultat a été exploité par la méthode chronoampérométrique.

L'influence de la sursaturation de la solution sur la nucléation-croissance du carbonate de calcium a été abordée par Devos et coll. 2003. Des mesures chronoélectrogravimétriques,

chronoampérométriques et des observations *In-situ* ont été effectuées démontrant qu'une augmentation de la sursaturation accroit le taux de déposition du tartre. D'après ces auteurs, l'accroissement de la concentration locale du calcium et du carbonate n'a aucune influence sur le taux de croissance des deux variétés cristallographiques nucléées (calcite et vatérite). Par contre, le compte des particules montre que l'augmentation de la cinétique de déposition électrochimique du carbonate de calcium est seulement due à l'augmentation du taux de nucléation. Pour une faible sursaturation, le nombre de nucléus augmente linéairement avec le temps tandis qu'une forte sursaturation engendre un faible taux de nucléation avec la présence d'une grande proportion de calcite.

L'influence de la nature du substrat sur la variété du polymorphe précipitée a été étudié par Gabrielli et coll. 2003. La calcite et la vatérite sont les deux formes précipitées sur l'or, le bronze, l'acier inoxydable et le carbone vitreux aux premiers instants d'électrodéposition dans des eaux carboniquement pure à 40 et 200 mg/l de Ca^{2+}. La vatérite se transforme en aragonite après 1h, 2h et 4h d'électrodéposition respectivement pour l'or dans l'eau CCP à 200 mg/l, l'or dans l'eau à 40 mg/l et le bronze dans l'eau à 40 mg/l.

D'autres études ont été menées sur la cristallisation de $CaCO_3$ dans des eaux chargées en minéraux (Marin-Cruz et coll. 2002, Marin-Cruz et coll. 2004, Barchiche et coll. 2003 et Barchiche et coll. 2004 et Ketrane 2010) et les mêmes observations sont déduites : quelques soit la nature du substrat polycristallin testé, la composition de la solution ou la température, la calcite ne se forme jamais seule sans la présence simultanée d'une autre variété cristallographique du carbonate de calcium et sa forme est sans aucune orientation préférentielle.

- ✓ **2^{éme} approche synthétique**

La deuxième approche synthétique est la biominéralisation. C'est un processus constitutif des matériaux du vivant où, une phase cristalline croît en interaction avec une matrice organique. La tentative de reproduire ces conditions de minéralisation au laboratoire dans des systèmes modèles simples conduit à proposer différents scénarios (Chevallard et coll. 2006).

Plusieurs recherches ont été axées, en premier lieu, sur l'étude in-vitro du mécanisme d'action des protéines et lipides sur l'orientation de la phase minérale formée puis en second lieu, à la

recherche de molécules organiques susceptibles d'avoir les mêmes propriétés que ces protéines et qui permettent l'orientation contrôlée des cristaux nucléés.

Addadi et coll. 1985, ont montré que les protéines acides, extraites de la nacre et adsorbées sur une surface de polystyrène, peuvent induire la formation de cristaux de calcite avec une orientation particulière. Elles agissent donc comme catalyseurs de la nucléation. Ces protéines ont une structure en feuillets, présentant une alternance de résidus hydrophiles et hydrophobes (Figure I.6). Cette structure leur permet d'être d'un côté adsorbées sur le support solide hydrophile (protéines insolubles dans la couche nacrée), tandis que les résidus acides, dirigés vers la solution, peuvent lier les ions calcium qui constitueront la première couche d'un nouveau cristal. Les distances entre atomes déterminent la face cristalline nucléée, et donc l'orientation cristallographique. Cependant, les protéines acides n'agissent comme catalyseurs de la nucléation que lorsqu'elles sont rigidifiées par l'adsorption sur un support solide, naturel ou artificiel; en solution, elles ne possèdent pas cette propriété. La nucléation des cristaux est donc postérieure à l'adsorption des protéines acides, et ne se produit qu'à l'endroit où elles sont localisées. Ce type de contrôle de la nucléation permet ainsi à l'organisme de déterminer quand, où et avec quelle orientation les cristaux seront formés. Des macromolécules biologiques peuvent influencer de manière similaire la croissance des cristaux. Il a été montré en particulier que les protéines acides modifient la morphologie des cristaux biogéniques en interagissant spécifiquement avec l'une des faces du cristal, avant d'être incluses dans le réseau cristallin. Comme leur taille est nettement supérieure à celle du réseau cristallin, leur introduction dans le cristal se traduit par des « dislocations » qui peuvent être caractérisées par diffraction aux rayons X dans l'alignement des molécules du réseau cristallin (Weiner et coll. 1997).

L'introduction de protéines dans les réseaux cristallins affecte notablement les propriétés des cristaux formés. Protéines et minéraux forment une sorte de matériau composite. Si les cristaux inorganiques constituent une matière dure, mais friable, l'inclusion de macromolécules accroît leur résistance et leur élasticité. Les cristaux de calcite permettent d'illustrer ce phénomène. Ils comportent des plans cristallins où les interactions entre ions sont relativement faibles. Sous l'effet d'un choc, le cristal se brise donc facilement selon des plans de clivage. Lorsque des macromolécules se fixent sur ces plans de clivage, elles renforcent la résistance des cristaux dans cette direction, et rendent l'ensemble du cristal plus résistant aux chocs (Berman et coll. 1988).

Toujours sur les protéines, Albeck et coll. 1993 ont extrait des macromolécules issues d'épines d'oursins et de carcasses de mollusques puis recristallisé à nouveau les cristaux de calcite in-vitro en solution en présence de ces macromolécules. Des interactions spécifiques ont été observés au regard des modifications morphologiques induites et associées au développement de nouvelles facettes sur les cristaux de calcite. Les substances partiellement purifiées et extraites des épines d'oursins interagissent seulement avec les faces parallèles à l'axe c de la calcite. Par ailleurs, les macromolécules extraites de carcasses de mollusques sont à leur tour séparées en deux fractions de composition amino-acide à différentes proportions. Deux comportements sont enregistrés : la fraction à taux élevé d'acide interagit avec les faces {001}, tandis que la fraction modérément acide dont la composition amino-acide se rapproche de celle des macromolécules extraites des épines d'oursins interagit spécifiquement avec les faces {01l}.

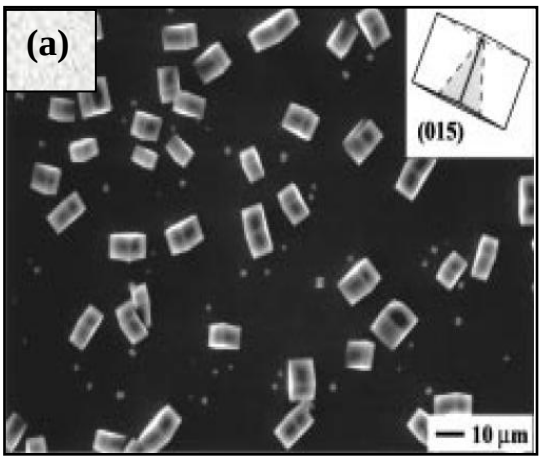
Dans la même optique, Aizenberg et coll. 1995 ont étudié le rôle des protéines sur la morphologie et la croissance des cristaux dans le cas des éponges calcitiques des spicules. Les résultats obtenus par la diffraction des rayons X sur la distribution des défauts dans la matrice des cristaux de calcite produite par certaines éponges montrent qu'il existe de remarquables corrélations entre la texture du cristal et la morphologie macroscopique des spicules. Ce résultat n'est observé que dans les cas où les protéines sont présentes dans le cristal. De plus, un spicule peut présenter des différences marquées dans la texture à l'intérieur même de familles de plans structuraux identiques, démontrant ainsi que l'organisme exerce un contrôle parfait par le microenvironnement dans lequel les cristaux croissent.

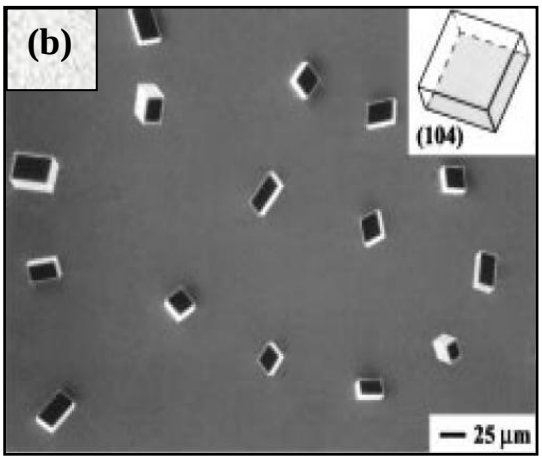
En 1997, Aizenberg et coll. ont menés une étude par diffraction des rayons X synchrotron à haute résolution et une étude détaillée sur la morphologie et la texture des cristaux de calcite biogéniques et synthétiques. Il a été montré que lorsque les macromolécules intracristallines issues d'épines d'oursins interagissent in-vitro avec la croissance des cristaux de calcite, elles réduisent sélectivement les degrés d'alignement du domaine parfait dans des directions cristallographiques bien spécifiques. D'autres observations démontrent l'aptitude inhérente des macromolécules à différencier entre les plans d'un cristal par un processus de réorganisation stéréochimique. La production biologique de cristaux de calcite constitue un atout important de production de matériaux isotropiques.

Après avoir longtemps exploré le domaine biologique, le rôle et le mode d'action des protéines et lipides, des investigations ont été menées dans le but de trouver des molécules organiques capables de reproduire les propriétés des protéines. C'est dans cette thématique que les monocouches auto-assemblées ont été largement testées vis-à-vis de la cristallisation contrôlée de la calcite. Aizenberg et coll. 1999 ont étudié la nucléation orientée de cristaux de calcite en présence de monocouches auto-assemblées à terminaison thiols ($HS(CH_2)_nX$) sur un substrat d'or et d'argent monocristallins. L'effet de la chimie et de la géométrie de surfaces organiques a été abordé en utilisant plusieurs groupements fonctionnels (X= CO_2^-, SO_3^-, PO_3^{2-}, OH, $N(CH_3)_3^+$, CH_3). Des analyses par microscopie optique, microscopie électronique à balayage et diffraction des rayons X ont été utilisées pour caractériser la densité et l'orientation des cristaux.

Comparées aux films métalliques nus, les surfaces des templates aux groupements fonctionnels CO_2^-, SO_3^-, PO_3^{2-} et OH sont plus actives pour l'induction de la nucléation tandis que celles aux groupements $N(CH_3)_3^+$, CH_3 inhibent quasiment la nucléation. L'orientation cristallographique des cristaux est bien distincte et très homogène pour de telles surfaces. Les templates de CO_2^-/Au, CO_2^-/Ag, OH/Au, OH/Ag, SO_3^-/Au et SO_3^-/Ag engendre la nucléation de la calcite dans la plans (015), (012), (104), (103), (10 12) et (107) respectivement. Les templates PO_3^{2-}/Au et PO_3^{2-}/Ag sont spécifiques aux familles de plans qui forment un angle de 24° et 40° par rapport à l'axe c.

Le degré élevé d'orientation des cristaux et la diminution de l'uniformité lorsque la densité de défauts dans les templates augmente, implique que la nucléation se produit sur les monocouches auto-assemblées homogènes et orientées et que la structure interfaciale contrôle l'orientation des cristaux en croissance.





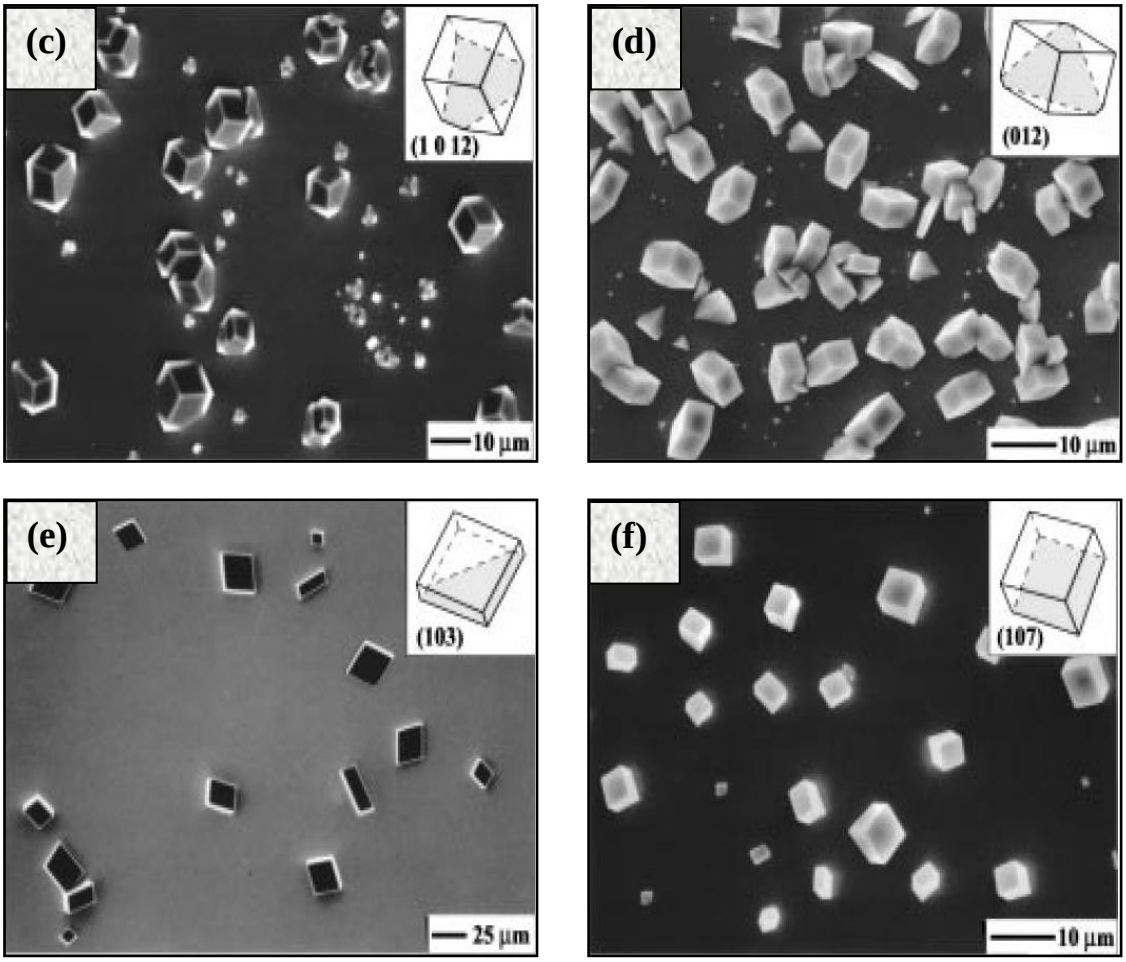


Figure I.8 : Photos MEB présentant la nucléation sélective de cristaux de calcite sur l'or par l'intermédiaire de monocouches auto-assemblées, (a): CO_2^-/Au, (b): OH/Au, (c): SO_3^-/Au, (d): CO_2^-/Ag, (e): OH/Ag, (f): SO_3^-/Ag (Aizenberg et coll. 1999)

Travaille et coll. 2003, ont présenté une nouvelle méthode de croissance épitaxiale de cristaux de calcite avec une nucléation préférentielle de faces {012} sur des manocouches auto-assemblées d'acide carboxylique à terminaison thiols. La densité élevée des cristaux a permis d'identifier précisément leur orientation sur l'or (111) en utilisant la technique de diffraction des rayons X. Les mesures ont montré que les cristaux possèdent six différentes orientations in-plane correspondant aux six plans de symétrie de l'or transmis par le template. Ces résultats démontrent qu'il existe une interaction unique entre les molécules organiques du template et les cristaux de calcite. En utilisant les paramètres connus des monocouches auto-assemblées sur la matrice de l'or (111), une corrélation peut être dégagée entre la direction du template et la direction <100> de la calcite dans le plan {012} de la calcite. De telles corrélations ont été suggérées par Aizenberg et coll. 1999 dans leur modèle de nucléation orientée {015} de la calcite. La différence de l'orientation trouvée peut être expliquée par le

fait que Aizenberg et coll. ont utilisé différentes solutions de cristallisation à différents pH de départ qui sont généralement au dessus de la valeur du pKa du template d'acide mercaptohexadecanoique tandis que le pH de départ utilisé par Travaille et coll. 2003 est au dessous de cette valeur. Par le biais de la nouvelle méthode développé par leur travail, la vérification du modèle général pour la biominéralisation est désormais possible.

Han et Aizenberg 2003, ont suggéré que la sélectivité de nucléation de la calcite ne peut pas être expliquée seulement par une corrélation entre le template et la face du cristal nucléé mais par une corrélation entre la direction des groupements fonctionnels constituants le template et les ions du cristal qui se forment. Cette situation explique que le mécanisme de sélectivité de la nucléation évolue par une translation de l'orientation des groupements terminaux du template aux cristaux nuclés. Cette hypothèse a été vérifiée par ces auteurs qui ont étudié l'orientation de la calcite sur les templates d'alcanethiols en variant seulement l'orientation des groupements fonctionnels.
Au terme des travaux d'Aizenberg, nous pouvons déduire que l'orientation de la croissance des cristaux de calcite peut être régulée en utilisant les monocouches auto-assemblées qui offrent la possibilité de contrôle en variant, non seulement la fonctionnalité et la matrice du template mais aussi l'orientation des groupements terminaux. Cette multitude d'options peut expliquer les énormes variétés d'orientations cristallographiques des minéraux formés biologiquement.

L'aspect thermodynamique de la nucléation orientée de la calcite sur les monocouches auto-assemblées a été abordé par Travaille et coll. 2005. L'approche expérimentale de ces auteurs concerne la mesure du seuil des forces agissantes pour la nucléation homogène et hétérogène de la calcite. Ceci a été mis en œuvre en préparant des solutions dont les forces agissantes sont bien définies. Les résultats sont tels qu'aucune nucléation homogène ne se produit tant que les forces agissantes sont au dessus de 6. La taille des germes de la nucléation hétérogène dépend de l'énergie libre de surface de la calcite.

D'innombrables travaux ont été effectués pour tenter de cristalliser de la calcite d'une manière contrôlée en utilisant d'autres monocouches auto-assemblées (SAM's) (Ahn et coll. 1996, Teng et coll. 1998, Orme et coll. 2001, Volkmer et coll. 2002, Kotachi et coll. 2004, Rautaray et coll. 2004, Duffy et coll. 2005, Miura et coll. 2005, Wang et coll. 2005, Teng et coll. 2006, Karoussi et coll. 2008, Menahem et coll. 2008,), des monocouches Langmuir

(Walker et coll. 1997, Loste et coll. 2003), des surfaces polymères fonctionnalisées (Feng et coll. 1994, Park et coll. 2002, Wang et coll. 2005, Gao et coll. 2006) et des lipides (DeOleveira et coll. 1997, Lahiri et coll. 1997, Estroff et coll. 2003, Volkmer et coll. 2004). Cependant, en termes de croissance contrôlée de cristaux, la sélectivité des faces nucléées des surfaces organiques n'est généralement pas élevée et le processus n'est pas facile à contrôler du fait que la structure de ces surfaces ne soit pas toujours homogène et reste mal définie.

L'idée de pouvoir former de la calcite d'une manière contrôlée sans utiliser les substances organiques qui jouent le rôle de ponts de nucléation, est un grand défi qui pourra ouvrir des perspectives à une maîtrise plus facile du phénomène de cristallisation de la calcite sans avoir recours aux supramolécules très encombrantes.

Pour mieux comprendre le phénomène de l'orientation de la nucléation de cristaux, nous rappelons dans ce qui suit quelques notions de la littérature portant sur l'épitaxie.

I.2 Généralités sur l'épitaxie

I.2.1 Définition de l'épitaxie

Le terme « épitaxie » vient du grec « épi » qui signifie - par dessus et « taxie »- ordonné. Il fut proposé dans les années 30 par le minéralogiste français L. Royer pour désigner la juxtaposition régulière de deux espèces cristallines.

L'épitaxie est définie comme la croissance ordonnée d'un cristal (le dépôt) sur un autre cristal (le substrat), les deux cristaux présentant des relations cristallographiques bien définies qui peuvent concerner les distances interatomiques et/ou les directions cristallographiques. Si le dépôt adopte, dans le plan parallèle à la surface, les paramètres de réseau du substrat, l'épitaxie est dite pseudomorphe ou cohérente. Il peut également arriver que les réseaux du substrat et du dépôt ne présentent pas de relations de coïncidence. Dans ce cas, il s'agit alors d'une épitaxie incommensurable. Enfin, un empilement de couches alternées de deux matériaux différents en épitaxie constitue un super-réseau.

La réalisation de structures épitaxiées a débuté il y a une vingtaine d'années pour les semi-conducteurs avec la croissance de silicium et de composés ID-V (Joyce 1988). La technique d'épitaxie par jet moléculaire (Molecular Beam Epitaxy) a été considérablement développée dans le domaine de la micro-électronique pour l'élaboration d'hétérostructures, et

ce en vue d'applications très intéressantes dans le domaine de la microélectronique ou de la nanoélectronique et de l'informatique (composants à l'échelle atomique, puits quantiques, ...).

Depuis quelques années, l'expérience acquise sur ces systèmes commence à être appliquée aux systèmes métalliques. Les interfaces métal-métal sont étudiées en tant qu'éléments de base des superréseaux métalliques. Ces derniers trouvent des applications potentielles dans le domaine de l'enregistrement magnétique où l'anisotropie perpendiculaire, due à des effets d'interface, permet une augmentation des capacités de stockage par enregistrement perpendiculaire. Toutes les propriétés de ces superréseaux magnétiques résultent des effets d'interface et du couplage entre couches.

Les interfaces métal-métal sont également intéressantes pour leurs propriétés intrinsèques: état magnétique des dépôts ultra-minces de métal sur métal, anisotropie magnétique perpendiculaire au plan, apparition de nouvelles propriétés dues à la bidimensionnalité du système, nouvelles phases métastables contraintes par le substrat ...etc. Pour les systèmes métalliques, les restrictions concernant les désaccords de réseau et de structures cristallographiques sont moins sévères que pour les semi-conducteurs (Bauer et coll. 1986). Ainsi, il est possible d'obtenir, en épitaxie, un film ultra-mince d'un matériau présentant des distances interatomiques ou une structure différente du matériau massif dans les mêmes conditions de température et de pression.

I.2.2 Différents types d'épitaxie

La nature du film épitaxié par rapport à celle du substrat détermine le type d'épitaxie :

- On parle d'homo-épitaxie lorsque film et substrat sont de même nature (épitaxie silicium sur silicium par exemple).
- On parle d'hétéro-épitaxie lorsque film et substrat sont de nature différente (épitaxie d'un alliage silicium / germanium sur substrat silicium par exemple). Dans ce cas, le paramètre dont il faut tenir compte est l'écart entre le paramètre de maille du film et celui du substrat. En effet, si cet écart est trop important, il peut introduire des contraintes mécaniques dans le film, contraintes qui vont créé en se relaxant de nombreuses dislocations nuisant à la qualité du film. On considère que l'écart de paramètre de maille doit être inférieur à 10^{-3} ($\frac{\Delta a}{a} \leq 10^{-3}$).

- On parle d'épitaxie sélective lorsque le substrat est composé de différents matériaux, silicium et oxyde par exemple. L'épitaxie sélective consiste alors à faire croitre le film sélectivement sur le substrat.

Dans le cadre de ce travail, l'idée originale que nous attacherons de développer est la mise au point d'un nouveau procédé pour cristalliser de la calcite épitaxiée directement sur différents substrats poly et monocristallins (cuivre, or et argent) dans les conditions normales de température et de pression. Dans ces conditions académiques, nous étudierons l'effet de l'ajout de certains ions étrangers, tels que les sulfates, le magnésium et les phosphates, souvent présents dans les eaux, sur la nucléation-croissance et sur l'orientation de la calcite. Enfin, nous examinerons l'action inhibitrice exercée par des substances, organique et inorganique vis-à-vis de la cristallisation et de la croissance de la calcite.

Chapitre II:

Techniques et conditions expérimentales

Chapitre II

Techniques et conditions expérimentales

Ce chapitre a pour but de présenter les méthodes expérimentales, électrochimiques et d'analyse, utilisées dans cette étude. Une description des électrolytes et des montages effectués permet, dans un premier temps, de fixer une démarche expérimentale assurant une bonne reproductibilité des résultats. Les techniques électrochimiques sont à leur tour présentées, de manière à souligner leur intérêt et leur pertinence dans notre étude. Les méthodes d'analyse de surface utilisées permettent d'apporter des informations souvent complémentaires aux résultats issus des techniques électrochimiques.

II.1 Cellules et électrolytes

II.1.1 Cellules électrochimiques

Nous avons utilisé dans notre travail deux types de cellules : classique et fermée étanche à circulation continue de la solution

II.1.1.1 Cellule classique

La cellule classique est en verre pyrex d'une contenance de 100 ml dans laquelle sont introduites les trois électrodes. Avant chaque expérience, la cellule est nettoyée à l'éthanol, rincée à l'eau distillée et séchée avec du papier absorbant.

Trois électrodes sont utilisées, à savoir :

a) Electrode de référence et contre électrode

L'électrode de référence utilisée est une électrode au calomel saturé (ECS) de type *Radiometer Analytical*. Elle possède un potentiel rigoureusement constant et reproductible se situant à 0,241 V par rapport à l'électrode normale à hydrogène (ENH) tel que :

$$V / ECS = V / ENH - 0{,}241 \qquad (II.1)$$

Le potentiel réversible de l'électrode au calomel dépend uniquement de l'activité des ions chlorures dans l'électrolyte (solution saturée de KCl). L'électrode de référence est placée le plus près possible de l'électrode de travail afin de limiter les erreurs de mesures dues à la chute ohmique induite par l'électrolyte.

La contre électrode utilisée, aussi appelée électrode auxiliaire, est une grille en platine. Son rôle est d'assurer le passage du courant électrique dans le montage à trois électrodes, de minimiser l'effet de polarisation et localiser la chute ohmique au voisinage de l'électrode de travail.

b) Electrodes de travail

Deux types d'électrodes de travail sont utilisées en fonction de la nature du substrat et des mesures électrochimiques appliquées: fixe et tournante.

- **Electrodes fixes**

Elles sont utilisées dans le cas du dépôt électrochimique du cuivre et d'argent sur l'or (111) en milieu acide sulfurique et seront décrits ultérieurement. Ces électrodes sont découpées de manière à avoir une surface active de 1 cm^2.

- **Electrode tournante**

L'électrode tournante est employée dans le cas du cuivre polycristallin. La surface mise en contact avec la solution est un disque en cuivre de surface 0,785 cm^2. L'électrode elle-même est sous forme d'un cylindre enrobée par une résine, dont l'embout est relié à une tige en fer pour permettre la conduction d'électricité.

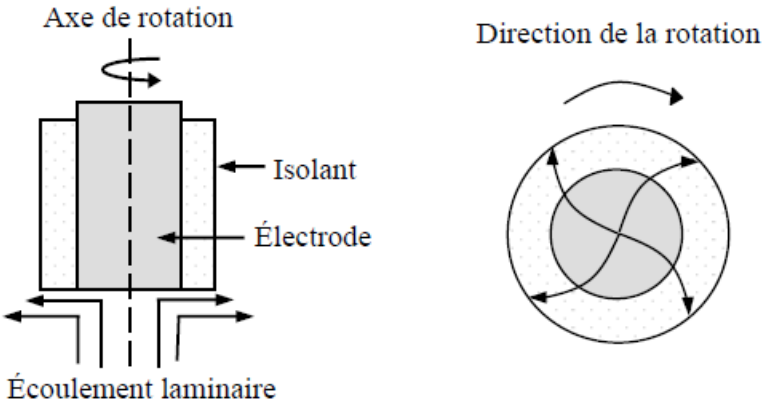


Figure II.1 : Ecoulement caractéristique de l'électrolyte au voisinage de l'EDT

Cette électrode est reliée à un système qui assure une agitation constante et homogène au voisinage de l'électrode. Le dispositif tournant est de type AUTOLAB dont la vitesse de rotation est comprise entre 0 et 5000 tr/min. L'utilisation d'un tel système offre en outre la possibilité d'étudier le comportement d'une électrode dans les conditions d'agitation variables et bien définies.

II.1.1.2 Cellule fermée étanche

Tous les essais de cristallisation contrôlée de la calcite sur les différents substrats sont effectués dans une cellule fermée étanche en K-lef à circulation continue de la solution, laquelle est assurée par une pompe péristaltique (Figure II.2). Cette cellule a été confectionnée à l'UPR 15, université Pierre et Marie Curie de Paris VI, France.

Figure II.2 : Montage avec cellule électrochimique fermée

a) Electrode de référence et contre électrode

L'électrode de référence est une électrode Ag/AgCl laquelle est préparée avant chaque expérience. Le dépôt du chlorure d'argent sur le fil d'argent s'effectue dans le milieu KCl 2 M en trois étapes :

- Nettoyage du fil d'argent en faisant une voltamétrie cyclique en balayage de potentiel entre -0,3 et 0,2 V/ECS avec une vitesse de 0,25 V/s.
- Dépôt électrolytique de chlorure d'argent sur le fil d'argent en imposant un potentiel de 0,4 V/ECS. Le temps de dépôt dépend essentiellement de l'épaisseur voulue.
- Test de l'électrode préparée par rapport à une électrode de référence ECS et vérification de la stabilité de son potentiel.

La contre électrode est un fil très fin d'or. Les deux électrodes, auxiliaire et référence, sont introduites dans la cellule fermée à travers de tuyaux très fins tels qu'il est montré sur la figure II.2.

a) Electrode de travail

Les électrodes de travail mises dans la cellule électrochimique fermée sont tous les substrats monocristallins à savoir l'or (111), l'argent (111) et le cuivre (111) déposé électrochimiquement sur l'or (111). Ces électrodes, de surface active 0,196 cm^2, sont disposées au centre de la cellule de telle façon que l'objectif du spectromètre Raman peut les atteindre pour les analyses *In-situ* (Figure II.3).

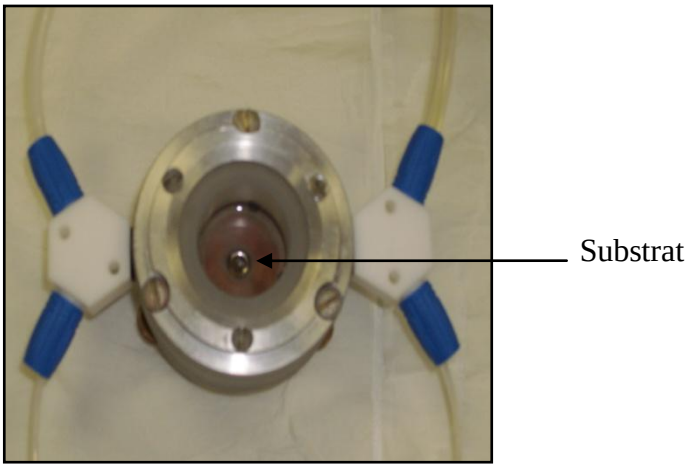


Figure II.3 : Disposition de l'électrode de travail dans la cellule

II.1.2 Electrolytes

La solution utilisée comme électrolyte est une eau calcocarboniquement pure de 30 °F (rappelons que 1°F=10 mg/l de $CaCO_3$), qu'on notera CCP. Deux différentes solutions ont été utilisées :

- Dans le cas des dépôts de carbonate de calcium sur l'électrode polycristalline, la solution CCP est obtenue en dissolvant du carbonate de calcium commercial de marque LABOSI (de pureté 99%,) dans de l'eau distillée ultra pure.
- Dans le cas des dépôts de carbonate de calcium sur les électrodes monocristallines, la solution CCP est préparée à partir d'un précipité de $CaCO_3$ obtenu par mélange équimolaire de 0,5 M ($NaHCO_3$ + $CaCl_2$. 2 H_2O) rincé, filtré et séché.

La solution CCP contient ainsi uniquement que les espèces Ca^{2+}, CO_3^{2-} et HCO_3^- afin d'éviter toutes perturbations éventuelles dues à la présence d'ions étrangers. Le carbonate de calcium étant très peu soluble dans l'eau à température ambiante, la solution préparée est soumise à un barbotage continu en CO_2 sous faible agitation. La solution est maintenue en sous-saturation pour éviter la précipitation en volume du carbonate de calcium qui se produit à pH=7,2 pour

un titre hydrotimétrique de 30°F (Plummer et coll. 1982). Pour cette raison, le pH de la solution électrolytique est toujours tenu au dessous de 6,9.

Le dépôt électrochimique de l'argent et du cuivre sur l'or (111) a été effectué dans des solutions d'Ag_2SO_4 et $CuSO_4$ respectivement en milieu H_2SO_4. La teneur de ces solutions est détaillée ultérieurement dans ce chapitre.

L'influence des différents ions étrangers au système calco-carbonique (sulfate ; magnésium et phosphate) a été étudiée et introduits dans la solution sous forme de sels Na_2SO_4, $MgCl_2.6\ H_2O$ et $Na_3PO_4.12\ H_2O$ respectivement.

Deux substances sont testées vis-à-vis de l'inhibition de la cristallisation de la calcite (Medphos et l'acide isonicotinique) :

- **MEDPHOS**

Il est à base de poly phosphates qui s'hydrolysent selon la réaction suivante :

$$Na_5P_3O_{10} + 2H_2O \longrightarrow NaH_2PO_4 + 2\ Na_2HPO_4 \qquad (II.2)$$

Ce produit dont le nom commercial est MEDPHOS se présente sous forme d'un liquide limpide de couleur jaune clair, de densité 1,1 g/cm^3 et de pH=12,7.

- **Acide isonicotinique (INA)**

Cette molécule possède deux acidités différentes (Figure II.4) et peut être présente sous forme de cation en dessous du pH=1,94, de zwittérion entre pH 1,94 et pH=4,88 et sous forme d'anion au-delà de pH=4,88.

Cette substance est utilisée dans notre travail à une concentration de 10 $^{-3}$ M.

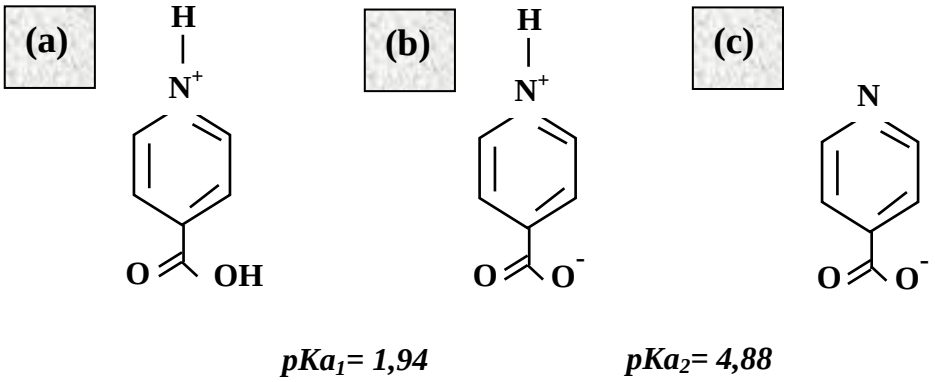


Figure II.4 : Représentation des différentes formes de l'INA, (a) : cationique, (b) : zwittérionique, (c) : anionique.

II.2 Techniques expérimentales

Les techniques électrochimiques ont permis d'appréhender l'étude selon deux points de vue. D'un point de vue phénoménologique d'abord, la caractérisation de l'adsorption est possible par voltamétrie cyclique. L'aspect plus quantitatif (courbes de polarisation, spectroscopie d'impédance,…) permet, quant à lui, d'accéder à des vitesses de réaction et à des valeurs de paramètres physiques décrivant l'état du système (capacité de double-couche par exemple).

Les méthodes électrochimiques peuvent être classées selon deux groupes distincts : les méthodes stationnaires et les méthodes non-stationnaires dites transitoires.

II.2.1 Techniques stationnaires

Les techniques stationnaires permettent d'étudier un système se trouvant dans un état quasiment d'équilibre thermodynamique ; elles prennent en compte tous les couples rédox dans la solution (Rossiter et coll. 1986).

II.2.1.1 Courbes de polarisation (Courbes intensité-potentiel)

La réalisation d'une courbe de polarisation consiste à balayer linéairement une gamme de potentiels et de mesurer l'intensité du courant. La courbe obtenue s'appelle un voltamogramme. Son analyse renseigne sur les processus qui se déroulent dans le milieu. L'évolution de la densité de courant renseigne sur les différents phénomènes rencontrés, de la réduction de l'oxygène à l'oxydation du métal par exemple, et donne, selon la vitesse de balayage, une idée qualitative des vitesses de ces phénomènes (Diard et coll. 1996). La variation de l'écoulement de l'électrolyte à l'interface peut modifier les réactions anodique et/ou cathodique. Ces réactions sont aussi influencées par la vitesse de balayage mais également par la concentration en espèces électroactives et la température.

Cette méthode permet de tirer des conclusions sur la réversibilité des réactions mises en œuvre et sur leur rapidité. Dans le cas de la déposition du carbonate de calcium, il est nécessaire de déterminer avec exactitude, par voltampérométrie, le potentiel adéquat de la réduction de l'oxygène dissous, élément moteur de la formation du $CaCO_3$ par voie électrochimique.

- **Critère de LEVICH**

L'étude des phénomènes de dépôt de carbonate de calcium, surtout ceux qui sont sous contrôle d'une cinétique de diffusion, est très sensible vis-à-vis de l'épaisseur de la couche diffusionnelle dépendant elle-même des conditions hydrodynamiques. Il convient dans ces cas là d'utiliser une électrode à disque tournant afin d'assurer une parfaite reproductibilité des conditions de transport de matière à la surface de l'électrode. Ces dispositifs assurent, en effet, un écoulement laminaire du fluide selon la vitesse de rotation avec une vitesse constante sur toute la surface du disque ; l'épaisseur de la couche de diffusion ne varie sensiblement pas, le transport de matière peut être supposé uniforme.

Pour un potentiel correspondant à un palier de diffusion (concentration nulle du réactant à l'interface), le courant limite de diffusion est proportionnel à la racine carrée de la vitesse de rotation de l'électrode et sa valeur est donnée par la loi de Levich (Bard et coll. 1983):

$$I = 0{,}62\, n\, F\, C_{\infty}\, D^{2/3}\, \nu^{-1/6}\, \Omega^{1/2} \qquad (II.3)$$

Où: n : le nombre d'électrons mis en jeu

F : la constante de Faraday

C_{∞} : la concentration au sein de la solution de l'espèce électroactive (mole. cm^{-3})

D : le coefficient de diffusion de l'espèce électroactive (cm^2. s^{-1})

ν : la viscosité cinématique de la solution ($cm^2.s^{-1}$)

Ω : la vitesse de rotation du disque tournant (rad. s^{-1}).

Le tracé des courbes $I= f(\Omega^{1/2})$ pour un potentiel donné, permet de confirmer l'existence éventuelle d'un phénomène de diffusion pouvant contrôler partiellement ou totalement la vitesse de la réaction.

II.2.1.2 Voltamétrie cyclique

Les mesures de voltamétrie cyclique reviennent à effectuer des balayages linéaires en potentiels autour d'une position donnée et d'observer les éventuelles apparitions et/ou disparition des phénomènes électrochimiques (oxydation et/ou réduction). Certains paramètres, tels que la vitesse de balayage, permettent de rendre compte de la réversibilité de certaines réactions.

II.2.1.3 Chronoampérométrie

Cette méthode électrochimique a été détaillée dans le chapitre I.

II.2.2 Techniques transitoires

II.2.2.1 Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

La spectroscopie d'impédance est l'une des méthodes les plus utilisées pour les caractérisations de surface sièges de réactions électrochimiques (Deslouis et coll. 1997, Gabrielli et coll. 1997, Barchiche et coll. 2003, Deslouis et coll. 1998, Deslouis et coll. 2000). Elle consiste à mesurer la réponse en courant d'une électrode soumise à une modulation sinusoïdale (Keddam 1968, Gabrielli 1973), de faible amplitude de potentiel. Une telle modulation est superposée à un potentiel anodique ou cathodique imposé. Une alternative consiste à moduler le courant et à mesurer la réponse en potentiel. Plus généralement, cette méthode est largement appliquée à l'étude de mécanismes réactionnels, à la caractérisation des couches superficielles ou de films passifs.

En effet, la spectroscopie d'impédance peut mettre en évidence les diverses étapes élémentaires sur la base de leur constante de temps. Le transfert de charge, c'est-à-dire la réaction qui se déroule à l'interface conduisant à la conduction ionique dans une solution à la conduction électronique dans une électrode est un processus rapide. Sa dépendance avec le potentiel est caractérisée par la résistance de transfert de charge (R_t). La rapidité de cette réaction est cependant présentée par la présence de la capacité de double couche (C_d). Le couple R_t-C_d apparait en général, en fréquences élevées. Les phénomènes lents tels que le processus de diffusion ou d'adsorption se manifestent dans le domaine de fréquences plus basses.

Son principe consiste à superposer au potentiel de l'électrode une modulation de potentiel sinusoïdale de faible amplitude et suivre la réponse en courant pour différentes fréquences de signal perturbateur (figure II.5).

A l'instant t, la valeur du potentiel de l'électrode est exprimée en fonction de sa composante stationnaire E_0 et d'un terme sinusoïdale :

$$E_t = E_0 + |\Delta E| \exp\ j\omega t$$

(II.4)

Où ωt représente la pulsation du signal (reliée à la fréquence par $\omega t = 2\pi f$) et ΔE son amplitude.

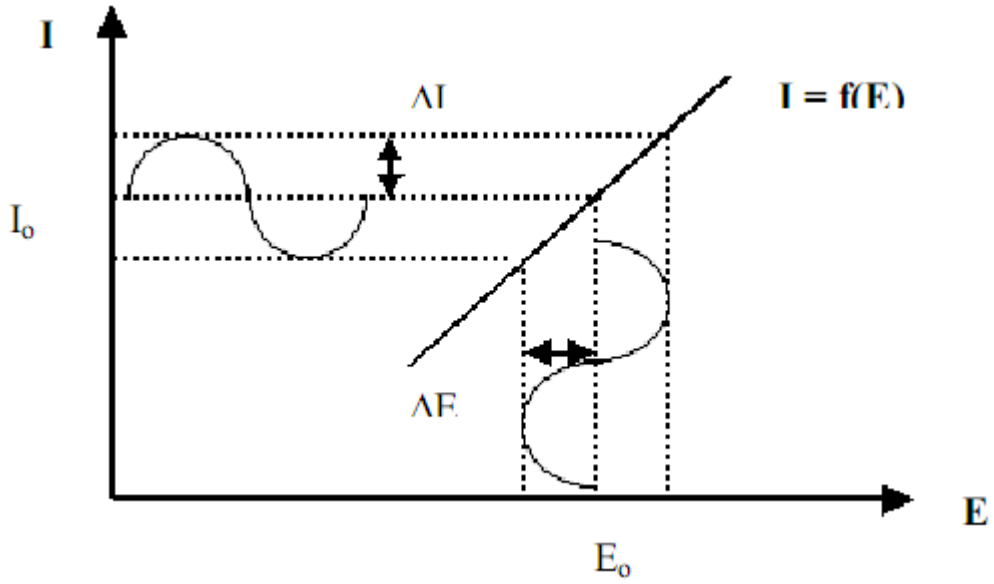


Figure II.5 : Schéma de principe d'impédance électrochimique

La perturbation sinusoïdale du potentiel induit un courant sinusoïdal, superposé au courant stationnaire et déphasé d'un angle ϕ. Sa valeur est donc donnée par :

$$T_t = I_0 + |\Delta I| \exp\ j(\omega t - \phi) \qquad (II.5)$$

Pour une fréquence donnée, l'impédance électrochimique est définie par le rapport : $Z(\omega) = \frac{E_t}{I_t}$ qui après réarrangement mathématique devient :

$$z(\omega) = \frac{|\Delta E|}{|\Delta I|}(\cos\phi + j\sin\phi) = |Z| \exp\ j\phi \qquad (II.6)$$

Dans le plan complexe l'impédance représente un vecteur, caractérisé par le module $|Z|$ et l'angle de déphasage ϕ. Elle peut aussi s'écrire comme une somme vectorielle d'une partie réelle et d'une partie imaginaire : $Z = Z_{re} + jZ_{im}$. *(II.7)*

La représentation graphique d'une impédance $Z = Z_{re} + jZ_{im}$ dans le plan complexe pour différentes fréquences est appelée diagramme de Nyquist. Dans ce cas la fréquence n'apparait qu'indirectement sur le diagramme.

Le diagramme de Bode par contre, consiste à porter le logarithme du module et le l'angle de déphasage de l'impédance en fonction du logarithme de la fréquence.

L'analyse en fréquence de l'impédance électrochimique permettra de différencier les divers phénomènes élémentaires en fonction de leur fréquence caractéristique (ou constante de temps). Les phénomènes électrochimiques rapides (transfert de charge) sont sollicités dans le domaine de hautes fréquences, tandis que les phénomènes lents (diffusion, adsorption) se manifestent à basses fréquences.

Dans certains cas, notamment lorsque les constantes de temps des étapes élémentaires sont mal découplées, il est utile de modéliser l'impédance d'un système électrochimique par celle d'un circuit électrique équivalent composé d'éléments passifs.

Les figures suivantes présentent un exemple de diagrammes d'impédance présentant des systèmes électrochimiques simples (Rahmouni 2005):

a) Transfert de charge

Seul le transfert de charge détermine la cinétique électrochimique. Dans ce cas, l'impédance représente un arc de cercle comme illustre la figure II.6. Toutefois, il convient d'ajouter les deux composantes dans ce cas de figure, la résistance d'électrolyte, Re qui se trouve entre l'électrode de travail et la sonde de potentiel (électrode de référence) et qui apparaît du fait de la conductivité finie de l'électrolyte. Le deuxième élément est la capacité de double couche, la charge d'espace à l'interface électrolyte (conduction ionique) et l'électrode (conduction électronique).

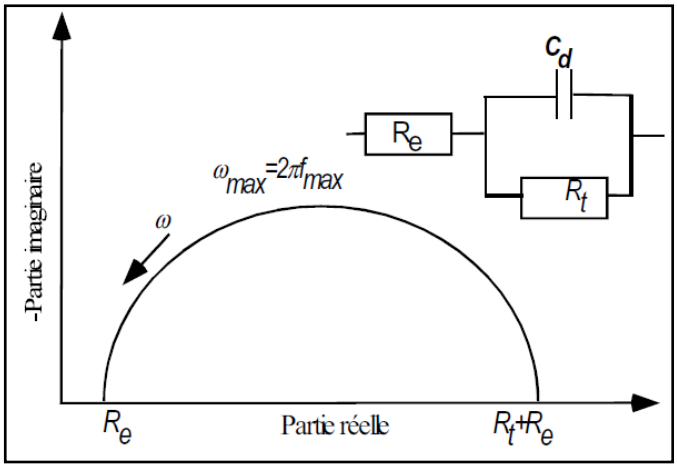


Figure II.6: Impédance électrochimique dans le plan complexe de Nyquist dans le cas d'une cinétique d'activation

En absence de toute autre réaction, la résistance de transfert s'identifie à la résistance de polarisation.

b) Diffusion dans une couche à épaisseur semi-infinie

Sur le palier de diffusion, par exemple, la limite à basses fréquences, la résistance de polarisation (Rp) est infinie. Dans le diagramme de Nyquist (Figure II.7), apparaît ce qu'on appelle l'impédance de Warburg Z_W. Elle est représentée dans par un processus de transfert de charge à l'interface comme précédemment, mais suivie d'une droite de la pente 1. Ce diagramme correspond à la diffusion dans une couche d'épaisseur semi-infinie.

$$Z_W = \sigma.(j.\omega)^{-0,5} \; avec \; \sigma = \frac{R.T}{\sqrt{2}.n^2.F^2.A^2}\left[\frac{1}{D_{ox}^{0,5}.C_{ox,\infty}} + \frac{1}{D_{red}^{0,5}.C_{red,\infty}}\right] \qquad (II.8)$$

D est le coefficient de diffusion ($cm^2.s^{-1}$), les indices ox et red indiquent respectivement une espèce oxydée et réduites, C∞ la concentration au sein de solution ($mol.cm^{-3}$).

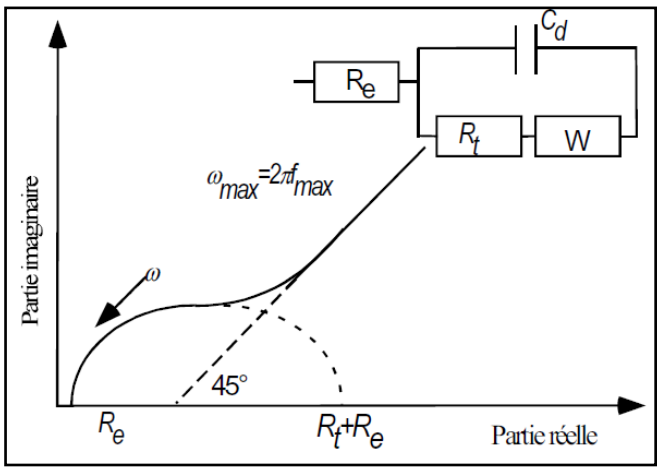


Figure II.7 : Diagramme d'impédance électrochimique dans le cas d'une cinétique de diffusion à couche infinie

c) Diffusion dans une couche d'épaisseur finie

Aux fréquences élevées, le processus est régi par le transfert de charge, ce qui conduit au diagramme similaire à la figure II.6. La limite à hautes fréquences, de ce demi-cercle permet de déterminer la résistance d'électrolyte Re. Aux moyennes et basses fréquences, apparaît l'impédance de Warburg. En effet, le profil de concentration dans un régime dynamique est amorti rapidement et l'impédance se comporte comme l'épaisseur de couche

de diffusion semi infinie. A basses fréquences, le diagramme s'incurve et s'approche de l'axe des réelles. Cette intersection donne accès à la résistance de polarisation Rp. Dans ce cas, l'interface métal/électrolyte peut être représentée par le circuit électrique équivalent représenté sur la figure II.8. La mesure d'impédance nous permet donc de déterminer la résistance d'électrolyte Re, la résistance de transfert de charge Rt, la résistance de polarisation Rp et la capacité de double couche Cd.

L'impédance de diffusion s'écrit alors de la façon suivante :

$$Z_D = 0{,}731 \frac{R_D}{1+j.\omega.\tau_D} \qquad (II.9)$$

τ_D est la constante de temps de diffusion

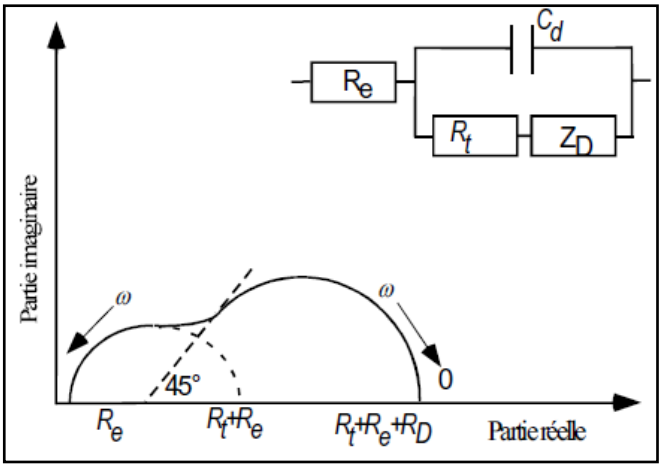


Figure II.8 : Diagramme d'impédance électrochimique dans le cas d'une cinétique de diffusion dans une couche à épaisseur finie

- **Capacité hautes fréquences**

Les mesures effectuées en haute fréquence permettent de déterminer la capacité hautes fréquences, notée C_{HF}, caractéristique de la surface active de l'électrode. Cette capacité est égale à la capacité de double couche, C_d, dans le cas d'une électrode entièrement active. Dans le cas d'une électrode recouverte par un film, elle correspond à la somme de la capacité de double couche, C_d, et de celle du film, C_f. Dans le cas du dépôt du carbonate de calcium, la capacité du film est considérée comme négligeable devant celle de la double couche.

Dans le domaine de hautes fréquences, la contribution du processus de diffusion est donc négligeable devant le transfert de charge. L'interface métal/solution peut alors être schématisée par le circuit équivalent suivant :

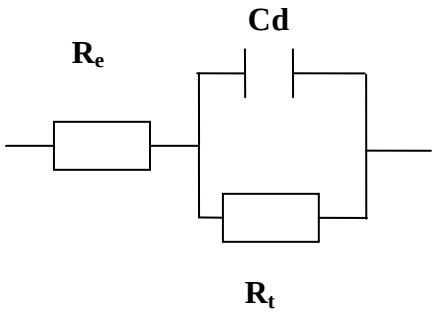


Figure II.9 : Circuit équivalent RC en parallèle

L'impédance d'un tel circuit est donnée par la formule :

$$Z = R_e + \frac{1}{j\omega C_d + 1/R_t} \qquad (II.10)$$

Cette expression peut s'écrire en séparant la partie imaginaire Zim(ω) de la partie réelle Zre(ω) :

$$Z = Zre(\omega) + j\ Zim(\omega) = R_e + \frac{R_t}{1+(\omega.C_d.R_t)^2} - j\ \frac{\omega.C_d.R^2{}_t}{1+(\omega.C_d.R_t)^2} \qquad (II.11)$$

A très hautes fréquences (>100 Hz), la partie imaginaire se simplifie, car si ω est très grand, 1 devient négligeable devant $(R_t.C_d.\omega)^2$, et s'écrit :

$$|Z_{im}(\omega)| = \frac{1}{C_d\ \omega} \qquad (II.12)$$

Pour déterminer la valeur de C_d à haute fréquence, il faut alors tracer (-1/ω)*Zim(ω) = f(1/ω) et la pente à l'origine donne $1/C_d$. Les valeurs de capacité ainsi calculées donnent une indication sur le taux de recouvrement de l'électrode par le dépôt.

- **Détermination de la capacité équivalente**

Les diagrammes d'impédance électrochimique montrent souvent une dispersion en fréquence (non idéalité) qui ne peut être ajustée à l'aide d'éléments simples comme les résistances (R), les capacités (C), les inductances (L) ou les impédances de diffusion (élément de Warburg ou W). Cette dispersion en fréquence est souvent décrite comme étant une variation de capacité et elle est exprimée en termes de CPE.

Pour mettre en équation ce phénomène, la littérature propose différentes définitions de l'impédance d'un CPE dont celle de Brug et coll. 1984:

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Q(j\omega)^{\alpha}} \quad \text{(II.13)}$$

où Q est exprimé en $\Omega.cm^{-2}.s^{\alpha}$ et α un nombre relié à l'angle de rotation de la droite purement capacitive dans le plan complexe de Nyquist.

Parfois, l'utilisation d'un CPE, s'avère nécessaire dans un circuit électrique équivalent. Ce CPE est caractérisé par deux paramètres : Q le coefficient, et α qui traduit l'intensité de la déviation par rapport à un système idéal. En traçant le logarithme de la partie imaginaire en fonction du logarithme de la fréquence, la valeur du paramètre α est extraite en mesurant la pente du diagramme dans le domaine de fréquence associée au comportement CPE. Si α est égal à 1, l'utilisation du CPE n'est pas nécessaire et il peut être remplacé par une capacité. Une autre façon de présenter les diagrammes d'impédance peut s'avérer intéressante : le tracé du logarithme de Q_{eff} en fonction du logarithme de la fréquence s'obtient de la manière suivante :

$$Q_{eff} = \sin(\frac{\alpha\pi}{2})\frac{-1}{Z''(2\pi f)^{\alpha}} \quad \text{(II.14)}$$

α représente l'intensité du comportement CPE, f la fréquence et Z'' la partie imaginaire du spectre. Bien entendu, la technique décrite plus haut peut être appliquée afin d'obtenir la valeur de α. L'asymptote à la courbe dans le domaine haute fréquence donne la valeur du coefficient CPE.

Quand 0 < α < 1, on parle de capacité équivalente qui peut être calculée selon Brug et coll. 1984 par la relation suivante :

$$C_{dc} = Q \times (Q*R)^{(1-\alpha)/\alpha} \quad \text{(II.15)}$$

Détermination de la charge de surface

Le but de l'utilisation de la spectroscopie d'impédance électrochimique est de déterminer la charge de surface du film d'or à l'interface électrode / solution. Les sites chargés à la surface d'un solide immergé dans une solution influence la distribution spatiale des espèces en solution au voisinage de la surface. Les forces électrostatiques dues à la charge de surface attirent les espèces de charge opposée et repoussent celles de même charge. Le potentiel électrostatique exercé par la charge de surface varie progressivement au sein d'une couche appelée « Double Couche Electrique DCE ». Plusieurs modèles ont été utilisés pour décrire la structure de la DCE. Le modèle le plus couramment utilisé est celui de GOUY-

CHAPMAN-STERN (Duclert 1990, Chevalier 1999). Il consiste à distinguer deux couches parallèles à la surface : la couche compacte (ou couche de Stern) et la couche diffuse (Figure II.10).

- Couche compacte (CC):

Selon la nature d'interaction ion-surface, les ions sont susceptibles de s'approcher plus au moins près de la surface. Si les interactions mises en jeu sont de nature purement électrostatique, les ions sont qualifiés d'ions indifférents (Hunter 1981). Ils conservent leur sphère d'hydratation et se positionnent dans un plan fictif parallèle à la surface, appelé Plan d'Helmholtz Externe (PHE). Ainsi, ce dernier correspond à la distance minimale d'approche du centre d'un ion solvaté attiré par la surface sous l'effet d'interaction électrostatique.

Dans le cas où les interactions ions / surface ne sont pas uniquement de nature électrostatique (échange électronique dans notre cas), les ions sont dits adsorbés spécifiquement (Hunter 1981). Ils s'adsorbent spontanément même si la surface du matériau n'est pas chargée. Un ion adsorbé spécifiquement est susceptible de s'approcher plus près de la surface qu'un ion indifférent en perdant une partie ou la totalité de sa sphère d'hydratation. Par conséquent, l'ion pénètre au-delà du PHE et se positionne dans le Plan d'Helmholtz Interne (PHI).

Par définition, la couche compacte est une couche adjacente à la surface limitée par le PHE. L'épaisseur de la couche compacte est estimée entre 0,5 et 1 nm.

- Couche diffuse (CD) :

Le PHE marque la frontière entre la couche compacte et la couche diffuse au sein de laquelle les contre ions (en excès par rapport à la solution de cœur) et les co-ions (déficitaires par rapport à la solution de cœur) se répartissent suivant un gradient de concentration jusqu'à atteindre les caractéristiques de la solution de cœur.

A partir de ce modèle, nous pouvons alors tracer la capacité de double couche en fonction du potentiel et de situer le potentiel imposé pour la cristallisation de la calcite sur la courbe obtenue par rapport au potentiel à charge nulle dans le but de connaitre la charge de la surface d'or.

Il est bien de signaler que le potentiel zéta est défini comme étant le potentiel électrostatique au niveau du plan de cisaillement hydrodynamique entre la couche compacte et la couche diffuse. Ce plan de cisaillement est pratiquement confondu avec le PHE. Le potentiel zéta ξ est donc considéré comme une bonne approximation du potentiel régnant au niveau de PHE (ψ_d) (Hunter 1996). Lorsque la phase solide et la phase liquide sont mises en mouvement tangentiel l'une par rapport à l'autre, la couche compacte de la double couche électrique reste solidaire de la surface du matériau. Dès lors, les couches compacte et diffuse glissent l'une par rapport à l'autre.

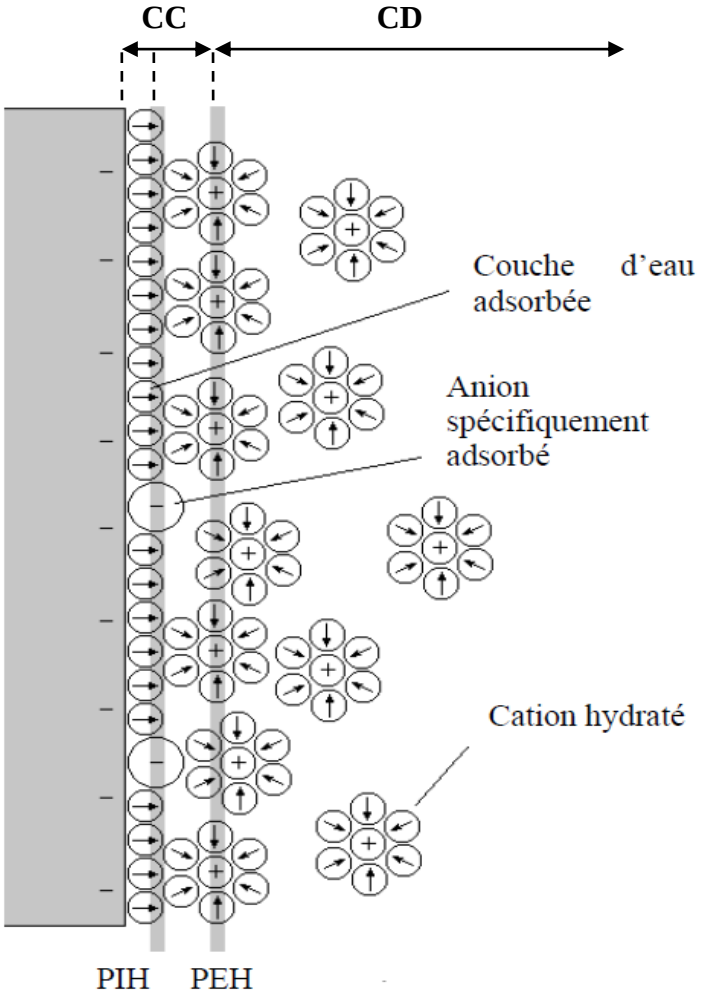


Figure II.10 : Distribution des espèces à l'interface solide-électrolyte selon le modèle de Gouy-Chapman-Stern

Le potentiel zéta peut s'annuler pour un certain pH que l'on appelle point isoélectrique (pie). Le pie correspond au pH pour lequel la charge nette de la surface est globalement nulle (Lyklema 1995). Pour un potentiel situé au dessous de cette valeur, le PHI est chargé

positivement. Au contraire, si le potentiel est situé au-delà de pie alors le PHI est chargé négativement.

Le montage utilisé pour déterminer la charge de surface du film d'or (111) repose sur l'utilisation d'une cellule électrochimique à trois électrodes comprenant une électrode de travail, une électrode de référence et une contre électrode. L'électrode de travail est évidemment le film d'or fraichement recuit sur laquelle s'effectue la mesure d'impédance. La contre électrode est un fil d'or quant à l'électrode de référence, c'est une électrode au sulfate saturée au lieu de l'électrode Ag/AgCl utilisée depuis de le début de notre étude pour cause d'instabilité de celle-ci dans la solution d'étude de carbonate $KHCO_3$ 10^{-2} M (Les potentiels seront donnés par rapport à l'électrode de référence au calomel saturé pour plus d'homogénéité des résultats). Pour cette raison, nous avons effectués cette analyse dans une cellule semi-fermée où ces trois électrodes sont très rapprochées pour minimiser la chute ohmique et tout ce système est relié à un potentiostat/galvanostat couplé à un analyseur de type autolab. Le tracé des diagrammes d'impédance électrochimique est effectué sur une plage de fréquences comprise entre 10 KHz et 10 mHz avec 10 points par décade, en utilisant une faible amplitude du signal sinusoïdal qui est de 15 mV.

II.3 Méthodes d'analyse de surface

II.3.1 Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une technique d'analyse de la matière qui permet d'obtenir des informations aussi bien chimique que structurales sur l'espèce étudiée. Elle permet de caractériser de manière généralement non destructrice la composition moléculaire et la structure d'un matériau à partir de l'étude des modes de vibration des molécules qui le composent. Elle a été découverte théoriquement par Smekal en 1923 et mise en évidence expérimentalement en 1928 par Raman (McMillan 1989). Un spectre Raman complet donne des informations sur la composition chimique et l'organisation cristalline du matériau (Stoynov 1990).

II.3.1.1 Principe

Le principe de la spectroscopie Raman consiste en l'envoi d'une onde électromagnétique monochromatique sur un échantillon puis en la détection et l'analyse de la lumière diffusée de longueur d'onde différente de l'onde incidente.

Ce phénomène peut être expliqué de façon quantique. Dans cette approche, chaque mouvement de vibration de la molécule correspond à une valeur particulière d'énergie moléculaire. Cette valeur correspond à la somme des énergies cinétiques et potentielles des particules composant la molécule. Lors d'un phénomène de diffusion, quand l'énergie des photons est très grande devant l'écart entre deux niveaux d'énergie de la molécule, l'interaction molécule/photon donne alors lieu à des transitions de la molécule vers un état énergétique instable. Le système revient donc à l'équilibre après cette excitation.
Deux cas sont possibles lors de ce retour à l'équilibre :

- Le niveau final est le même que le niveau initial, les photons diffusés et incidents ont la même énergie, ce qui correspond à la diffusion de Rayleigh.

- Le niveau final est différent du niveau initial, les photons diffusés et incidents ont des énergies différentes, ce qui correspond alors à une diffusion Raman. Si le niveau vibrationnel final est plus élevé, la molécule gagne de l'énergie et le photon diffusé aura une fréquence inférieure à celle du photon excitateur. On parle de diffusion Raman Stokes. Dans le cas inverse où la molécule perd de l'énergie, le photon diffusé aura une fréquence supérieure à celle du photon excitateur. On parlera alors de diffusion Raman anti-stokes.

Les raies Stokes sont plus puissantes et sont généralement les plus utilisées en pratique pour l'étude de l'effet Raman.

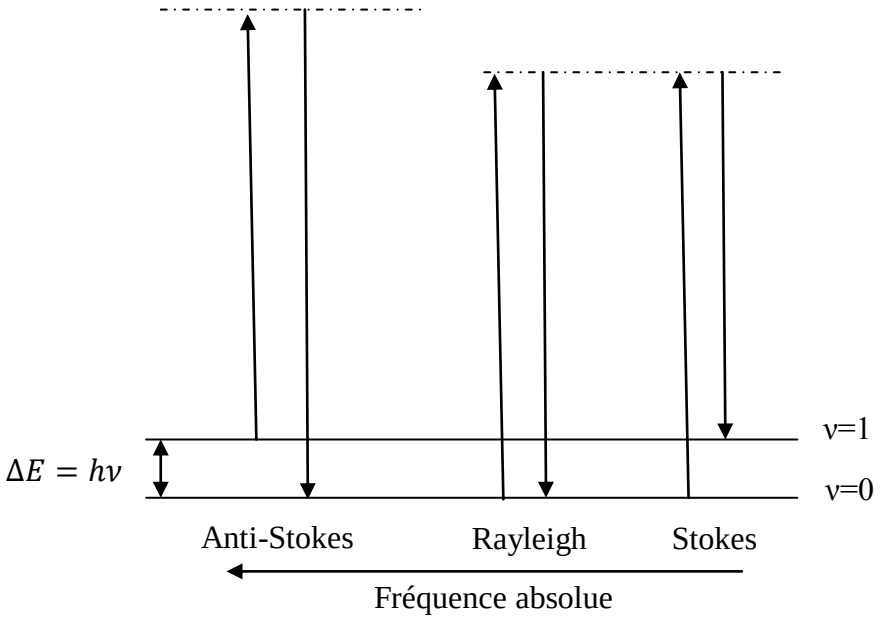


Figure II.11 : Représentation schématique de la diffusion des photons

Par des mécanismes optiques, cette lumière qui sort du cristal peut être facilement séparée en ses différentes longueurs d'onde et présentée sous forme d'un spectre où chaque bande ou pic correspond à une vibration moléculaire particulière. Ces pics ne correspondent pas à un seul atome, mais à une partie de la structure composée de deux ou plusieurs atomes. Cette émission Stockes est indépendante de la longueur d'onde de la lumière incidente et au lieu de la longueur d'onde on parle de la différence entre longueur de la raie excitatrice et celle de la raie Raman qu'on étudie. Cette différence est traduite conventionnellement en nombre d'onde.

II.3.1.2 Appareillage

Le spectromètre utilisé pour l'obtention des spectres Raman est un LABRAM de la société Jobin-Yvon Horiba équipé d'un microscope OLYMPUS BX 40 du Laboratoire Interfaces et Systèmes Electrochimiques LISE, de Paris VI - France. Les spectres obtenus sont enregistrés et traités avec le logiciel d'acquisition *LabSpec* avec une résolution de 2 cm^{-1} environ. La source excitatrice est un faisceau laser hélium/néon de longueur d'onde 632,8 nm de puissance 10 mW. Son utilisation est couplée avec celle d'un microscope optique confocal de manière à réaliser des analyses « micro-Raman ».

Le système d'analyse dispersive et de détection est composé des éléments suivants :

- Un spectromètre à simple étage assurant la collecte du signal, de distance focale 300 mm.
- Un réseau de diffraction 600 tr/mm ou 1800 tr/mm.
- Un détecteur « Charge Coupled Device » (CCD), refroidi par effet Peltier à l'air.

II.3.2 Microscopie électronique à balayage (MEB)

Afin d'observer la surface de nos dépôts, la microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique très utile. En effet, cette technique d'imagerie n'est pas destructrice et permet d'atteindre des résolutions spatiales de l'ordre de 40 Å. Le principe de ce type de microscopie fut d'abord étudié par Max Knoll et Manfred Von Ardenne dans les années 1930 et fut mis au point par Charles Oatley dans les années 1960 à l'université de Cambridge.

Le principe est basé sur l'interaction rayonnement-matière (inélastique) entre les électrons primaires du faisceau incident, jusqu'à plusieurs dizaines de kilo électronvolt (*keV*), et les atomes de la matière de l'échantillon. Le choc ionise les atomes en éjectant un ou

plusieurs électrons. Les électrons secondaires de faible énergie (environ 50 *eV*) sont récoltés par un détecteur (photomultiplicateur par scintillation) et renseigneront sur la topographie de la surface de l'échantillon. Les électrons secondaires ne renseignent pas sur les éléments présents, c'est pourquoi le dispositif est couplé à une technique de spectroscopie de rayons X par dispersion d'énergie (*X-Ray Energy Dispersive Spectroscopy* EDS). L'ionisation des atomes va aussi, lors de leur désexcitation, engendrer l'émission de rayons X. En analysant le spectre de rayons X, on peut avoir une analyse élémentaire, c'est-à-dire savoir quels types d'atomes sont présents à la surface (quelques *nm*) de l'échantillon. Deux types de microscopes ont été utilisés dans ce travail : un microscope électronique à balayage de marque Lecia modèle Stereoscan 440 piloté par le logiciel LEO et un MEB FEG (Field Emission Gun) plus performant de marque *Zeiss Ultra* 55 (Figure II.12).

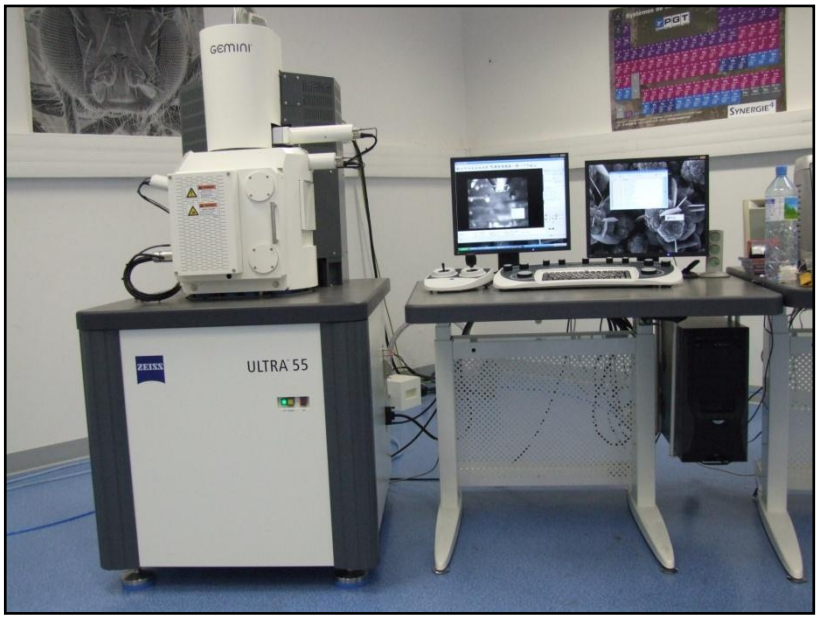


Figure II.12 : Photo du MEB-FEG couplé à l'EDS

Dans le cas de nos échantillons, le dépôt, par sa nature isolante, va emmagasiner les électrons incidents sans pouvoir les évacuer, ce qui aura pour effet de faire apparaitre des phénomènes de charges à la surface auxquels on pourra remédiés de différentes manières:

- en diminuant l'énergie des électrons incidents (environ 3 à 4 *keV*),
- en déposant une mince couche de carbone ou d'or (métallisation),
- en utilisant des supports avec des adhésifs en carbone et/ou en travaillant vite.

II.3.3 Diffraction des électrons rétrodiffusés (EBSD)

L'analyse EBSD (Electron Back Scattering Diffraction) permet une caractérisation cristallographique complète, à partir de l'exploitation des diagrammes de diffraction des électrons rétrodiffusés. Classiquement, c'est dans un microscope électronique à balayage (MEB) que cette technique est mise en œuvre. Comparativement à la méthode conventionnelle de l'analyse cristallographique globale par diffraction des rayons X, la technique EBSD permet l'étude des aspects suivants [Randles 2007, To et coll. 2003, Chen et coll. 2003, Ma et coll. 2009, Pesci et coll. 2007] :

- ✓ caractérisation des textures
- ✓ distribution des tailles de grains
- ✓ relations d'orientation entre grains adjacents
- ✓ profils de désorientations
- ✓ identification des macles
- ✓ identification de phase, …etc.

La technique EBSD est une technique locale, mais elle apporte également des informations à une échelle globale : cartographie d'orientations des grains ou image de texture. C'est une technique relativement récente qui a été développée grâce aux progrès fait en matière d'imagerie électronique ainsi qu'en analyse d'images.

Couplée à un microscope électronique à balayage, elle permet d'obtenir des informations de nature cristallographique sur des matériaux monocristallins ou polycristallins.

II.3.3.1 Principe

Le mode d'imagerie en diffraction d'électrons rétrodiffusés (plus connu sous le nom de EBSD pour *Electron BackScatter Diffraction* en anglais) utilise la propriété ondulatoire des électrons et leur capacité à diffracter sur un réseau cristallographique. Couplé à un capteur CCD, le détecteur EBSD est composé d'un écran phosphorescent qui se trouve directement dans la chambre d'analyse du microscope. L'échantillon est incliné en direction du détecteur et l'angle par rapport au faisceau d'électrons primaires est de l'ordre de 70 °. Lorsque les électrons viennent frapper la surface de l'échantillon, ils la pénètrent sur une certaine profondeur et sont diffractés par les plans cristallographiques selon un angle θ dont la valeur est donnée par la loi de Bragg :

$$2\, d_{hkl} \sin\theta = n.\lambda \qquad \text{(II.16)}$$

Où d_{hkl} représente la distance interréticulaire, λ la longueur d'onde et le nombre entier *n* l'ordre de diffraction.

La diffraction se fait sur 360 ° et chaque plan diffractant crée un « cône de diffraction » dont le sommet se situe au point d'impact du faisceau d'électrons primaires. Il existe donc autant de cônes de diffraction que de plans diffractants. L'espacement entre ces différents cônes est, par l'intermédiaire de la loi de Bragg, relié à la distance entre les plans cristallins.

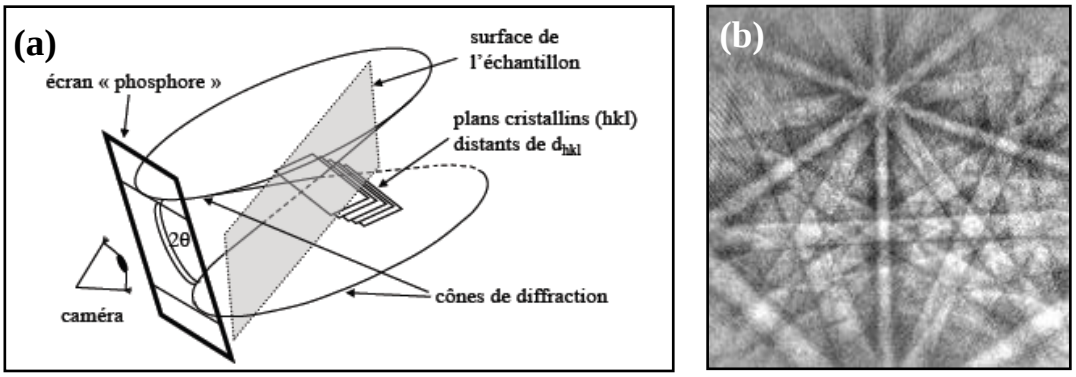


Figure II.13 : (a) Formation d'un cliché d'EBSD ; (b) exemple de cliché Kikuchi

L'inclinaison de l'échantillon et la position de l'écran phosphorescent sont telles que ces cônes viennent frapper l'écran. Les électrons font scintiller l'écran phosphorescent et peuvent être détectés par la caméra CCD. Sur l'écran, ces portions de cônes tronqués apparaissent sous la forme de lignes. Le cliché de diffraction que l'on obtient est une superposition de bandes sombres alternées avec des bandes de plus forte intensité que l'on appelle *lignes de Kikuchi* (Figure II.13). Ces lignes, leurs divers points d'intersection et leurs espacements, peuvent être, en connaissant la distance de l'écran à l'échantillon, convertis en angles et l'on peut ainsi déterminer les paramètres de maille.

II.3.3.2 Appareillage

Le système EBSD utilisé au laboratoire Interfaces et Systèmes Electrochimiques LISE (Paris VI – France) est de marque EBSD TSL Hikari. Le traitement des données est effectué à l'aide du logiciel OIM XM4. Le tout est implanté dans un MEB-FEG Zeiss Ultra 55. La tension d'accélération est de 20 keV et l'intensité est de 10^{-10} A. La distance de travail est comprise entre 20 et 25 mm, et l'échantillon est incliné à 70° comme l'indique la Figure II.12.

L'angle de 70° permet à l'axe de zone de ce matériau d'intersecter l'écran luminescent en PC ("Pattern Center"). Ce point PC correspond à la projection du point étudié sur l'écran luminescent, autrement appelé intersection de «l'axe optique» avec l'écran luminescent. Cet angle de 70° permet également d'obtenir une intensité de signal très importante.

II.3.4 Diffraction des rayons X (DRX)

L'utilisation des méthodes de rayons X est un outil très performant et universel pour déterminer la structure des cristaux. Pratiquement tous les domaines de la physique du solide ont recours à l'une ou l'autres des méthodes de caractérisation par rayons X.
Les rayons X sont indissociables de quelques grands noms de la physique tels Röntgen le découvreur de ce rayonnement électromagnétique en 1895, Bragg, Laue, Debye, Scherrer, Miller et tant d'autres noms qui évoquent, une loi physique découverte ou une méthode expérimentale.

II.3.4.1 Principe

La technique de diffraction par les rayons X permet de déterminer l'arrangement des atomes constitutifs d'une structure. Cette méthode permet d'obtenir des informations à des échelles de l'Angström. Lorsque la longueur d'onde λ d'un rayonnement incident est du même ordre de grandeur que les distances inter réticulaires (d) d'un cristal ou d'une poudre, il y a interaction rayonnement -matière suivant la relation de Bragg (Equation II.16).

II.3.4.2 Appareillage

Les analyses de diffraction des rayons X ont été réalisés sur un diffractomètre de marque Panalytical Thetha/Thetha MPD, en utilisant le système Cu-K α fournissant un rayonnement de longueur d'onde λ = 0,154 nm dans la géométrie de Bragg-Brentano. Toutes les analyses ont été effectuées au Laboratoire des Technologies des Matériaux et de Génie des Procédés de l'université de Béjaia.

II.4 Préparation des substrats

II.4.1 Cuivre polycristallin

Ce substrat est un disque de cuivre déjà prêt. Néanmoins, un prétraitement de surface est nécessaire. Le polissage du métal est une étape très importante qui peut être responsable

de l'irreproductibilité entre plusieurs mesures. Le choix de la méthode de polissage est déterminé par la dureté du métal à polir.

- **Polissage mécanique :**

Nous avons effectué un polissage mécanique pour l'électrode en cuivre au papier émeri à grosseur décroissante allant jusqu'à 2400. Le traitement de surface est effectué à l'aide d'une polisseuse de type METASERV 2000.

- **Prétraitement cathodique :**

Le prétraitement cathodique est utilisé dans le but de débarrasser la surface de l'électrode de travail de toutes impuretés (oxydes) et d'accélérer l'entartrage (Chausson et coll. 2003), et cela en imposant un potentiel très cathodique de -2.5 V/ECS pendant 10 minutes dans l'électrolyte à étudier. Ce potentiel de dégagement d'hydrogène permettra par le biais des bulles dégagées le nettoyage de la surface de l'électrode.

II.4.2 Or (111) sur mica

L'or est évaporé thermiquement sur du mica fraichement clivé. Le choix du mica est dicté par le fait que cette substance minérale isolante est très employée comme substrat pour l'étude de phénomènes de surfaces. Ce succès s'explique par le fait qu'un simple clivage à l'air permet d'obtenir une surface relativement plane sur des distances macroscopiques. Il est ainsi devenu récemment un substrat d'importance pour les études menées par microscopie à force atomique (AFM) et à effet Tunnel (STM). Sa surface est lisse à l'échelle atomique, son énergie de surface est grande et il possède une haute symétrie hexagonale de couches parallèles aux plans (001). Par conséquent, il convient idéalement comme support pour notre étude favorisant une bonne orientation des métaux or et argent (Dorel 2000, Stephens et coll. 2010).

Des précautions sont, cependant, à prendre lors du clivage. Il est essentiel de ne pas utilisés les wafers qui possèdent beaucoup de zones de clivage. Cette étape conditionne la préparation d'échantillons d'or de bonne qualité.

Les wafers ainsi clivés sont disposés sur un porte échantillon lequel est introduit dans l'enceinte à vide. L'évaporation se fait sous vide de $1 - 5\ 10^{-5}$ torr. Avant de procéder au dépôt d'or sur le mica, ce dernier doit être préchauffé à 440 °C. Les conditions de dépôt sont :

- Une vitesse de dépôt de 1 Å /s
- Une température de substrat de 440 °C

L'épaisseur finale du film d'or est de 800 Angstrom.

Avant la mise en cellule de l'échantillon, qui constitue l'électrode de travail dans notre étude, le film doit être recuit à la flamme pour obtenir des surfaces hydrophiles.

- **Structure et morphologie des films d'or**

La croissance et la structure de films extrêmement fins sur des substrats monocristallins ont suscité un intérêt scientifique très considérable. Le système hétéroépitaxique or/mica a été largement étudié car il constitue de grandes terrasses pour la croissance contrôlée de cristaux (Sobotik et coll. 1999). De plus, pour comprendre les mécanismes fondamentaux à l'origine des processus électrochimiques se déroulant à une interface métal-solution électrolytique, il est indispensable de définir au préalable la structure de la surface métallique à l'échelle nanométrique. L'étude des surfaces monocristallines d'or occupe une place prépondérante. L'or est incontestablement le plus intéressant des métaux nobles car il peut rester idéalement polarisé dans un grand domaine de potentiel au contact de certaines solutions électrolytiques aqueuses. Cette caractéristique permet d'étudier d'une manière plus détaillée l'influence de la structure atomique superficielle sur les propriétés électrochimiques de l'interface or monocristallin/solution électrolytique.

En vertu de toutes ces qualités, ce substrat est très adéquat pour l'étude de monocouches organiques auto-assemblées et d'adsorbats organiques (Buchholtz et coll. 1991) et l'étude d'hétéroepitaxie d'un métal sur un autre (Chamblis et coll. 1991). Par ailleurs, depuis une vingtaine d'années, l'emploi de la diffraction d'électrons lents (LEED), de la microscopie à effet tunnel (STM) et de la diffraction des rayons X sous incidence rasante (GIXD), sous vide ou en solution électrolytique, ont permis des progrès considérables dans le domaine de la croissance des surfaces et des interfaces or monocristallin / solution électrolytique.

La figure II.14 présente une image prise par microscope électronique à balayage SEM FEG d'un film d'or sur mica de 80 nm d'épaisseur. La croissance du film d'or sur le wafer du mica peut être décrite par les étapes suivantes :

1. Nucléation ;

2. Croissance des nucléus et formation d'îlots ;
3. Croissance et coalescence des îlots ;
4. Croissance de structures discontinues avec maintien de chaines ou vides non remplis ;
5. Remplissage des vides et formation d'un film continu.

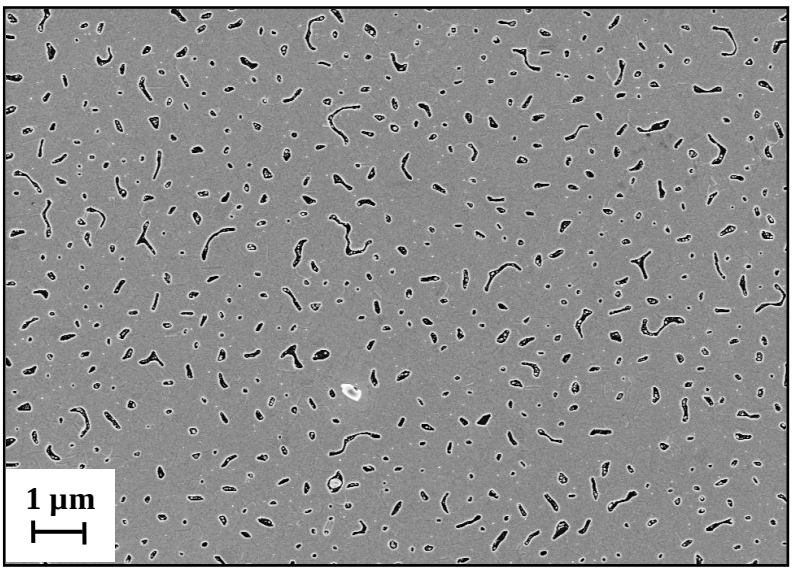


Figure II.14 : Image d'un film d'or sur mica de 80 nm obtenue par microscopie électronique à balayage SEM FEG

Le film d'or formé sur le mica est quasi continu de grains monocristallins orientés (111). L'orientation de ces films sera discutée par analyse de diffraction des électrons rétrodiffusés (EBSD) ultérieurement dans le paragraphe II.4.5 et dans le chapitre III.2.

II.4.3 Argent (111) sur mica

Un intérêt très considérable, autant scientifique que technologique, a été porté ces dernières années à la croissance de structure fines de films épitaxiés. L'arrivée des techniques de diffraction d'électrons et de microscopie, ces vingt dernières années, ont permis d'avoir une meilleure compréhension du processus de croissance de tels films (Baski et coll. 1994).

L'argent, comme l'or, est un métal relativement inerte et constitue un bon support pour toute croissance épitaxiale de cristaux. Le meilleur moyen d'obtenir des terrasses hautement ordonnées d'argent (111) semble être jusqu'à maintenant l'évaporation thermique sous-vide du métal sur différents matériaux tels que NaCl (100) et le mica muscovite.

La morphologie des films d'argent dépend essentiellement de la température du substrat, de l'épaisseur du film, la vitesse de dépôt et le traitement effectué après que ce

dernier soit totalement déposé (Baski et coll. 1994, Dumont et coll. 2004, Levlin et coll. 2001, Reichelt et coll. 1971, Grunwaldt et coll. 1996).

La procédure de dépôt thermique d'argent sur mica est la même que celle pour l'or. Seules certaines différences liées aux conditions opératoires sont à signaler (Stevenson et coll. 1996) :

- Le mica doit être préchauffé pendant 2h à 350°C ;
- La vitesse de dépôt est de 2 Å/s ;
- L'épaisseur de dépôt est d'environ 1200 Å ;
- Le film d'argent formé est maintenu dans l'enceinte à 300°C pendant 1h. Cette étape permet le recuit de l'échantillon *in-situ* et exige sa mise en cellule immédiatement après sa sortie de l'évaporateur.

II.4.4 Argent déposé électrochimiquement sur l'or

Nous avons cherché dans un premier temps à optimiser les conditions opératoires favorables à la formation d'un film d'argent uniformément réparti sur la surface de l'or et de structure bien orientée. Pour cette raison, une série d'expériences ont été menés en faisant varier :

- ✓ La concentration en sulfate d'argent (5, 10 et 15 mM) ;
- ✓ La concentration en acide sulfurique (0,05 ; 0,1 et 0,5 M) ;
- ✓ La vitesse de balayage (5, 10 et 50 mV/s) ;
- ✓ Le nombre de monocouches déposées (50, 75 et 100 monocouches).

Les voltammogrammes enregistrés pour la déposition de l'argent sur l'or pour les différents paramètres présentent tous la même allure. Nous donnons l'exemple d'une courbe CV (Figure II.15) enregistrée en milieu Ag_2SO_4 10 mM + H_2SO_4 0,05 M à une vitesse de balayage de 50 mV/s. La gamme de potentiels balayée (0,6 à 0 V/ Ag/Ag^+) est choisit de telle manière à garder la surface de l'or parfaitement polarisable en évitant son oxydation qui se produit à 0,7 V/ Ag/Ag^+ (Chen et coll. 1992).

Le voltammogramme présente trois principaux pics de courant du processus de déposition à 0,53 (P_{C1}), 0,1 (P_{C2}) et 0,01 V (P_{C3}) pris par rapport à l'électrode de référence Ag / Ag^+, ce qui est en accord avec plusieurs travaux effectués dans le même milieu de synthèse

(Hachiya et coll. 1992, Ogaki et coll. 1995, Whelan et coll. 1999, Chabala et coll. 1996, Chabala et coll. 1996, Lee et coll. 1999, Ndieyira et coll. 2001).

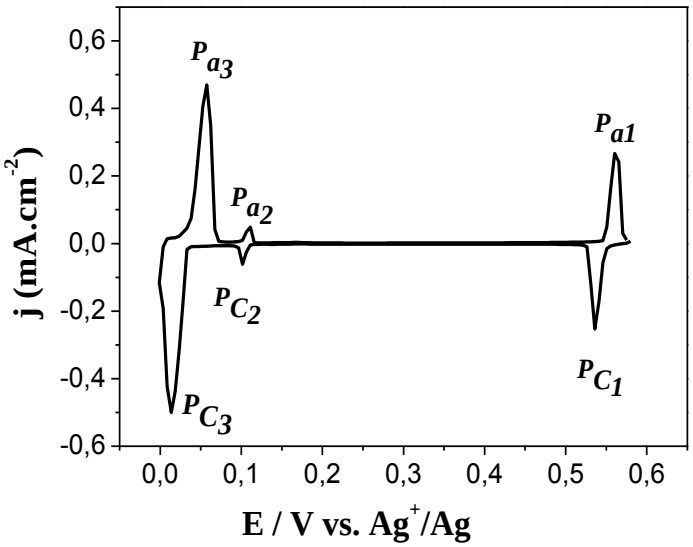


Figure II.15 : CV obtenu pour l'argent déposé électrochimiquement sur l'or dans 10 mM Ag_2SO_4 + 0,05 M H_2SO_4, v= 50 mV/s

L'électrodéposition de l'argent sur l'or n'a été que brièvement décrite et les résultats trouvés sont largement controversés. Uchida et coll. (1995) ont présenté une étude quantitative de l'UPD d'argent (UnderPotentiel Deposition) sur l'or (111) dans l'acide sulfurique en utilisant la microbalance électrochimique à cristal de quartz (ECQM) qui révèle clairement que l'adsorption de l'argent se produit en trois étapes :

- ✓ Etape 1 : Recouvrement de la surface par $^1/_3$ de la monocouche
- ✓ Etape 2 : La diminution du potentiel jusqu'à 0,1 V/(Ag/Ag^+) conduit à une augmentation du taux de recouvrement de la surface pour avoir $^2/_3$ en monocouche d'argent.
- ✓ Etape 3 : La diminution du potentiel jusqu'à un potentiel légèrement positif que celui de la précipitation en volume de l'argent provoque l'adsorption du dernier tiers ($^3/_3$) de la monocouche, ce qui conduit à la formation d'une entière monocouche d'argent.

Ces auteurs parlent aussi d'effet de coadsorption d'anions. En effet, ils admettent que lors de la première étape du processus de déposition d'argent, la formation de $^1/_3$ de la monocouche est accompagnée par une désorption d'anions quittant le template pour laisser place à

l'adsorption d'argent lors de la deuxième phase d'électrodéposition impliquant ainsi un site commutatif d'adsorption d'anions au dessus du film d'argent en plein croissance.

L'évolution de la monocouche en fonction du potentiel est aussi largement controversée. Les résultats d'analyses effectuées par Hachiya et coll. 1992, utilisant la microscopie à balayage Tunnel (STM), révèlent la formation d'une structure ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) R30° dans la gamme de potentiel allant de 0,5 à 0,2 V/(Ag/Ag^+), tandis que lors de la troisième étape du processus, c'est-à-dire, à 0,04 V/ Ag/Ag^+ correspondant à la formation d'une monocouche, une couche d'Ag (1 × 1) est observée indiquant que la monocouche d'argent croit pseudomorphiquement. En contradiction, Chen et coll. 1992 ont utilisés l'AFM et ont observé une structure (3 × 3) au potentiel 0,507 V (ce qui correspond au recouvrement de $^1/_3$ de monocouche selon les données ECQM d'Uchida et coll. 1995) (Chen et coll. 1992, Chen et Gewirth 1992). Cependant, une monocouche épitaxiée est observée aux faibles valeurs de potentiels d'après les observations STM d'Ogaki et coll. 1995. Mrozek et coll. 1995 ont utilisés une combinaison d'AFM et de LEED et ont noté une formation de matrices ouvertes d'argent qui engendre une série de transitions structurales résultant des structures denses lorsque le potentiel devient fortement négatif conduisant éventuellement à de monocouche d'argent compacte (Mrozek et coll. 1995). D'après ces mêmes auteurs, les analyses AES et CEELS confirme bien qu'une quantité significative d'anions est incorporée dans la matrice d'argent.

Conjointement, d'autres études (Esplandiu et coll. 1999, Rooryck et coll. 2000) ont démontré que le processus de dépôt électrochimique d'argent sur l'or s'effectue, certes, en trois étapes mais ils les attribuent à :

- ✓ Etape 1 : Adsorption de structure bien ordonnée ($\sqrt{3} \times \sqrt{7}$) R 19,1° de sulfate. A ce niveau, la croissance de la monocouche d'argent commence sur les défauts de surface.
- ✓ Etape 2 : Augmentation d'une structure hexagonale ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) R30° et d'une couche (3 × 3). Ces structures sont attribuées à la monocouche d'argent d'après les travaux des mêmes auteurs.
- ✓ Etape 3 : Formation d'une seconde monocouche d'argent (1 × 1).

Cette panoplie de travaux très controversés ne concerne pas seulement l'étude du dépôt électrochimique d'argent sur l'or en milieu d'acide sulfurique ; il existe aussi plusieurs

investigations portant sur la même technique d'électrodéposition mais en milieu perchlorate $HClO_4$ (Xing et coll. 1994, Wang et coll. 2003, Trevor et coll. 1989).

En résumé, il est largement prouvé que le dépôt électrochimique d'argent sur l'or (111) s'effectue en trois étapes mais l'exacte attribution reste jusqu'à maintenant non élucidée. Afin de situer notre travail parmi les différentes interprétations des auteurs, nous avons estimé la charge cumulée au dessus du pic situé à 0,01 V/(Ag/Ag^+) qui est de 220 µC. cm^{-2}. Sachant que le nombre d'atomes sur une surface idéale d'or (111)-(1 × 1) est de 1,39 10^{15} /cm^2 correspondant à 222 µC. cm^{-2}, ce qui suppose qu'un rapport 1 : 1 d'atomes d'argent / or sur la première monocouche existe en appliquant le transfert d'un électron par atome d'argent. Si on additionne les charges du premier, deuxième et troisième pic, cela excèdera et dépassera la charge nécessaire à la formation d'une monocouche d'argent, ce qui laisse supposer la déposition d'une deuxième monocouche d'argent au potentiel 0,01 V/(Ag/Ag^+).

Un autre point est observé sur le voltammogramme de la figure II.15. Les pics d'adsorption (P_{C1}, P_{C2}, P_{C3}) et de désorption (P_{a1}, P_{a2}, P_{a3}) sont quasiment symétriques, ce qui rend compte de la réversibilité du phénomène de déposition de l'argent sur l'or à la vitesse de balayage choisit et de la non formation de mélange Ag-Au dans la gamme de potentiels balayée. D'ailleurs, l'intensité des pics de courant est proportionnelle à la vitesse de balayage tel qu'il est montré sur la figure II.16.

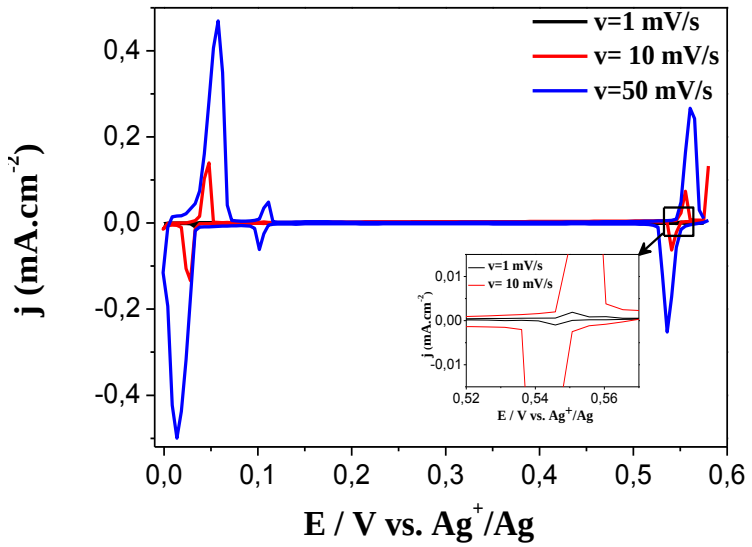


Figure II.16 : CV obtenu pour l'argent déposé électrochimiquement sur l'or dans 10 mM Ag_2SO_4 + 0,05 M H_2SO_4 à différentes vitesses de balayage

Revenons maintenant aux conditions opératoires conduisant à la formation d'un film homogène d'argent. Nous avons imposé un potentiel légèrement inférieur à celui du P_{C3} en essayant d'éviter la formation d'Ag massif. La concentration en sulfate d'argent, en acide sulfurique, la vitesse de balayage et le nombre de monocouches sont variés. Le dernier paramètre « épaisseur du film » (rapporté en nombre de monocouches) a été calculé selon la loi de Faraday :

$$e = \frac{Q * M}{z * F * s * \rho} \qquad \text{(II.17)}$$

où :

e : Epaisseur du film d'argent (cm)

Q: Charge électrique passée à travers le film (C. cm^{-2})

M : Masse molaire du l'argent (g. mol^{-1})

n: Nombre d'ions échangés

F : Constante de Faraday (F= 96500 C. mol^{-1})

s: Surface active (cm^2)

ρ: Densité de l'argent (g. cm^{-3})

Les photos prises par microscope à balayage (MEB) (Rapporté en Annexe 1) laissent apparaitre des îlots d'argent formés d'une manière non homogène sur la surface de l'or. Il reste maintenant à élucider les raisons pour lesquelles la formation d'un film uniforme d'argent ne peut pas se produire sur l'or (111).

Dans le domaine de la déposition électrochimique, cette technique a attiré beaucoup d'attention et l'étude de la structure des adsorbats impliquant aussi bien le métal et les anions et leur dépendance au potentiel et à la composition de l'électrolyte a été largement étudié (Ogaki et coll. 1995, Chen et coll. 1992, Mrozek et coll. 1995, Garcia et coll. 1998). Dans le cas de la déposition en sous-potentiel, la formation d'un film d'argent homogène à des taux de recouvrement variables supérieurs à deux monocouches et dépendant du potentiel de l'électrode a été rapporté (Esplandius et coll. 1999, Kondo et coll. 2002, Kondo et coll. 2009). La majorité des études ont toujours été fixés à l'étude des deux premières monocouches formées ; par conséquent, l'aspect et la texture de film d'argent excédant 10 monocouches demeure jusqu'à maintenant mal connu. Par ailleurs, Takakusagi et coll. (2008 et 2009) proposent une réponse assez plausible et très satisfaisante, répondant à nos interrogations. Ces auteurs suggèrent que le dépôt d'argent sur la surface d'or (111)-(1 × 1) subit trois conversions :

a. Formation d'une monocouche d'argent sur l'or (111)-(1 × 1) aux environ de 0,3 V/ Ag/Ag^+.
b. Au balayage cathodique de l'or en milieu Ag_2SO_4 + H_2SO_4, la monocouche d'argent se transforme en îlots d'argent biatomiques au regard de la taille et de la hauteur des îlots.
c. Transformation des îlots d'argent biatomiques en un agrégat, probablement induit par le développement de la structure $23 \times \sqrt{3}$ reconstruite de l'or.

Une autre hypothèse pourrait être envisagée pour expliquer la non formation d'un film homogène d'argent sur l'or et cela concerne le potentiel imposé pour la déposition d'argent. En effet, l'écart entre le potentiel de déposition de la deuxième monocouche et celui de la déposition en volume de l'argent est très faible (≈ 30mV) et celui que nous imposons pour la formation du film se situe entre les deux. Par conséquent, si le potentiel se rapproche trop de celui de la précipitation en volume de l'argent alors cela provoquerait la formation d'une surface rugueuse de l'or (Ogaki et coll. 1995). Malheureusement, cette hypothèse est écartée au regard des photos MEB de la figure II.17 où une surface lisse est nettement observée.

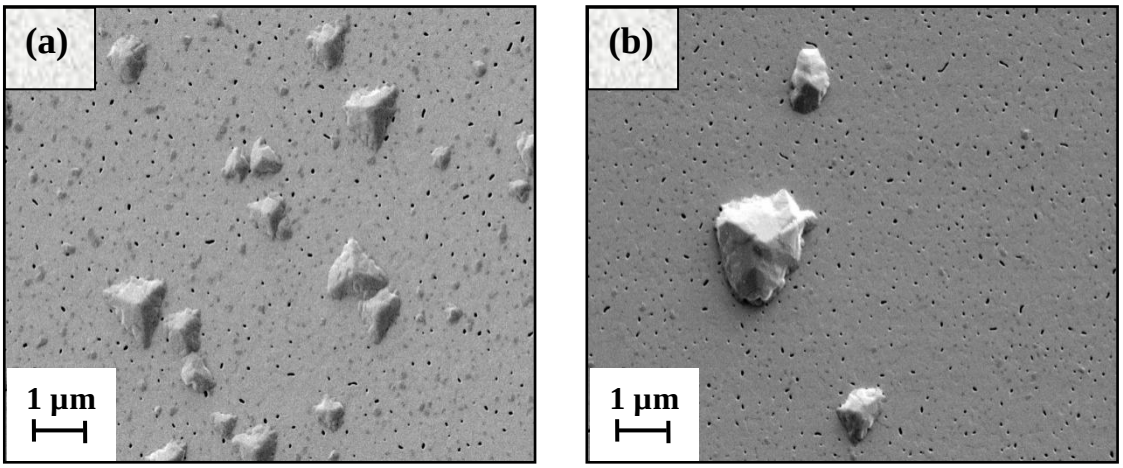


Figure II.17 : Images MEB d'une surface d'or (111) sur laquelle est déposé l'argent

La synthèse de cette partie nous laisse conclure qu'il n'est pas possible de former un film uniforme d'argent sur l'or à cause de sa reconstruction.

II.4.5 Cuivre déposé électrochimiquement sur l'or

Il n'existe pas de données expérimentales qui permettent d'avoir un dépôt électrolytique de cuivre monocristallin bien uniforme, du fait que la plupart des études qui

traitent la déposition en sous-potentiel du cuivre sur d'autres substrats métalliques se basent sur les premières monocouches formées afin de mieux comprendre le mécanisme d'électrodéposition de Cu sur le métal.

Vu que notre intérêt est porté sur l'aspect morphologique du dépôt formé, nous avons effectué une série d'expériences en faisant varier un certain nombre de paramètres (vitesse de balayage, concentration en ions cuivreux, concentration en acide sulfurique et potentiel imposé) afin de rassembler les conditions opératoires favorables à la formation d'un film de cuivre bien uniforme et homogène. Les échantillons obtenus sont aussitôt analysés par microscope électronique à balayage (MEB) et par analyse élémentaire EDS. Les résultats sont regroupés dans l'annexe 2.

En observant les photos MEB, seule les conditions 10 mM $CuSO_4$, 0,05 M H_2SO_4, *v*=50 mV/s et $E_{imp}>E_{mono}$ ont permit d'avoir un dépôt de cuivre parfaitement homogène et ces conditions seront retenues pour la suite de notre travail.

Nous présentons en Figure II.18 un voltammogramme tracé sur l'or lors de déposition électrochimique du cuivre en utilisant les conditions retenues précédemment.

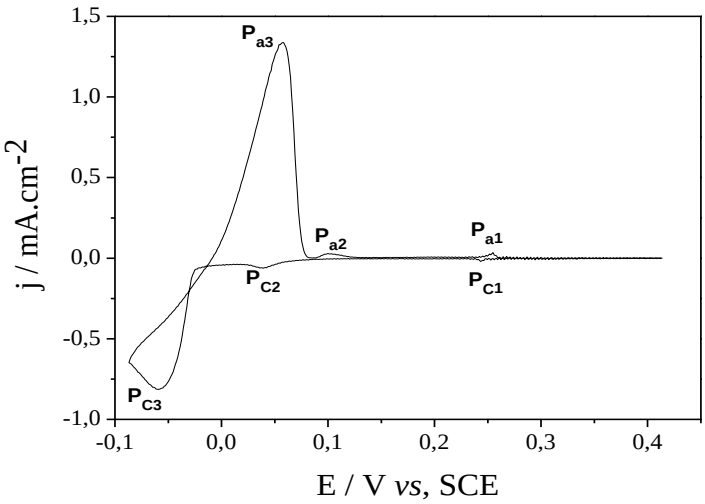


Figure II.18 : CV obtenu pour le cuivre déposé électrochimiquement sur l'or dans 10 mM $CuSO_4$ + 0,05 M H_2SO_4, v= 50 mV/s

Aux potentiels approchant 0,24 V/ECS (P_{C1}'), le recouvrement en anions sulfates atteint la saturation et la structure ($\sqrt{3} \times \sqrt{7}$) s'étend sur toute la surface (Kongstein et coll. 2005, Nakamura et coll. 2002, Edens et coll. 1994, Magnussen et coll. 1992). Plus le potentiel

augmente vers le potentiel à charge nulle (*pcn*) pour l'or (111) en milieu sulfate, plus le recouvrement en sulfate adsorbé diminue jusqu'à atteindre zéro. La déposition en du cuivre en présence de sulfate se produit en deux étapes électrochimiques bien distinctes :

- ✓ La première étape est l'adsorption de Cu au potentiel 0,04 V/ECS (P_{C2}') qui peut être attribué à une superstructure $(\sqrt{3} \times \sqrt{7})$ R30° qui prend forme de nids d'abeilles où les sulfates occupent $^1/_3$ des sites actifs tandis que le cuivre occupe les $^2/_3$ restants. Le cuivre permet de promouvoir l'adsorption des sulfates et ces derniers à leur tour stabilisent la structure de la monocouche de cuivre.
- ✓ La deuxième étape consiste en la déposition d'une deuxième monocouche de cuivre à -0,06 V/ECS (P_{C3}') et correspond à la formation complète de monocouche de cuivre de structure (1 ×1) (Herrero et coll. 2001, Toney et coll. 1995, Kongstein et coll. 2005, Nakamura et coll. 2002, Vasilevic et coll. 2008). Pour une meilleure compréhension du phénomène d'électrodéposition du cuivre sur l'or (111) en milieu sulfate, un schéma est présenté en figure II.19.

Pour notre application, nous avons formé un film homogène de cuivre d'environ 100 A° d'épaisseur qui a été quantifié en utilisant la loi de Faraday tel qu'il est mentionné dans la partie de dépôt électrochimique d'argent.

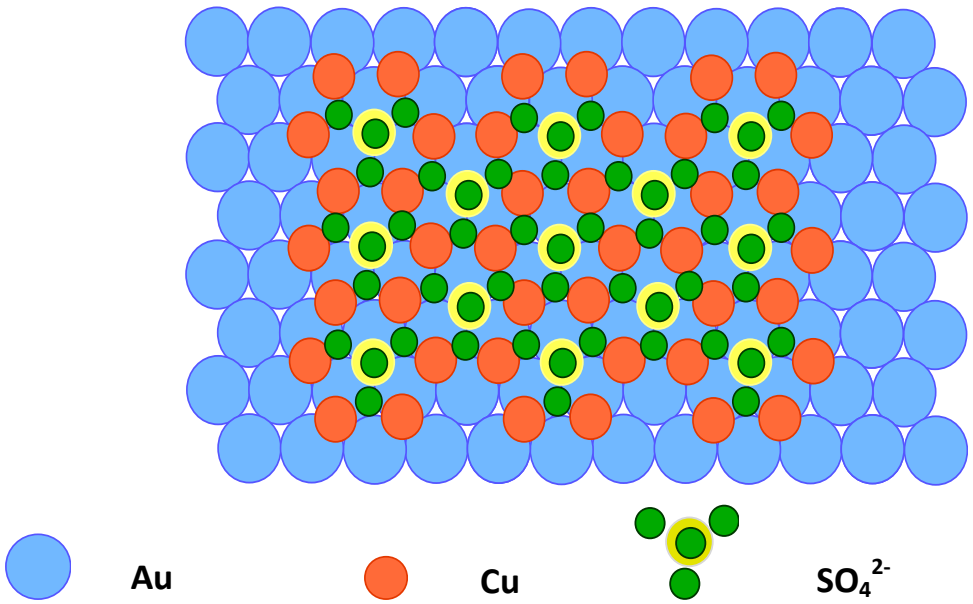


Figure II.19 : Schéma illustratif de la structure d'une monocouche de cuivre déposée électrochimiquement sur l'or (111) en milieu acide sulfurique

Maintenant que nous avons pu former un film de cuivre parfaitement homogène, recouvrant toute la surface de l'or, il reste à vérifier si ce film est bien de structure bien ordonnée (1 × 1). L'outil le plus classiquement utilisé en métallurgie pour étudier les relations d'orientation entre phases est la Microscopie Electronique à Transmission (MET), notamment pour sa bonne résolution angulaire et son excellente résolution spatiale. L'EBSD permet le même type d'étude d'une manière plus automatisée sur des échantillons difficiles à préparer pour le MET. C'est pour ces raisons que nous avons eu recours à l'analyse de diffraction des électrons rétrodiffusés (EBSD) qui permet d'acquérir simultanément une information spatiale (imagerie, cartographie) et une information sur l'orientation cristalline. Associée à un microscope électronique à balayage (MEB), elle permet ainsi de caractériser la « microtexture » des matériaux cristallins. La fonction de distribution des orientations cristallines, les relations d'orientation locales entre phases, la corrélation entre orientation cristalline et morphologie granulaire, …etc, sont accessibles grâce à cette technique. Un matériau présente une texture cristalline lorsque ses grains n'ont pas une orientation cristallographique parfaitement aléatoire. Caractériser la texture d'un matériau revient à déterminer la distribution de ses orientations cristallographiques.

La texture est complètement décrite par une fonction mathématique appelée Fonction de Distribution des Orientations Cristallines (FDOC). Cette fonction, f(g), est définie par (Chassignole 2000).

$$f(g) = \frac{1}{\Delta \mathrm{g}} \times \frac{\Delta \mathrm{V(g)}}{\mathrm{V}}$$

Avec :

g: Orientation cristallographique

V: Volume total de l'échantillon

ΔV: Volume de cristallites dont l'orientation est comprise entre g et Δg

Les FDOC sont calculés à partir de données expérimentales et les figures de pôles obtenues par diffractométrie. Vu que notre but est de vérifier seulement si le film de cuivre formé possède une texture lisse, nous allons nous contenter d'une imagerie grossière faite par le SEM FEG ainsi qu'une cartographie enregistrée par EBSD sur une interface or/cuivre déposé sur or (Figure II.20). Un code de couleur est attribué à chacune des directions, et est représenté sur les triangles de la figure II.20c.

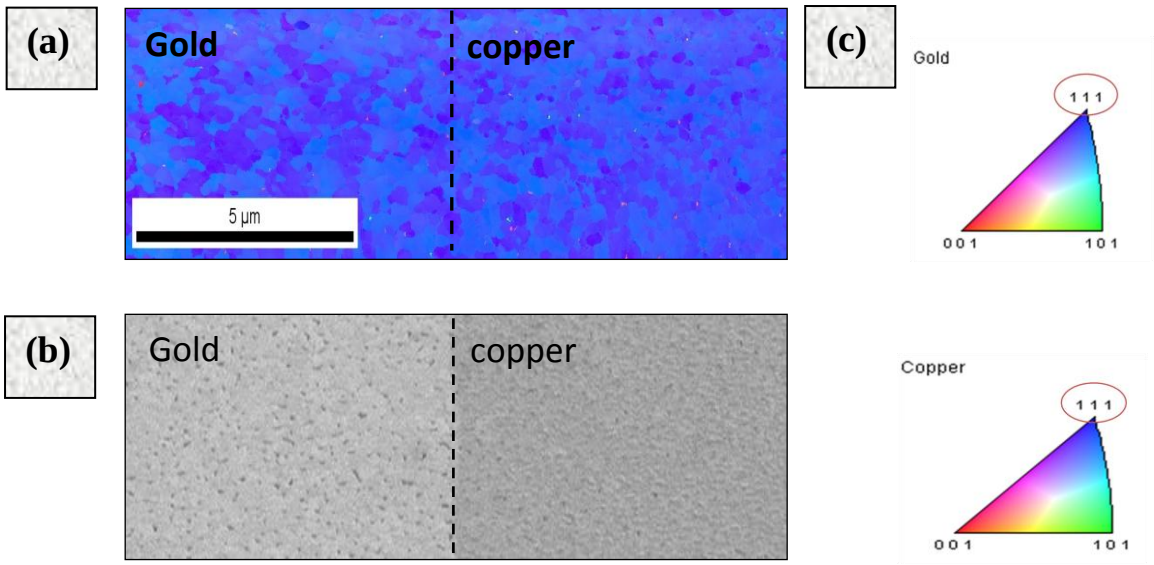


Figure II.20 : (a) : Cartographie enregistrée par EBSD de l'interface or / cuivre électrodéposé, (b) : Image SEM FEF de la même interface, (c) : Code de couleur

Les résultats sont présentés pour une zone carrée de 7 µm de côté environ. Cette zone a été choisit de sorte à délimiter parfaitement l'interface or / cuivre du même échantillon.
Une grande similitude est observée entre les résultats du SEM FEG et ceux de l'EBSD. Le film de cuivre garde la même texture que celle de l'or à la seule différence que la taille des grains parait plus grande pour l'or, ce qui est parfaitement logique en considérant les paramètres de maille du cuivre a= 3,62 Å, et celui de l'or a'= 4,08 Å .

Le maintien de la texture du film de cuivre similaire à celle du film d'or signifie qu'il n'y a pas eu de changement de phases selon une relation entre les grains et la phase initiale (or) et ceux de la phase obtenue (cuivre), en présence de relations d'orientations.

La cartographie d'orientation individuelle des deux films dénote une forte orientation des deux substrats, correspondant à une distribution <111>, ce qui rend l'or et le cuivre, préparé par évaporation thermique pour l'un et par dépôt électrochimique pour l'autre, de très bons supports pour une parfaite nucléation épitaxiale. La quasi-prépondérance de la couleur bleu confirme bien qu'il n'existe qu'une seule orientation singulière pour les deux métaux.

Chapitre III:

Résultats et discussion

Chapitre III

Résultats et discussion

Introduction

Notre étude porte sur la maîtrise des mécanismes de la croissance électrochimique du carbonate de calcium et plus particulièrement sur la cristallisation contrôlée de la calcite, dont l'intérêt est à la fois d'ordre pratique et théorique. Ce processus est très délicat et nécessite d'opérer sur des surfaces dont la structure est déjà maitrisée. Pour cette raison, nous allons tenter de précipiter de la calcite sur des substrats orientés (or, argent et cuivre) qui offrent l'opportunité d'avoir un recouvrement contrôlé. Un substrat polycristallin (cuivre) sera utilisé pour effectuer une comparaison entre cristallisation sur substrats orientés et polycristallins. Le choix de l'or, de l'argent et du cuivre est dicté par le fait que de nombreuses études ont été menées sur ce type de substrats, ce qui rend les systèmes bien définis. Une fois la cristallisation de la calcite maîtrisée, nous allons explorer l'influence des ions étrangers au système calco-carbonique sur le processus de nucléation-croissance et sur l'orientation de la calcite. Différents paramètres expérimentaux vont être étudiés. Chaque variation de paramètre peut entrainer une modification de la croissance cristalline du carbonate de calcium. Grâce à la technique électrochimique de précipitation de $CaCO_3$, de nombreux paramètres vont être accessibles et modifiables, comme la concentration des ions dans l'électrolyte, le potentiel appliqué et la température.

Les dépôts formés vont être analysés par imagerie MEB et analyse élémentaire EDS pour détecter d'éventuelles modifications dans la structure et l'orientation de la calcite. La spectroscopie Raman sera utilisée pour suivre la croissance des cristaux et déterminer les espèces adsorbées sur la surface de l'électrode de travail. L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) et par diffraction des électrons rétrodiffusés (EBSD) permettront d'identifier la nature du dépôt et de donner l'orientation exacte des cristaux de calcite.

Partie 1:

Cristallisation de la calcite sur du cuivre polycristallin

Partie III. 1

Cristallisation de la calcite sur du cuivre polycristallin

III.1.1 Précipitation du carbonate de calcium dans une eau calcocarboniquement pure

III.1.1.1 Détermination du potentiel imposé

Comme il a été précédemment précisé, la méthode électrochimique a été choisie pour la cristallisation du carbonate de calcium, ce qui nous a amené à préciser les paramètres physico-chimiques du système tel que le potentiel de polarisation.

Le potentiel de réduction adéquat à la précipitation du carbonate de calcium est déterminé par le tracé des courbes de polarisation relative à une électrode de cuivre plongée dans une solution calco-carboniquement pure (CCP) à 30 °F pour différentes vitesses de rotation de l'électrode. Le balayage du potentiel est effectué entre 0 et -1,35 V/ECS avec une vitesse de balayage de 1mV/s pour assurer des conditions quasi-stationnaires. Les courbes obtenues sont présentées sur la figure III.1.1.

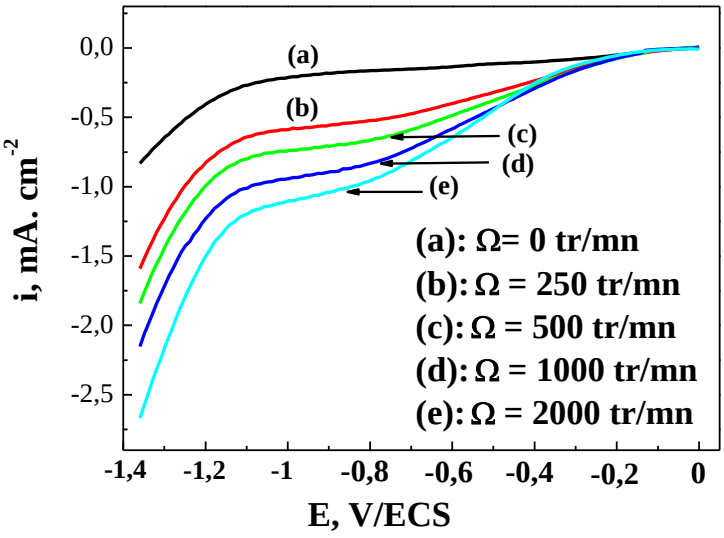


Figure III.1.1: Courbes de polarisation cathodique relatives à une électrode de cuivre immergée dans une solution CCP à 30°F et à différentes vitesses de rotations

Une augmentation progressive du courant est observée en fonction de la polarisation cathodique appliquée, suivie de l'apparition d'un palier ensuite une croissance rapide du courant pour des valeurs du potentiel plus élevées. La hauteur du palier augmente avec

l'intensification du transport de matière due à l'augmentation de la vitesse de rotation de l'électrode. La sensibilité de ce palier aux conditions hydrodynamiques est en accord avec un contrôle diffusionnel de la réduction de l'oxygène dissous qui constitue le moteur essentiel de l'entartrage électrochimique (Tlili 2002, Poindessous 1998, Zidoune 1996). Cette réduction s'effectue selon un processus de transfert à quatre électrons suivant la réaction:

$$O_2 + 4e^- + 2H_2O \rightarrow 4OH^- \qquad III.1.1$$

A vrai dire, cette réaction est divisée en deux étapes mettant en jeu le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) et qui peuvent être décelées par l'apparition de deux vagues de réduction successives observées sous forme de deux paliers bien distincts. Dans notre cas, ces paliers ne sont pas dissociés. Le premier palier est relatif à la réaction de réduction de l'oxygène en peroxyde d'hydrogène (Eq. III.1.2) et le second est relatif à la réduction du peroxyde d'hydrogène en ions hydroxydes (Eq. III.1.3).

$$O_2 + 2\,H_2O + 2e^- \longrightarrow H_2O_2 + 2OH^- \qquad III.1.2$$

$$H_2O_2 + 2e^- \longrightarrow 2OH^- \qquad III.1.3$$

A travers ces réactions, l'équilibre carbonique (HCO_3^-/CO_3^{2-}) à l'interface métallique est ainsi modifié par les réactions de réduction de l'oxygène dissous. En effet, en présence des ions OH^-, les ions hydrogénocarbonates se transforment en ions carbonates, ce qui conduit à la précipitation du carbonate de calcium selon la réaction III.1.4.

$$Ca^{2+} + CO_3^{2-} \rightleftharpoons CaCO_3 \qquad III.1.4$$

L'analyse des courbes rapportées sur la figure III.1.1 a permis d'opter pour une valeur de potentiel de -1 V/ECS située sur le palier de diffusion. Cette valeur est en accord avec celle couramment citée en littérature (Tlili 2002, Poindessous 1998), correspondant à la fois à un pH suffisamment basique et à un faible dégagement d'hydrogène. D'ailleurs, ce palier est significativement réduit en présence de dégazage de la solution par barbotage continu d'argon.

- **Influence de la vitesse de rotation**

La hauteur du palier de réduction de l'oxygène dissous est proportionnelle à la vitesse d'agitation de la solution selon les résultats de la figure III.1.1. L'agitation constitue

un facteur majeur qui conditionne la nature, la vitesse et l'adhérence du dépôt formé. Une vitesse élevée de rotation de l'électrode tournante correspond à une faible épaisseur de la couche de diffusion. Dans ces conditions, il y a un apport important d'oxygène ce qui conduit à la formation d'ions OH^- et donc à l'élévation du pH interfacial impliquant ainsi un enrichissement en ions carbonates ce qui va favoriser la précipitation du carbonate de calcium.

Pour mieux expliquer cet effet d'agitation, nous avons tracé l'évolution du courant limite de diffusion en fonction de la racine carrée de la vitesse de rotation de l'électrode de cuivre dans une eau CCP à TH=30°F (Figure III.1.2). La courbe est une droite qui ne passe pas par l'origine dont l'équation peut s'écrire de la forme $I= A + K\Omega^{1/2}$ où A est une constante indépendante de la vitesse de rotation et $K\Omega^{1/2}$ représente la partie du courant qui varie linéairement avec la racine carrée de Ω selon la loi de LEVICH (Eq. II.3). Nous pouvons attribuer la valeur de A au courant de réduction de l'eau (contrôlé par la cinétique électrochimique) et le terme $K\Omega^{1/2}$ à la réaction de réduction de l'oxygène (contrôlée par le transport de matière). La valeur de A est couramment appelée courant d'hydrogène.

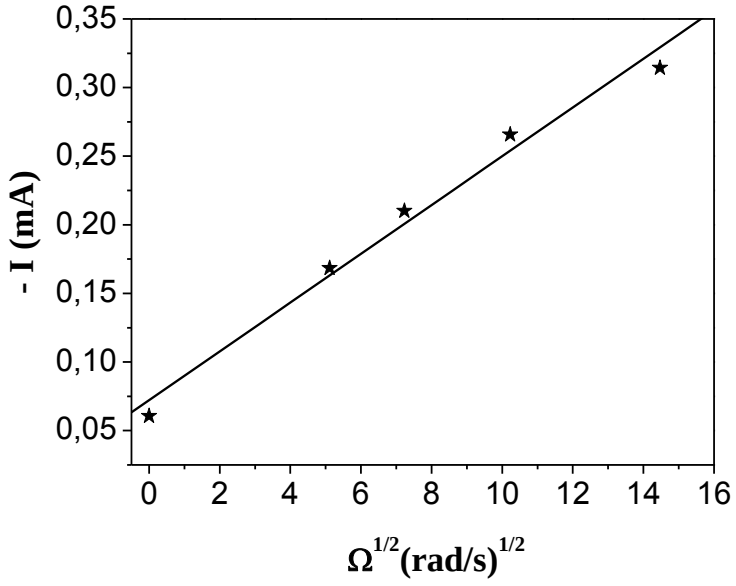


Figure III.1.2: Evolution du courant limite de diffusion en fonction de la racine carrée de la vitesse de rotation sur une électrode de cuivre dans une eau CCP à TH=30°F

Au terme de cette partie, nous pouvons déduire le potentiel adéquat à la polarisation de l'électrode de cuivre qui correspond à un domaine de potentiel où la réaction de réduction est prépondérante et celle de l'eau peu développée. En se basant sur les courbes de

polarisation de la figure III.1.1, le potentiel -1 V/ECS semble remplir ces critères. Une vitesse de rotation de l'électrode tournante de 500 tr/mn sera choisie et appliquée pour le reste de l'étude de l'entartrage électrochimique sur le cuivre polycristallin et ce choix est dicté par le fait que cette vitesse permet d'assurer un flux suffisant d'oxygène vers l'électrode tout en gardant le contrôle par le transport de matière sur ce phénomène.

III.1.1.2 Analyse chronoampérométrique

Nous avons réalisé un dépôt électrochimique sur le cuivre par le tracé des courbes d'évolution du courant cathodique en fonction du temps à un potentiel imposé de -1V/ECS et une vitesse de rotation de l'électrode de travail de 500 tr/min, et ce pour une solution carboniquement pure de dureté 30°F.

La figure III.1.3 dénote deux parties bien distinctes. Une décroissance du courant traduisant le blocage progressif de la surface active de l'électrode et un palier défini par des valeurs de densités de courant infiniment faibles reflétant la compacité du dépôt. Au cours de la première partie, l'étape de germination commence et les premiers cristaux de carbonate de calcium apparaissent progressivement. Ensuite vient l'étape de cristallisation autour des germes formés qui grossissent tandis que d'autres apparaissent. Ces cristaux recouvrent une partie de l'électrode ce qui explique la diminution en densité de courant alors que l'autre partie de l'électrode reste nue ce qui assure le passage du courant.

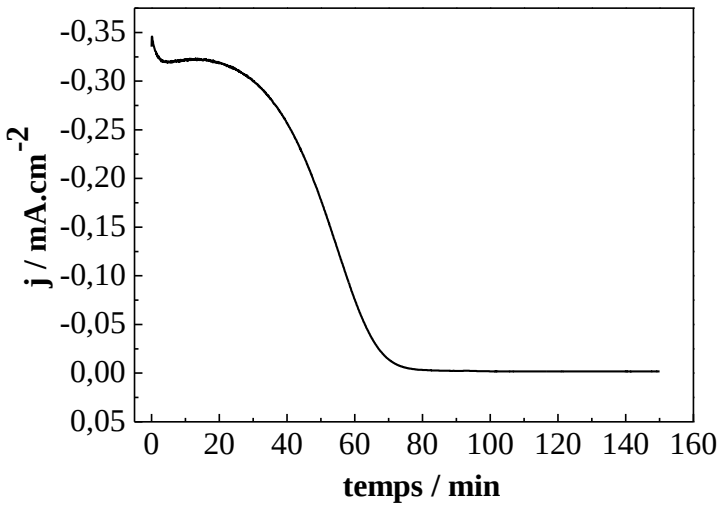


Figure III.1.3 : Courbe CA relative à une solution CCP à potentiel imposé de -1 V/ECS, ET= Cu, TH=30°F, Ω= 500tr/min

Tant que le voisinage de l'électrode reste basique, la précipitation du carbonate de calcium se poursuit jusqu'au blocage total de l'électrode ce qui induit des valeurs de densité de courant quasiment nulles. Le temps d'entartrage t_E est défini comme étant l'intersection de la tangente au point d'inflexion de la courbe avec l'axe du temps. Il est estimé dans notre cas à 30 minutes. La valeur de la densité de courant résiduelle est de i_{res}= -1.8 µA/cm^2. Cette valeur reflète la compacité du dépôt et /ou du degré de recouvrement de la surface.

III.1.1.3 Analyse par impédancemétrie

Afin de caractériser le dépôt formé de carbonate de calcium, nous avons effectué des mesures d'impédance électrochimique sur l'électrode de cuivre massive, maintenue à une vitesse de rotation de 500 tr/mn, dans une eau carboniquement pure de dureté 30 °F après avoir imposé pendant 150 minutes un potentiel de -1V/ECS correspondant à la réduction de l'oxygène dissous. Ces mesures, réalisées à une température de 20 °C, ont été obtenues en mode potentiostatique avec une amplitude du signal de la perturbation de 20 mV. Les résultats sont représentés sous forme d'un graphe de Nyquist pour des valeurs de fréquences comprises entre 100 KHz et 10 mHz (figure III.1.4). On distingue clairement deux boucles capacitives aplaties et décentrées par rapport à l'axe des réels. Cette allure, qui reflète une distribution de temps propre au phénomène associé à la boucle, est déjà observée sur plusieurs types d'électrodes recouvertes d'une couche poreuse. Ces deux boucles sont interprétées classiquement comme étant, aux fréquences élevées, une boucle de transfert de charge, et aux basses fréquences, une boucle de diffusion liée à la réaction de réduction de l'oxygène dissous. Il a été montré dans le cas d'une électrode d'or (Ketrane 2010, Devos et coll. 2006) que les deux boucles sont visibles au-delà d'un temps de polarisation de 60 minutes et que l'impédance globale du système électrochimique augmente en fonction du temps de polarisation, ce qui s'explique par la formation d'un dépôt poreux de plus en plus épais et la difficulté que rencontrent ainsi les molécules de dioxygène pour atteindre la surface réactionnelle. Toutefois, pour des dépôts formés à des temps d'immersion inférieurs à 40 minutes, seule une boucle capacitive apparaît traduisant une surface peu recouverte du dépôt calcaire, où l'impédance de la réaction de l'oxygène dissous est la plus importante, due à la limitation du phénomène de transport. L'interface se comporte alors selon la réaction la moins résistive, la réaction de réduction de l'eau, qui est indépendante du phénomène de transport. Ce système est loin d'être simple car il implique deux réactions en parallèles : la réduction de l'oxygène dissous et la réduction de l'eau.

La valeur de la capacité peut être déduite par une relation entre la fréquence maximale caractéristique de la boucle haute fréquence et la taille de cette dernière.

$$C = \frac{1}{2\pi . f_m . R_t} \qquad III.1.5$$

Nous l'avons estimé égale à 0.05 µF/cm^2 dans les conditions citées ci-dessus. Cette valeur est relativement faible par rapport à celle d'une capacité de double couche électrochimique. Cela est attribué à la texture et à la compacité du dépôt formé. Nous reviendrons plus tard sur le calcul de cette capacité en faisant appel à des relations plus élaborées.

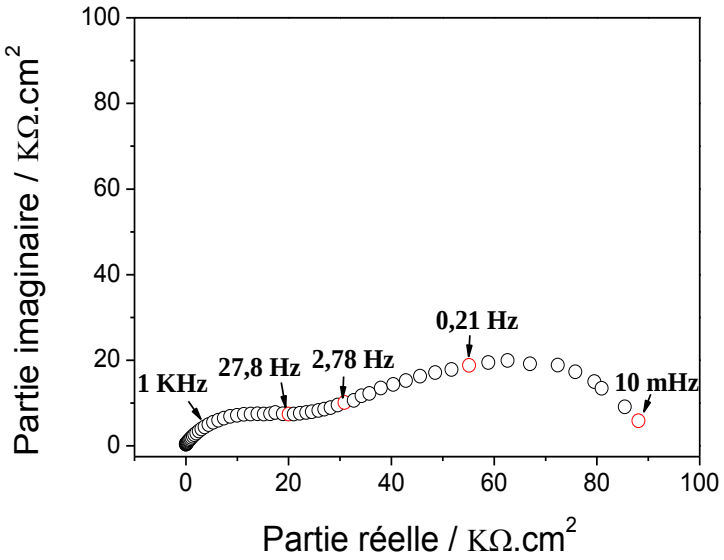


Figure III.1.4: Diagramme d'impédance obtenu sur un dépôt de $CaCO_3$ électrodéposé pendant 150 min sur une électrode de cuivre massive, TH=30°F

III.1.1.4 Analyses de surface

Nous avons examiné au MEB l'état de surface d'électrodes ayant subi une polarisation au potentiel de l'oxygène dissous (figure III.1.5). Le recouvrement de la surface est bien net par un dépôt de carbonate de calcium. Nous observons en grande majorité des cristaux d'apparence cubiques sans orientation privilégiée, et de différentes tailles qui d'après la littérature seraient de la calcite. Cette dernière est associée à une autre forme cristalline du $CaCO_3$, à savoir la vatérite (peu visible sur la photo MEB) présentant l'aspect de volcans aplanis. Le nombre important de ces cristaux peut signifier une germination

relativement aisée. Ce résultat conforte bien l'analyse électrochimique par chronoampérométrie (courant résiduel relativement faible).

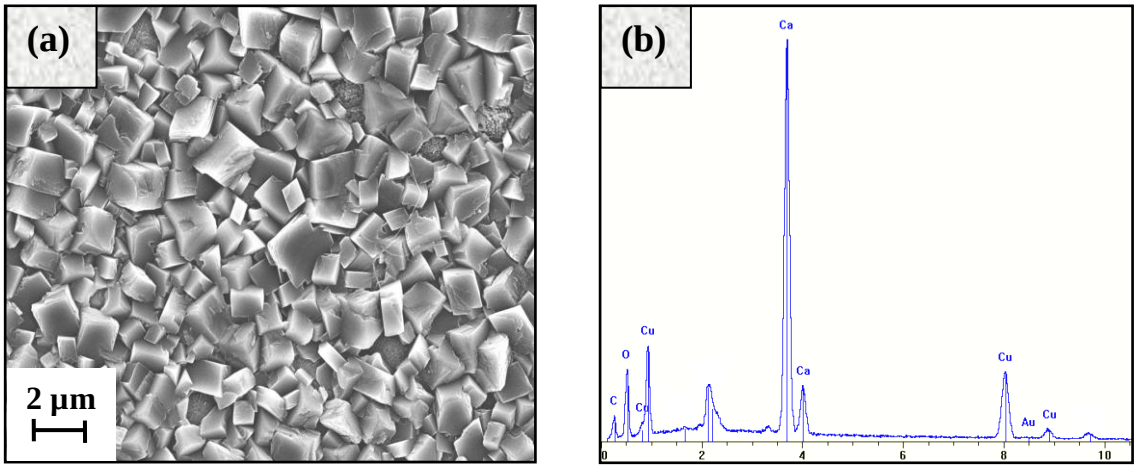


Figure III.1.5 : Images MEB du cuivre recouvert de dépôt de carbonate de calcium, (b) : Spectre EDX du cuivre recouvert de dépôt de carbonate de calcium

L'analyse EDX réalisée sur ces échantillons a révélé la présence de pics relatifs au calcium et à l'oxygène (figure III.1.5b). Pour une identification plus précise de ces dépôts, nous avons analysé le même échantillon par diffraction aux rayons X (figure III.1.6). Toutefois, seuls les pics relatifs à la calcite ont pu être détectés. Ceci est probablement dû à la prédominance de la calcite qui croit en hauteur couvrant les cristaux de vatérite formés.

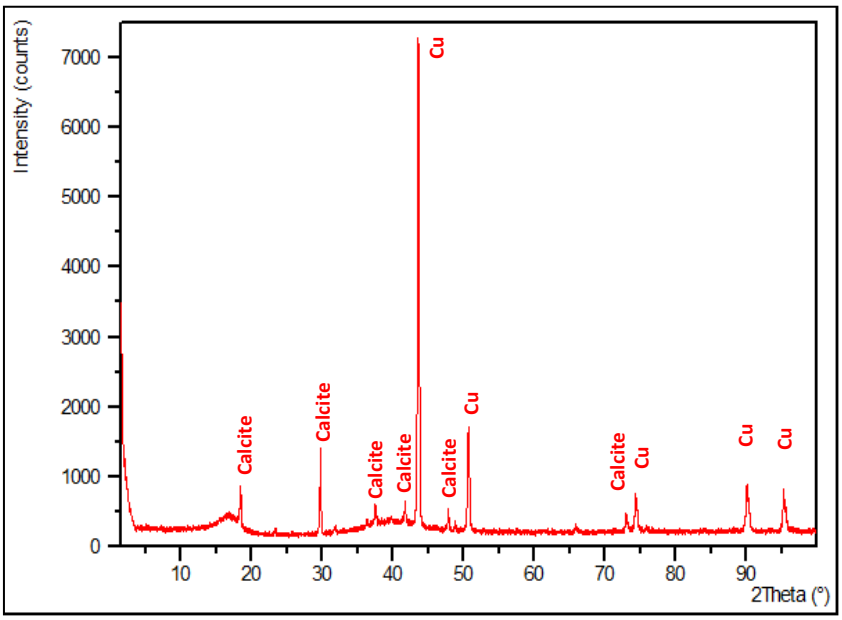


Figure III.1.6 : Spectre DRX du cuivre recouvert de dépôt de carbonate de calcium

Il est à préciser que si l'expérience est arrêtée au début de la cristallisation, la présence simultanée des deux phases calcite et vatérite peut être mise en évidence comme en témoigne la photographie obtenue en microscopie optique (figure III.1.7) et l'analyse par microspectroscopie Raman sur chacune des variétés cristallines observées (figure III.1.8). En effet, lorsqu'on focalise le faisceau laser sur les particules de formes cubiques, les pics caractéristiques de la calcite peuvent être détectés (284, 712 et 1086 cm^{-1}). Par contre, dés qu'on se place sur les particules sphériques, d'autres pics sont observés (300, 750, 1074 et 1090 cm^{-1}) cm^{-1} correspondant à la vatérite.

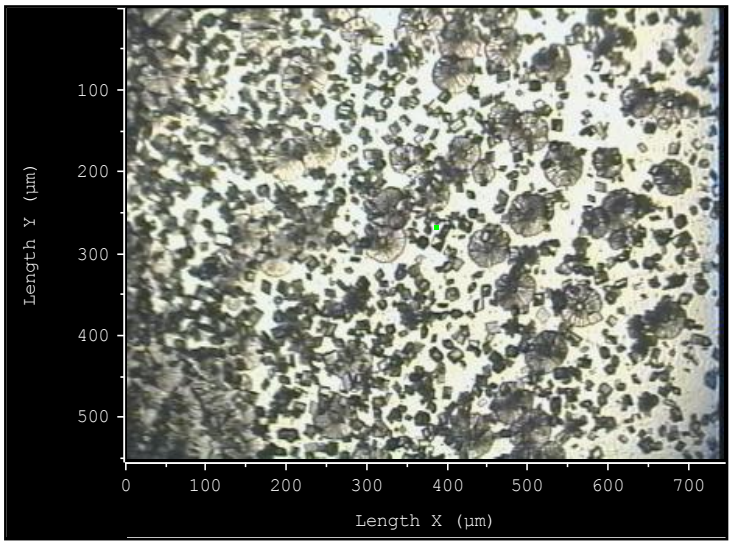


Figure III.1.7 : Image en microscopie optique de la surface du cuivre après 10 minutes de polarisation

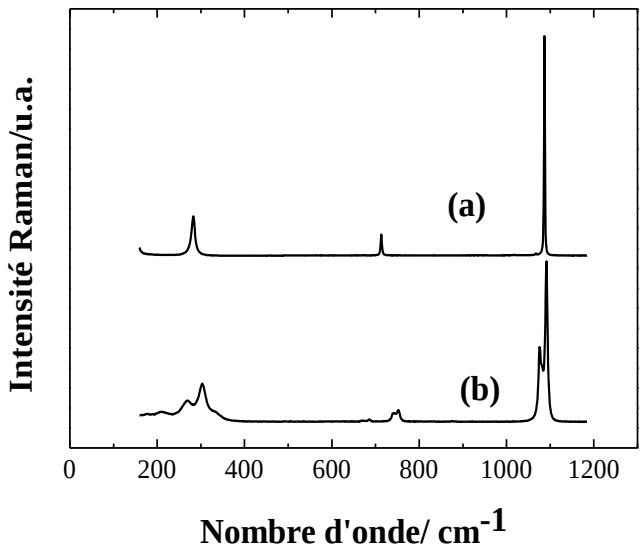


Figure III.1.8 : Spectres Raman de : (a) calcite (b) vatérite

L'ensemble de ces résultats montre qu'il est quasiment impossible de cristalliser de la calcite seule sur le cuivre polycristallin sans la formation simultanée des autres formes allotropiques. Ce mode de précipitation est typique du phénomène d'entartrage souvent rencontré dans la pratique notamment dans les installations industrielles et domestiques.

La prédominance de la calcite dans ces dépôts justifie l'intérêt qu'on lui porte dans le cadre de ce travail de recherche. Il sera en effet question dans un second volet de définir les conditions d'une formation exclusive de la calcite afin de mieux maîtriser les phénomènes engendrés par ce type de cristallisation.

Parmi les paramètres pouvant influer sur la précipitation du carbonate de calcium, la présence d'ions étrangers au système calco-carbonique. L'ion sulfate est l'un des anions les plus abondants dans les eaux naturelles et il peut atteindre des concentrations très élevées. Sa teneur dépasse les 0.3 g/l dans certaines sources d'eau de la région de Béjaïa. Cet ion, SO_4^{2-}, est beaucoup moins étudié que le Mg^{2+} et son mode d'action dans le processus de précipitation du tartre reste encore mal défini. Partant de ce constat, il nous a paru nécessaire d'évaluer son rôle en absence et en présence d'un composé à base de polyphosphate, préconisé pour être inhibiteur d'entartrage.

III.1.2 Précipitation du carbonate de calcium en présence d'ions étrangers

III.1.2.1 Analyses chronoampérométriques

L'ion sulfate a été ajouté dans l'eau CCP, de 30 °F de dureté, à différentes concentrations (10^{-3}, 10^{-2} et 10^{-1} M) sous forme de sels de potassium (K_2SO_4) ou de magnésium ($MgSO_4$). Ces valeurs de concentration ont été choisies en fonction de celles détectées dans les eaux algériennes (nord et sud). Les essais ont été réalisés sous polarisation cathodique, au potentiel de -1 V/ECS, pour lequel le dégagement de l'hydrogène n'influe pas sur la cinétique de formation des dépôts. La vitesse de rotation a été fixée à 500 tr/mn et une température de 20 °C a été maintenue tout au long de ces essais.

La figure III.1.9 représente les courbes chronoampérometriques obtenues en présence des deux sels. Une variation décroissante de l'intensité du courant en fonction du temps est enregistrée. En comparant les différentes courbes, on notera que la même allure est observée en absence et en présence de faibles concentrations en K_2SO_4 (10^{-3} et 10^{-2} M) (figure III.1.9a). Pour des valeurs de concentration plus élevée (10^{-1} M), les courbes

changent d'aspect et on n'observe pas la diminution notable de l'intensité du courant. Ceci est attribué à un effet inhibiteur des ions SO_4^{2-} de la déposition empêchant ainsi la formation d'une couche compacte et bloquante. Cet effet est encore plus marquant en présence de $MgSO_4$, comme en témoigne la figure III.1.10 où l'on a regroupé les courbes obtenues à une concentration de 10^{-1} M en sulfates. Le courant enregistré est plus élevé et reste stable dés les premiers instants jusqu'à la fin de l'expérience. Néanmoins, une concentration plus faible en $MgSO_4$ (10^{-2} M) est suffisante pour donner le même effet, les deux courbes étant assez proches (voir figure III.1.9b).

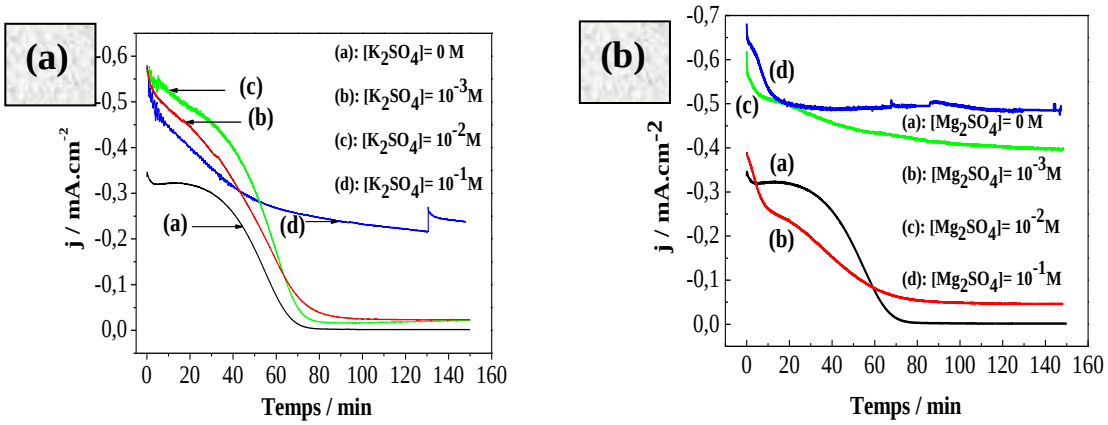


Figure III.1.9 : Courbes CA d'une eau CCP à 30°F en présence de différentes concentrations de sels, (a) : K_2SO_4, (b) : $MgSO_4$

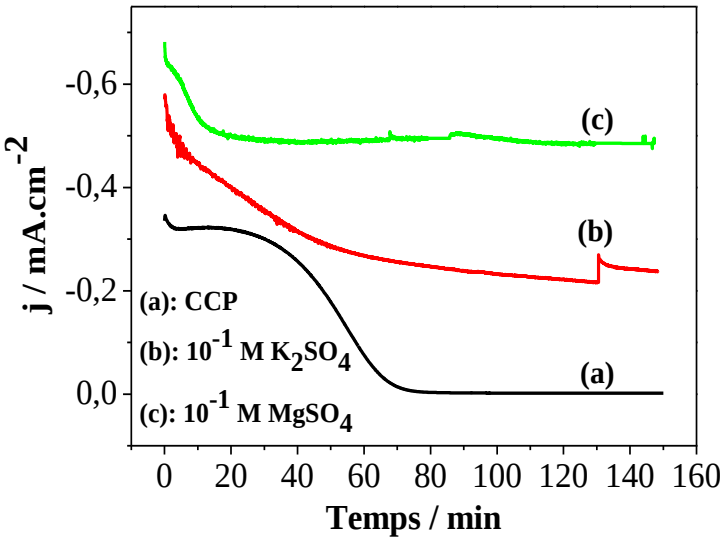


Figure III.1.10 : Courbes CA relatives à une solution CCP en absence et en présence de sels tenus à une concentration de 10^{-1}M, E= -1 V/ECS, TH=30°F, Ω= 500tr/min

Ces résultats chronoampérométriques montrent que les ions sulfates jouent un rôle important sur la cinétique de déposition calcaire. Ils agissent comme des retardateurs du phénomène d'entartrage et différents mécanismes peuvent intervenir. En solution, les ions SO_4^{2-} peuvent former un complexe avec les ions Ca^{2+}, déplaçant ainsi les équilibres chimiques et favorisant les espèces solubles au détriment du calcaire (Zidoune 1996, Barchiche 2004). Par ailleurs, la précipitation de $CaSO_4$ semble nuire essentiellement à la germination de la calcite (Barchiche 2004). Il paraît aussi évident que l'effet conjugué du magnésium et des sulfates induit un retard important dans le phénomène de l'entartrage allant jusqu'à l'inhiber totalement. Ces résultats sont en accord avec les études antérieures menées sur substrat d'or polycristallin au laboratoire (Ketrane 2010). Les auteurs ont montré que l'ion Mg^{2+} a un effet inhibiteur sur la déposition du carbonate de calcium et cela indépendamment de la présence des ions sulfates. On notera cependant que le dépôt calcaire se forme plus facilement sur l'or que sur le cuivre, ce qui est cohérent avec les résultats de la littérature (Barchiche 2004, Tlili 2002). Les interactions dépôt/substrat sont à prendre en considération et la présence d'un film d'oxyde initial, tel que l'oxyde de cuivre peut entraver la déposition du calcaire.

III.1.2.2 Analyse par impédancemétrie

Nous avons également suivi par impédancemetrie à E = -1V/ECS l'évolution des dépôts générés sur l'électrode de travail après 150 minutes d'électrodéposition dans les solutions contenant différentes concentrations en sulfates et ce, de la même manière que décrit précédemment. (Figure III.1.11).

Les diagrammes obtenus traduisent la prédominance de deux processus. On notera cependant que l'allure des diagrammes est dépendante de la quantité de sel ajouté. En effet, pour les faibles concentrations en sulfates (10^{-2} et 10^{-3} M), les spectres obtenus ont le même aspect que ceux observés en absence des sulfates. Dés que l'on augmente la quantité de sels (10^{-1} M), on ne voit apparaître qu'une seule boucle capacitive. Ce comportement correspondant à la réaction de réduction de l'eau, reflète un faible recouvrement de la surface.

La confrontation de ces résultats avec ceux obtenus par chronoampérométrie semble indiquer que la présence d'une seule boucle, de diamètre réduit, dans le diagramme d'impédance est liée au fort pouvoir d'inhibition de la part des ions présents dans la

solution. Le taux de recouvrement de la surface est intimement lié à la réponse de l'interface que cela soit par les mesures stationnaires ou transitoires. Si la première méthode ne donne qu'une estimation qualitative de ce paramètre par la mesure du courant résiduel, cela n'est pas le cas de la seconde technique dont l'analyse permet la mesure de la capacité haute fréquence qui varie de façon directement proportionnelle à la surface restant active. Cette approche constitue donc un supplément d'information par rapport à la chronoampérométrie, puisque le courant, bien que lié à la surface active n'y est pas proportionnel.

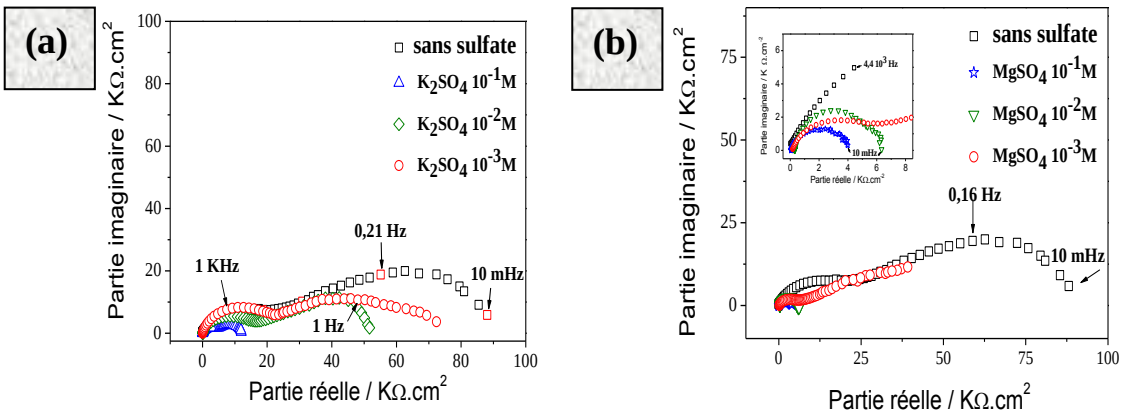


Figure III.1.11 : Diagrammes d'impédances obtenus à 500 tr/min sur une électrode de cuivre recouverte d'un dépôt calcaire formé après 150 min en absence et en présence de différentes concentrations en sulfate, (a): K_2SO_4 et (b): $MgSO_4$

Nous avons donc déterminé, par exploitation des diagrammes d'impédance mesurés dans la gamme de fréquences allant de 100 KHz à 100 Hz, les valeurs de la capacité haute fréquence, notée C_{HF}, en utilisant la limite haute fréquence de l'impédance d'un circuit RC en parallèle, tel que décrit dans le chapitre II. Les résultats obtenus pour une concentration en sel égale à 10^{-1} M sont données sur le tableau III.1.1.

Solution	C_{HF} (µF/cm²)
Sans sulfates	**0,03**
K_2SO_4	**2,4**
$MgSO_4$	**33,9**

Tableau III.1.1 : Valeurs des capacités hautes fréquences obtenues sur le dépôt calcaire formé après 150 mn en absence et en présence de 10^{-1} M en sulfates

On remarque qu'une faible valeur de C_{HF} est détectée dans la solution exempte de sulfates, justifiant ainsi les conclusions tirées par les mesures stationnaires relatives à la formation d'un dépôt compact et bloquant à la surface de l'électrode, d'autant plus que les analyses MEB, l'ont également confirmé. Par ailleurs, une évolution croissante des valeurs de C_{HF} est obtenue suite à l'addition des ions SO_4^{2-} dans la solution CCP à 30 °F. Cette augmentation peut être expliquée par la différence de force ionique dans les différents types de solutions mais également par un taux de recouvrement de la surface de l'électrode moins important par rapport à ce qui a été enregistré en absence des sulfates. On en déduit qu'en présence du magnésium, la valeur de la capacité estimée est du même ordre de grandeur que celle de la double couche habituellement mesurée dans le cas d'une électrode uniformément accessible. Cette petite différence peut s'expliquer par l'adsorption de certaines espèces à l'interface qui ne peuvent pas être détectées par les mesures stationnaires. La mise en évidence du pouvoir inhibiteur accentué en présence du magnésium est ainsi confirmée.

III.1.2.3 Analyses de surface

Pour mettre en évidence l'effet retardateur des ions sulfates sur la cinétique de nucléation-croissance du carbonate de calcium, nous avons analysé par MEB des dépôts formés en présence des concentrations élevées en sulfate testées (10^{-1} M).

Les résultats sont très révélateurs et corroborent les conclusions tirées par les analyses électrochimiques. En présence de K_2SO_4, la surface de l'électrode est beaucoup moins couverte de cristaux par rapport à ce qui a été observé sur une surface exempte de SO_4^{2-} (Figure III.1.5). Nous distinguons deux variétés cristallographiques : la calcite qui tend à s'agglomérer et la vatérite, de forme très aplatie, qui s'étale sur la surface de l'électrode (Figure III.1.12). En revanche, l'analyse de l'échantillon préparé en présence de $MgSO_4$ ne montre que quelques particules éparpillées sur la surface, ce qui signifie qu'aucun dépôt significatif du carbonate de calcium n'est détecté. Ces analyses constituent une preuve supplémentaire que l'effet inhibiteur est accentué lorsque les sulfates sont associés au magnésium.

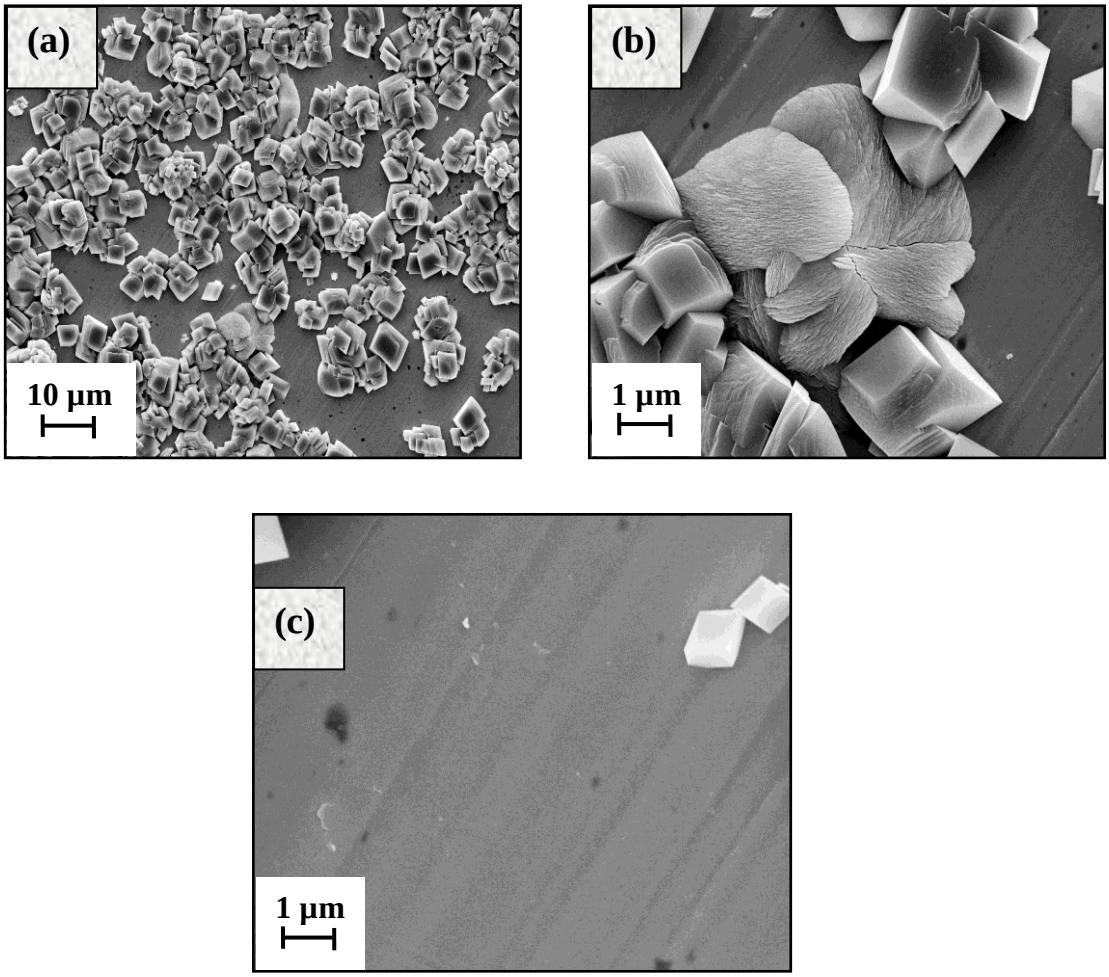


Figure III.1.12 : Image MEB du cuivre recouvert de dépôt de carbonate de calcium en présence de : (a) et (b) : K_2SO_4 10^{-1} M, (c) : $MgSO_4$ 10^{-1} M

III.1.3 Inhibition chimique pour les eaux chargées en ions étrangers

La formation de dépôts de carbonate de calcium est un problème majeur dans les installations industrielles ou domestiques, alimentées en eaux naturelles ou de distribution, engendrant des pertes économiques considérables. Pour lutter contre l'entartrage, plusieurs procédés peuvent être préconisés, notamment l'ajout de très faibles quantités d'agents inhibiteurs. Dans le cadre de ce travail, nous avons testé un composé à base de polyphosphate qui nous a été gracieusement fourni par la laiterie Candia-Béjaïa afin d'évaluer son efficacité vis-à-vis de l'inhibition du tartre et de vérifier sa stabilité par rapport à la température. Le choix de ce paramètre est dicté par le fait que la majorité des dépôts incrustants de tartre sont plus souvent rencontrés dans les circuits d'eau chaude que dans les canalisations d'eau froide. Il est aussi bien établit dans la littérature que la plupart des inhibiteurs utilisés perdent leur efficacité à haute température.

III.1.3.1 Analyses chronoampérométriques

Nous avons réalisé les mêmes essais que ceux décrits auparavant dans la solution CCP à 30 °F chargée en sulfate, en injectant cette fois-ci différentes quantités en composé à base de polyphosphate, portant le nom commercial « MEDPHOS ». Les résultats obtenus en présence des différentes concentrations en K_2SO_4 et $MgSO_4$ sont rapportés sur les figures III.1.13 et III.1.14 respectivement. Nous n'avons illustré ici que les courbes présentant une variation significative en MEDPHOS correspondantes à des concentrations allant de 65 à 90 $\mu L.L^{-1}$.

L'analyse de ces résultats montre que le courant circulant à travers l'électrode varie très brusquement au départ puis tend par la suite à se stabiliser. Ce comportement traduit un effet d'inhibition apporté par le MEDPHOS qui permet de stopper la croissance des cristaux et non pas de retarder la germination. Ceci s'explique d'une part, par la présence de paliers sur les courbes chronoampérométriques qui s'étalent à partir des premiers instants d'immersion jusqu'aux temps longs d'électrodéposition et d'autre part, par les valeurs des densités de courant qui sont importantes comparativement à une eau sulfatée exempte d'inhibiteur. Un effet de synergie s'installe et associe l'effet retardateur des ions SO_4^{2-} à la composition de l'inhibiteur pour donner de meilleurs résultats et assurer une inhibition prononcée. En d'autres termes, ce composé s'adsorbe sur les sites actifs de l'électrode bloquant ainsi le dépôt de tartre, tout en favorisant la formation de vatérite au détriment de calcite induite par la présence de sulfates (Wei et coll. 2003).

Il ressort de cette étude que la concentration optimale obtenue est estimée égale à 80 $\mu L.L^{-1}$. L'ajout de ce composé au delà de cette concentration ne permet pas une meilleure inhibition. Ce phénomène est appelé « efficacité limite » et cette substance agit donc par effet de seuil. L'action de cette substance commerciale a déjà été testée dans notre laboratoire sur un substrat modèle constitué d'or mais en absence des ions sulfates (Ketrane 2010). Les résultats sont assez proches puisque l'auteur a détecté le même comportement et une concentration optimale de l'ordre de 65 $\mu L.L^{-1}$. La différence enregistrée entre les deux concentrations optimales est attribuée essentiellement à la nature du substrat.

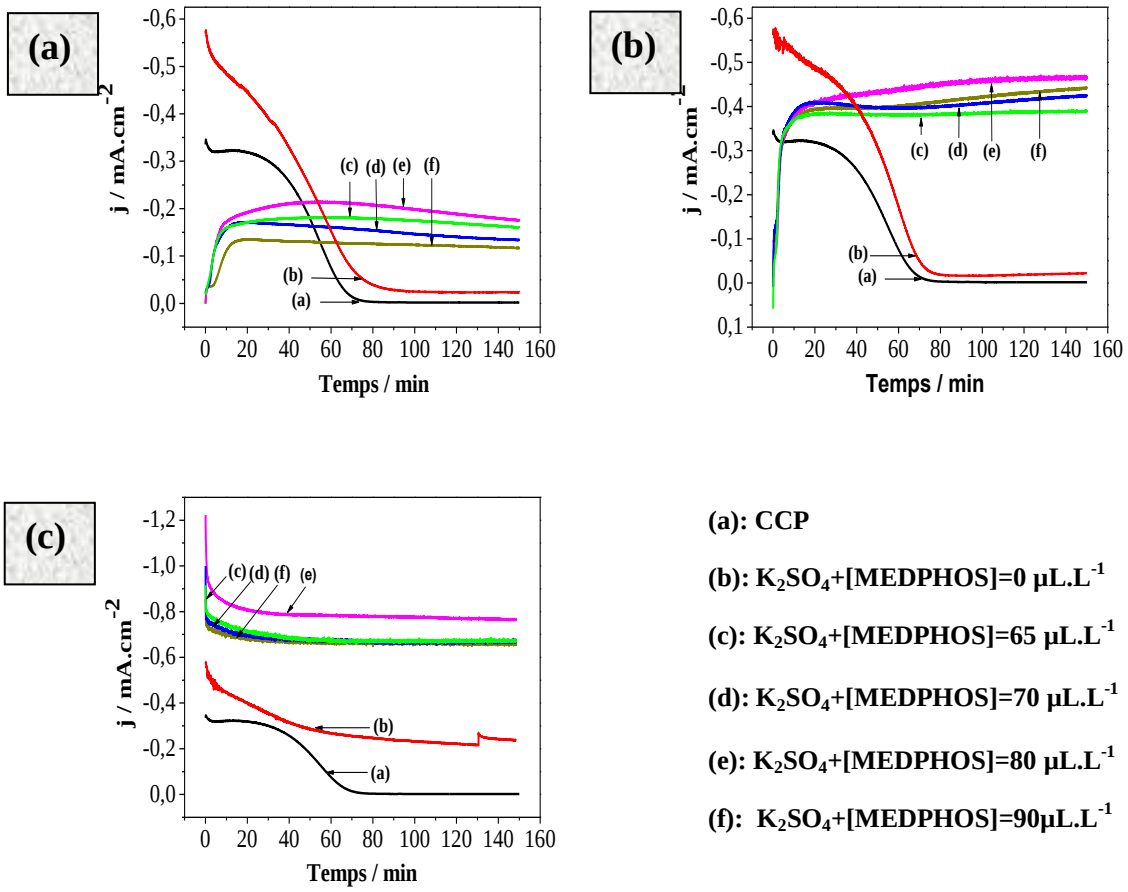
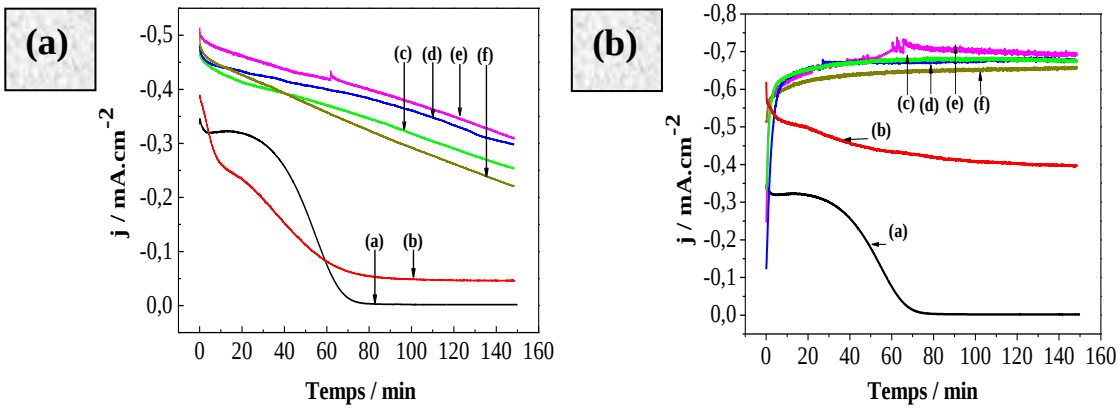
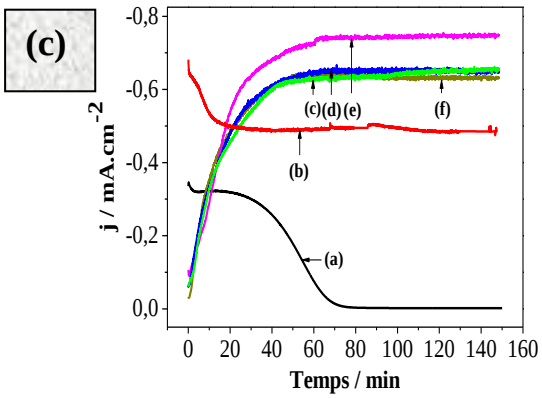


Figure III.1.13 : Courbes CA d'une eau CCP à 30°F avec ajout de K_2SO_4 en présence d'inhibiteur MEDPHOS à différentes concentrations, (a):10^{-3} M, (b):10^{-2}M, (c) :10^{-1}M





(a): CCP

(b): $MgSO_4$+[MEDPHOS]=0 µL.L^{-1}

(c): $MgSO_4$+[MEDPHOS]=65 µL.L^{-1}

(d): $MgSO_4$+[MEDPHOS]=70 µL.L^{-1}

(e): $MgSO_4$+[MEDPHOS]=80 µL.L^{-1}

(f): $MgSO_4$+[MEDPHOS]=90µL.L^{-1}

Figure III.1.14 : Courbes CA d'une eau CCP à 30°F avec ajout de $MgSO_4$ en présence d'inhibiteur MEDPHOS à différentes concentrations, (a):10^{-3} M , (b):10^{-2}M,(c) :10^{-1}M

Rappelons que cet inhibiteur est à base de phosphates qui sont désignés comme étant très puissants pour inhiber le processus de précipitation. Cet effet inhibiteur a déjà été mis en évidence par Reddy 1977, en utilisant la technique de l'ensemencement d'une solution saturée de $CaCO_3$. En ce qui concerne leur mode d'action, certains auteurs considèrent qu'ils s'adsorbent superficiellement sur les cristaux de calcite (Bernard 1980), d'autres précisent que le PO_4^{3-} est susceptible de se substituer localement à CO_3^{2-} et par conséquent bloquer la croissance du cristal par formation, à la surface, de l'apatite $Ca_{10}(PO_4)(OH)_2$ (Simkiss 1964). Tlili 2002, trouve que le tartre se dépose sous les deux variétés calcite et vaterite en présence de cet ion.

Les résultats obtenus par chronoampérométrie sont insuffisants pour élucider le mécanisme et le mode d'action des phosphates. Il est nécessaire de compléter cette étude par d'autres analyses : la spectroscopie Raman et la microscopie électronique à balayage.

III.1.3.2 Analyse par impédancemétrie

Afin de confirmer l'action inhibitrice du composé MEDPHOS, nous avons suivi par impédancemétrie les dépôts formés sur une électrode en cuivre polycristallin après 150 mn d'immersion dans des solutions chargées en sulfates à 10 $^{-1}$ M et en présence de différentes concentrations en MEDPHOS (Figure III.1.15).

En raison de la complexité de ce système, l'exploitation de ces diagrammes n'est pas aisée. Toutefois, on remarquera que l'impédance globale diminue suite à l'addition des

différents composés, ce qui traduit un taux de recouvrement moins important de la surface de l'électrode.

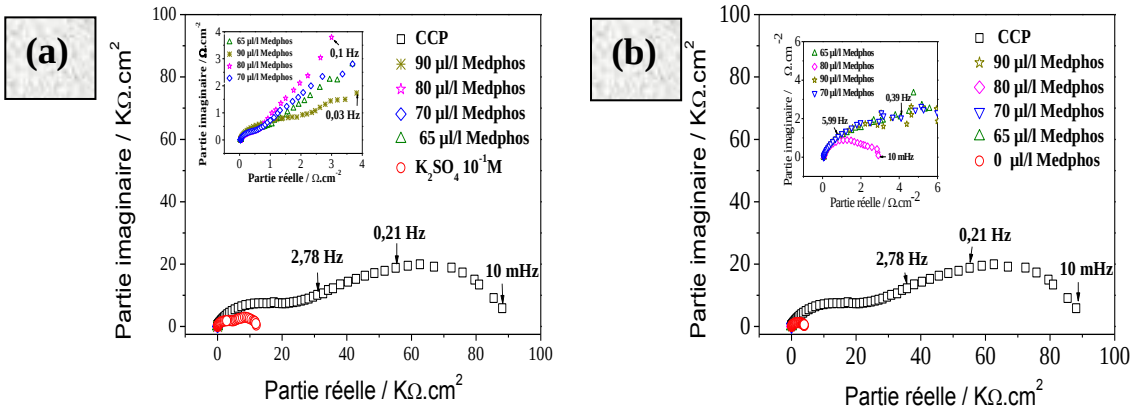


Figure III.1.15 : Diagrammes d'impédances obtenus à 500 tr/mn sur des électrodes de cuivre recouvertes d'un dépôt calcaire formé après 150 minutes en absence et en présence de 10^{-1}M en sulfates et différentes concentrations en MEDPHOS, (a): en présence de K_2SO_4 et (b): en présence de $MgSO_4$

En réalité, lorsque l'on réalise des mesures d'impédance électrochimique avec des métaux ou alliages recouverts d'un dépôt ou d'un film d'inhibiteur, une difficulté majeure est d'extraire la capacité de la couche à partir des données haute fréquence. En effet, un comportement CPE et non pas purement capacitif est souvent observé dans cette gamme de fréquence (Orazem 2008). La réponse du système aux variations de fréquences imposées, peut être représentée par un circuit électrique équivalent qui met en jeu différentes contributions correspondant aux diverses gammes de fréquence. Ainsi, le circuit envisagé tient compte, aux hautes fréquences, d'une part, de la résistance de l'électrolyte R_e et, d'autre part,de l'impédance qui englobe la résistance du film (dépôt) et sa capacité ($R_1//C_1$). La résistance électrique R_1 est en série avec la capacité de double couche présentée en parallèle avec l'impédance faradique ($C_2//Z_F$). Il faut tenir compte ici d'une déviation qui se caractérise par un cercle non centré sur l'axe des abscisses. Cette déviation est généralement rencontrée dans le cas d'une hétérogénéité de surface ou d'une porosité de l'interface entre la matrice métallique et la solution, d'où l'utilisation des paramètres du CPE, en l'occurrence Q et α.

Le circuit électrique équivalent qui a donné le meilleur ajustement avec les courbes expérimentales est représenté sur la figure III.1.16.

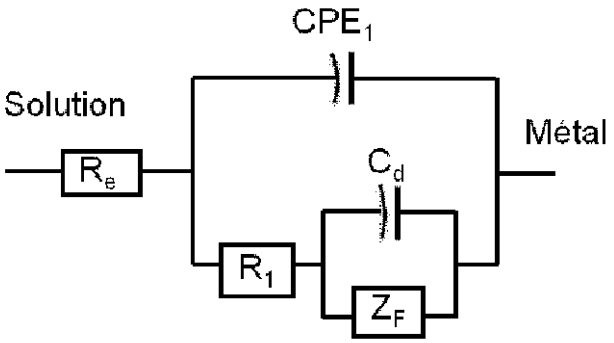


Figure III.1.16 : Circuit équivalent utilisé pour la modélisation des diagrammes d'impédance réalisés

Les paramètres caractéristiques des diagrammes d'impédance, traités à l'aide du logiciel ZSimpWim, sont donnés dans le tableau III.1.2. Nous ne rapportons ici que les résultats correspondants à la première boucle observée, qui caractérise le dépôt.

	R_e (Ω)	α_1	Q_1 ($\Omega.cm^{-2}.s^{\alpha}$)	R_1 (KΩ)
CCP	**1352**	**0,82**	**$3,74 . 10^{-7}$**	**32,5**
CCP + 10^{-1} M K_2SO_4	**289**	**0,85**	**$4,27 . 10^{-6}$**	**6,12**
CCP + 10^{-1} M $MgSO_4$	**300**	**0,86**	**$8,53 . 10^{-5}$**	**7,14**
CCP + 10^{-1} M K_2SO_4 +80 µL. L^{-1} MEDPHOS	**49**	**0,85**	**$7,54 . 10^{-5}$**	**1,6**
CCP + 10^{-1} M $MgSO_4$ + 80 µL. L^{-1} MEDPHOS	**84**	**0,87**	**$7,57 .10^{-4}$**	**2,4**

Tableau III.1.2: Paramètres caractéristiques obtenus à partir des diagrammes d'impédance pour des dépôts calcaires formés après 150 minutes dans des solutions CCP en absence et en présence des sulfates et de l'inhibiteur

On remarque que la valeur de R_e la plus élevée correspond à l'eau carboniquement pure à cause de sa faible concentration en sels. Quant à α, les valeurs sont nettement inférieures à 1 et rendent compte de la forme très aplatie des diagrammes. Nous avons confirmé ce résultat par l'examen du module de l'impédance, dans ce domaine de

fréquence, en traçant les résultats dans le plan de Bode, ce qui a révélé une pente différente de l'unité.

On constate également que les valeurs de *Q* sont faibles et sont en accord avec la présence d'un dépôt sur la surface du métal. Cependant, les valeurs de la capacité n'ont pu être déterminées car l'application de la formule de Brug (Brug et coll. 1984) n'est pas appropriée, puisqu'elle révèle des valeurs insignifiantes qui ne trouvent pas de sens physique. Ce résultat prouve que les dépôts formés sont épais et que la croissance se fait essentiellement dans la direction perpendiculaire au substrat (Hirschorn et coll. 2010).

III.1.3.3 Analyse de surface

Les valeurs de densités de courant résiduelles déduites par chronoampérométrie et celles des capacités de double couche issues de l'exploitation des diagrammes d'impédance font mention d'un effet inhibiteur très prononcé du polyphosphate MEDPHOS. Pour une meilleure illustration, nous avons analysé une électrode de cuivre polarisée en milieu calco-carboniquement pure pendant 150 mn en présence de 80 µl/l de l'inhibiteur admise comme étant la concentration efficace.

L'image prise par microscope électronique à balayage (Figure III.1.17) présente une surface totalement exempte de cristaux. La nucléation du carbonate de calcium est quasiment inhibée ce qui dénote de la bonne efficacité du polyphosphate testé.

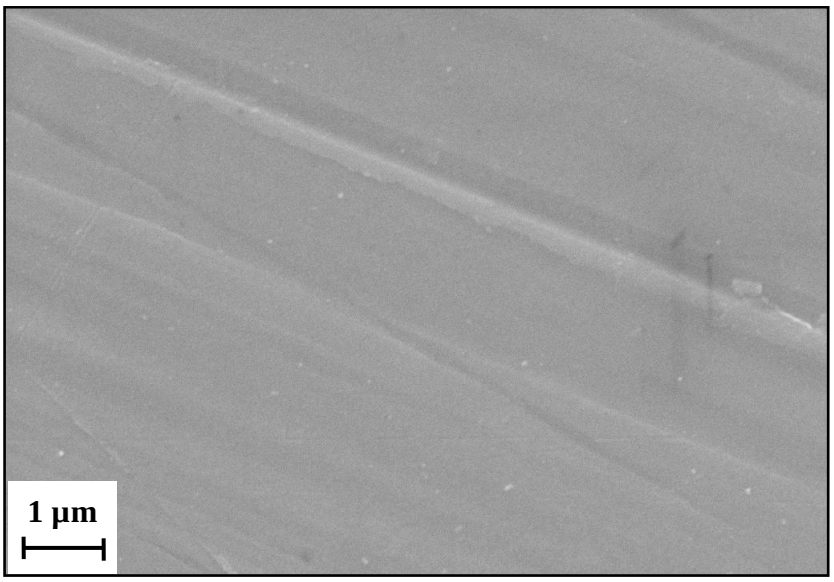


Figure III.1.17 : Image MEB du cuivre après polarisation en milieu carboniquement pure en présence de 80 µl/l de MEDPHOS

III.1.4 Effet de la température

La solubilité de $CaCO_3$ et CO_2 diminuent lorsque la température augmente conduisant à des dépôts riches en carbonate de calcium et donc plus bloquant à hautes températures.

Khalil 1994, a montré que lorsque la température augmente, l'entartrage devient plus rapide. Il affirme que ceci est en accord avec la thermodynamique qui indique qu'une élévation de ce paramètre a pour effet d'étendre le domaine des eaux de sursaturation et de réduire corrélativement celui des eaux agressives.

Les essais chronoélectrogravimétriques effectués par Walha et coll. 1997 dans l'eau de Gabés portée à différentes températures (25, 40 et 60°C) ont montré que la vitesse d'entartrage augmente fortement avec la température. La période d'induction n'est plus observée aux temps courts et la croissance des cristaux de carbonate de calcium commence dés que le potentiel est appliqué à l'électrode. L'examen des dépôts par microscope électronique à balayage confirme ces résultats. A 25°C, des cristaux de la calcite sont observés mais une fraction importante de la surface de l'électrode reste non recouverte. A 40°C, la surface de l'électrode est entièrement bloquée par le dépôt. Même observation à 60°C tout en distinguant l'apparition de buissons d'aragonite.

Par ailleurs, Barchiche et coll. 2004, ont rapporté que l'effet de la température dépend du potentiel appliqué sur l'électrode en acier. Elle favorise l'aragonite à E=-1V/ECS lorsque la solubilité du $CaCO_3$ gouverne le phénomène, tandis qu'elle peut favoriser la brucite pour des potentiels plus cathodiques.

III.1.4.1 Sur la cinétique de précipitation du carbonate de calcium en eau CCP

Nous avons choisi pour cette étude concernant l'influence de la température sur la formation des dépôts calcaires, une gamme de température comprise entre 20 et 60°C en imposant le potentiel de réduction de l'oxygène dissous -1 V/ECS et une vitesse de rotation de l'électrode de travail de 500 tr/mn dans une eau carboniquement pure de dureté 30°F.

Sur la figure III.1.18 sont représentés, pour les différentes températures, les courants de réduction de l'oxygène en fonction du temps. Comme spécifié précédemment, la diminution du courant est la conséquence de la formation d'un dépôt qui rend l'électrode

moins accessible à l'oxygène. L'allure en cloche des courbes obtenues à 20, 30 et 40°C est originale. Ces dépôts sont marqués par un retard du début de la déposition. L'analyse de ces figures montre l'apparition d'un plateau de courant aux faibles températures, suivi par une diminution du courant, traduisant le dépôt du carbonate de calcium, qui est d'autant plus rapide que les températures croissent. Le courant évolue vers une valeur nulle et ceci quelque soit la température.

Dans la littérature, il est mentionné que la valeur du produit de solubilité du carbonate de calcium ($CaCO_3$) diminue pour les températures croissantes, contrairement à la plupart des produits peu solubles, la croissance cristalline du carbonate de calcium à température élevée serait donc accélérée, ce qui permettrait une formation plus rapide de dépôts.

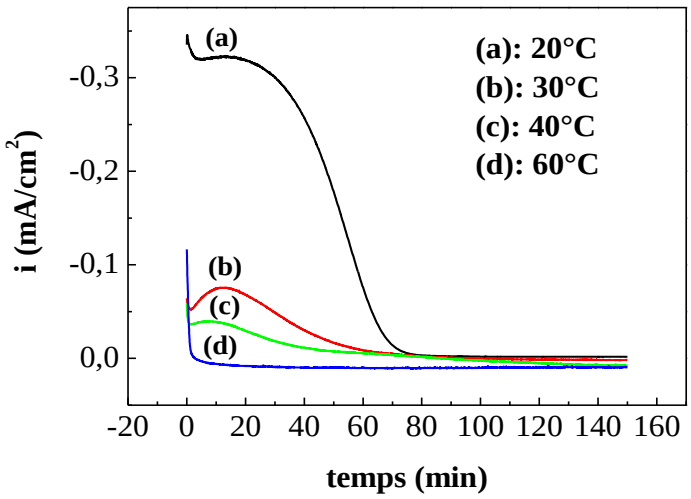


Figure III.1.18: Courbes CA d'une eau CCP à 30°F à différentes températures, TH=30°F, t=150 min, ET=Cu, Ω=500tr/min

Pour mettre en évidence l'effet de la température sur la cinétique de formation du dépôt calcaire sur l'interface métal/solution, nous avons eu recours à la méthode de détermination de la capacité haute fréquence.

La capacité haute fréquence est proportionnelle à la surface active du substrat. Cette capacité est égale à la capacité de double couche dans le cas d'une électrode entièrement active. Dans le cas d'une électrode recouverte par un dépôt, elle correspond à la somme de la capacité de la double couche et la capacité du dépôt. Dans le cas du dépôt calcaire,

magnésien ou calcomagnésien, la capacité du dépôt peut être négligée devant celle de la double couche jusqu'à un degré avancé du recouvrement.

Le suivi de la capacité haute fréquence permettra une bonne évaluation de la cinétique de recouvrement de l'électrode. A cet effet, ce paramètre a été déterminé dans une gamme de fréquence comprise entre 100 KHz et 100 Hz environ avec une perturbation de potentiel d'une amplitude de 20 mV, correspondant à un comportement linéaire du système.

L'exploitation des courbes donnant la capacité haute fréquence en fonction 1/ω à la fréquence infinie ($1/\omega \rightarrow 0$), nous permet d'estimer les valeurs de C_{HF}. Les résultats sont regroupés dans le tableau III.1.3. Les valeurs de C_{HF} sont très faibles et ne peuvent être assimilées à celle de la double couche. On montre clairement aussi la diminution des valeurs de capacité avec l'augmentation de la température. La plus faible valeur de capacité correspond à la température de 60 °C traduisant ainsi l'aspect bloquant de la couche de tartre formée.

T (°C)	20	30	40	60
C_{HF} ($\mu F.cm^{-2}$)	0,028	0,025	0,02	0,011

Tableau III.1.3 : Valeurs de capacités haute fréquence en fonction de la température dans le cas d'une électrode de cuivre recouverte de tartre plongée dans une eau CCP.

III.1.4.2 Sur la cinétique de précipitation du carbonate de calcium en eau CCP en présence d'ions étrangers

La variation de la température des eaux chargées (10^{-1} M) en différents sels K_2SO_4 et $MgSO_4$ a été suivie par le tracé de l'évolution du courant cathodique en fonction du temps (figure III.1.19).

L'examen des courbes rapportées sur cette figure montre un comportement différent pour chaque sel. La température n'a presque pas d'effet notable sur la cinétique de précipitation du tartre en milieu K_2SO_4 10^{-1} M alors qu'en présence de $MgSO_4$ à la même concentration, l'action inhibitrice des ions Mg^{2+} est accentuée entre 20 et 40°C mais cet effet diminue au delà de 40°C. Kunjapur et coll. 1987 concluent dans ces cas que la solubilité de $CaCO_3$ est mise en jeu puisqu'elle augmente quand la température diminue

alors que celle de $Mg(OH)_2$, à l'inverse, diminue à basse températures. Cette hypothèse est reprise plus tard par Yan et coll. 1993.

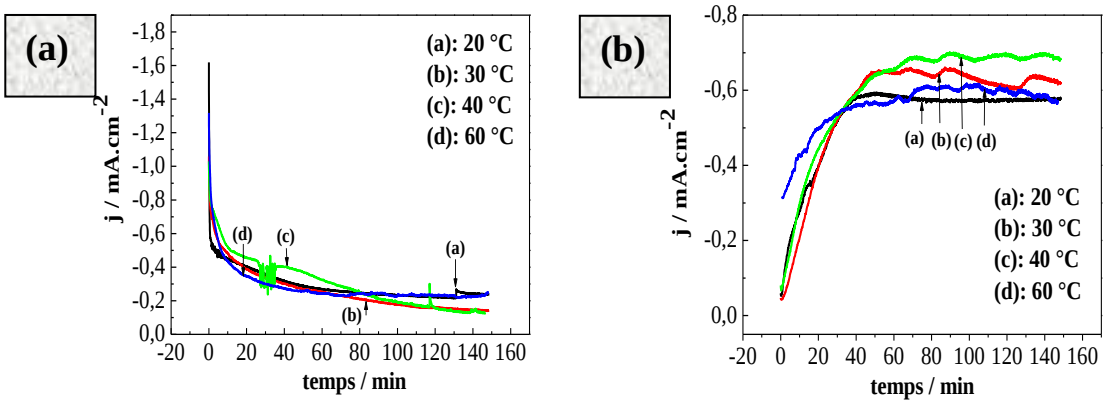


Figure III.1.19 : Courbes CA relatives à une solution CCP à 30°F avec ajout de sels de sulfates à différentes températures, ET= Cu, Ω= 500tr/min, (a) :K_2SO_4, (b) : $MgSO_4$

La figure III.1.20 présente la variation de la capacité haute fréquence en fonction de la température dans le cas des électrodes de cuivre polarisées dans une eau CCP chargée en sulfates à la concentration de 10^{-1}M.

Les valeurs de C_{HF} déterminées, de quelques µF/cm², restent inférieurs à celle de la double couche et ce, quelque soit la température considérée. Cependant, une augmentation considérable de ces valeurs, notamment en présence du magnésium, est constatée comparativement à celles obtenues en absence des sulfates, ce qui signifie un taux de recouvrement plus faible de la surface de l'électrode, dans ce cas. Ces résultats sont en parfaite conformité avec ceux de la chronoampérométrie. Le sulfate de magnésium perd significativement son action inhibitrice au delà de 40 °C, qui s'accompagne par une diminution de la valeur de C_{HF} correspondante.

Dans le cas de sulfate de potassium, les valeurs de capacités haute fréquence enregistrées sont du même ordre de grandeur signe d'une indépendance de la température. Ces résultats viennent corroborés ceux trouvés par les mesures chronoampérométriques.

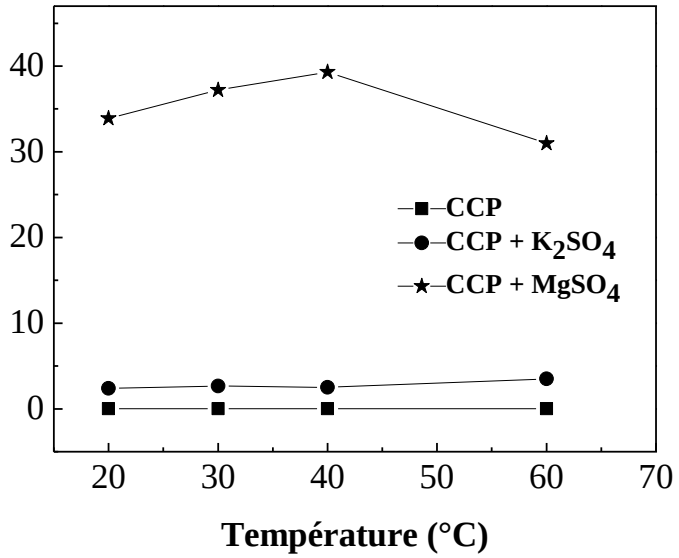


Figure III.1.20 : Variation de la capacité haute fréquence en fonction de la température dans le cas d'une électrode de cuivre recouverte de tartre plongée dans une eau CCP chargée en sels à 10^{-1} M.

III.1.4.3 Sur la cinétique de précipitation du carbonate de calcium en eau CCP en présence d'ions étrangers et de l'inhibiteur

L'inhibiteur MEDPHOS a prouvé son efficacité à température ambiante. Il est intéressant d'explorer sa stabilité à hautes températures vu qu'il est destiné à l'utilisation dans des circuits de refroidissement où le phénomène d'entartrage provoque le plus des dégâts aussi biens thermiques qu'économiques.

Les courbes d'évolution du courant cathodique en fonction du temps obtenues sur une électrode de cuivre plongée dans des solutions carboniquement pures chargées en K_2SO_4 ou $MgSO_4$ à 10^{-1}M et en présence de la concentration optimale en MEDPHOS sont regroupées sur la figure III.1.21.

Un résultat intéressant est observé dans le cas du milieu K_2SO_4. L'inhibiteur reste stable à haute température vue les valeurs importantes de densité de courant enregistrées à 60°C. Par contre, l'association du phosphate de MEDPHOS aux ions magnésium atténue la propriété d'inhibition. La cinétique de formation du tartre est, dans ce cas de figure, accélérée.

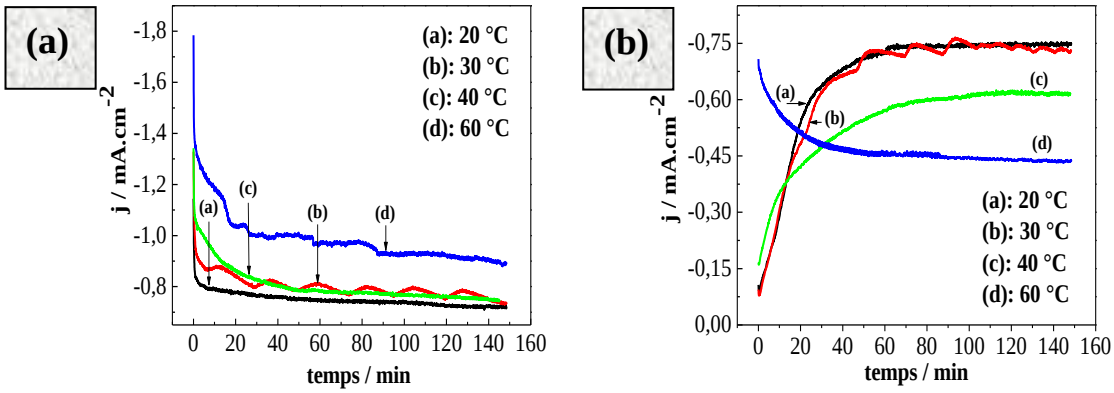


Figure III.1.21 : Courbes CA relatives à une solution CCP à 30°F avec ajout de différents sels à 10^{-1}M en présence de MEDPHOS à 80 µl/l à différentes températures, ET= Cu, Ω= 500tr/min,(a) :K_2SO_4, (b) : $MgSO_4$

Les résultats concernant la détermination de la capacité haute fréquence obtenue dans ces conditions expérimentales sont regroupés sur la figure III.1.22. On remarque que le rôle du contre-ion n'est pas trivial en présence du composé MEDPHOS et sous influence de la température. Les valeurs de C_{HF} déterminées en présence de K_2S0_4 sont plus importantes que celles obtenues dans le milieu contenant $MgSO_4$ alors que l'on s'attendait à un comportement contraire. Il semblerait que l'effet inhibiteur connu du magnésium soit estompé en présence des phosphates du tartifuge.

Le comportement de l'inhibiteur à base de polyphosphate dans le milieu K_2SO_4 serait plus intéressant d'un point de vue application. Une augmentation des valeurs de la capacité haute fréquence est obtenue en fonction de la température. Par conséquent, cet inhibiteur est stable à températures élevées. Cependant, nous suggérons, après confirmation de ces résultats, d'étudier la tenue de cet inhibiteur dans ces solutions en fonction du temps.

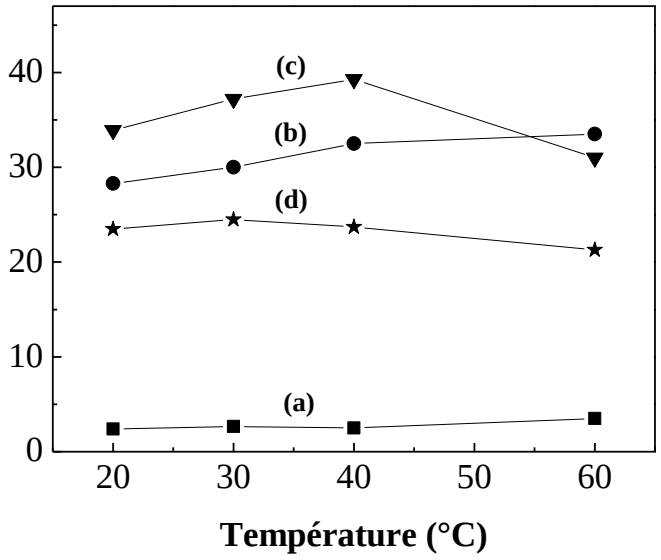


Figure III.1.22 : Variation de la capacité haute fréquence en fonction de la température dans le cas d'une électrode de cuivre recouverte de tartre plongée dans une eau CCP chargée en sels à 10^{-1} M et en absence et en présence de 80 µL.L^{-1} de MEDPHOS. (a): CCP + 10^{-1} M K_2SO_4, (b): CCP + 10^{-1} M K_2SO_4 + 80 µL.L^{-1} MEDPHOS, (c): CCP + 10^{-1} M $MgSO_4$, (d): CCP + 10^{-1} M $MgSO_4$ + 80 µL.L^{-1} MEDPHOS

III.1.5 CONCLUSION

La cinétique de précipitation du carbonate de calcium sous l'effet de la réduction cathodique de l'oxygène dissous a été étudiée. Différentes techniques électrochimiques telles que la chronoampérométrie, la spectroscopie d'impédance électrochimique associées à des méthodes de caractérisation de surface (MEB, EDX, DRX, Raman) ont été utilisés afin de suivre la croissance du tartre sur une électrode en cuivre massif plongée dans une eau CCP à 30 °F. Il a été montré que le dépôt formé après 150 minutes d'immersion en imposant un potentiel approprié, déduit par les courbes chronoampérométriques tracées, est formé de deux variétés cristallographiques : la calcite et la vatérite avec une prédominance marquante pour la première qui croit en hauteur couvrant ainsi rapidement les cristaux de la vatérite formés aux premiers instants de polarisation.

Une étude de l'action spécifique de certains paramètres (composition de l'eau, concentration en sulfates, température) sur la cinétique d'entartrage a été réalisée. Ainsi, nous avons pu

mettre en évidence l'effet retardateur de l'ion sulfate notamment à des teneurs élevées (10^{-1} M). Cet effet est plus prononcé en présence du magnésium dans la solution.

Une synergie entre l'effet retardateur des sulfates et l'effet de l'inhibiteur testé a été constatée qui se traduit par une inhibition plus prononcée du dépôt de tartre. La valeur de 80 µL/L correspondant à la concentration optimale est recommandée dans nos conditions d'essais. Nous avons également montré que l'augmentation de la température favorise la formation rapide du tartre dans une eau calcocarboniquement pure tandis que sur la cinétique de précipitation du carbonate de calcium en milieu K_2SO_4 (10^{-1} M), elle n'a aucun effet. En outre, un résultat intéressant a été observé et mériterait d'être approfondi. L'inhibiteur MEDPHOS n'est stable dans l'intervalle de température étudié que dans le milieu K_2SO_4. Ce travail développé dans un premier temps sur un substrat polycristallin a été abordé dans le souci de caractériser l'entartrage et d'en prévoir les méfaits. En effet, le suivi de l'entartrage est techniquement important soit pour prévoir la limite d'utilisation des installations soit pour optimiser l'addition d'inhibiteurs envisagés. Cependant, à partir de ce problème d'intérêt pratique, nos travaux se sont ensuite orientés vers une approche plus fondamentale : la compréhension du mécanisme de précipitation de la calcite de manière exclusive.

Partie 2:

Cristallisation de la calcite sur des substrats orientés

Partie III. 2

Cristallisation de la calcite sur des substrats orientés

III.2.1 Cristallisation de la calcite sur l'or (111)

Le dépôt induit par électrochimie de la calcite sur l'or évaporé thermiquement sur du mica a été suivi par les tracés des courbes d'évolution du courant cathodique en fonction du temps à un potentiel imposé de -1 V/ECS pour une solution carboniquement pure à 30°F. Notre intérêt s'est porté sur les premiers instants de formation de carbonate de calcium, en l'occurrence l'étape de nucléation. La circulation continue de la solution électrolytique dans la cellule assure le renouvellement de la solution à la surface de l'électrode tout en permettant le suivi du pH.

L'analyse de surface *In-situ* par microscopie optique est utilisée pour suivre le processus de nucléation et de croissance des cristaux sur l'or à travers un objectif focalisé sur le centre du substrat. La figure III.2.1 présente des photos prises par le microscope au cours de la précipitation de la calcite, qui montre la formation des premiers nucléïs formés après quelques secondes de polarisation de l'électrode. Au fil du temps, les nucléïs prenante une forme très ordonnée et des structures orientées, sont observées et couvrent progressivement la surface de l'électrode (Figure III.2.1b). La nucléation paraît homogène et les cristaux sont de formes pyramidales dont les faciès triangulaires croissent en hauteur.

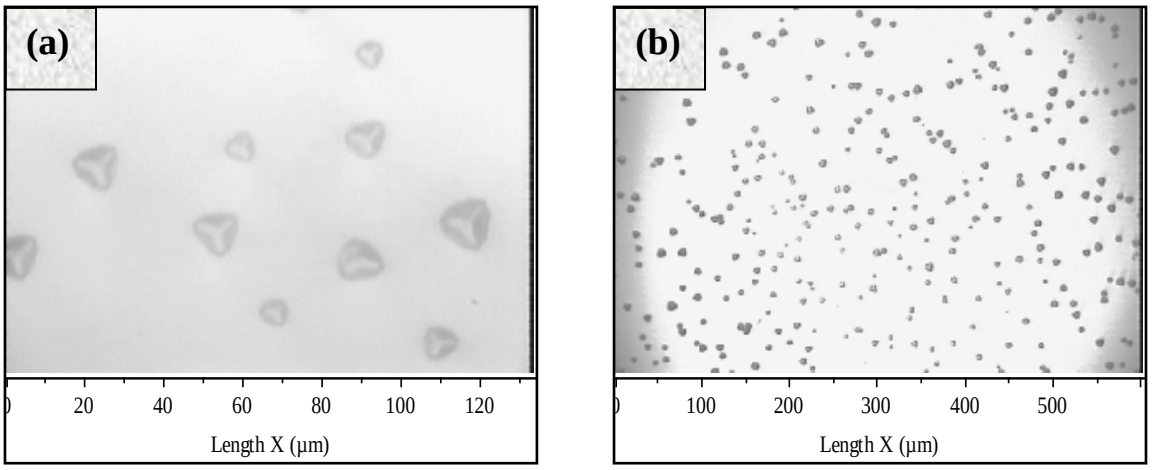


Figure III.2.1 : Image prise par microscope de cristaux de calcite en pleine croissance sur un film d'or.

L'analyse effectuée par microscopie électronique à balayage (MEB) sur le même échantillon (Figure III.2.2) confirme la présence de cristaux orientés de faciès très uniformes sur la surface de l'électrode, ce qui est en parfait accord avec les observations optiques. Nous remarquons que la seule variété cristallographique formée est la rhomboédrique ; aucune autre forme n'est observée sur la surface de l'électrode. La figure III.2.2d nous donne une vue à 45° d'un cristal de calcite déposé par induction électrochimique sur l'or.

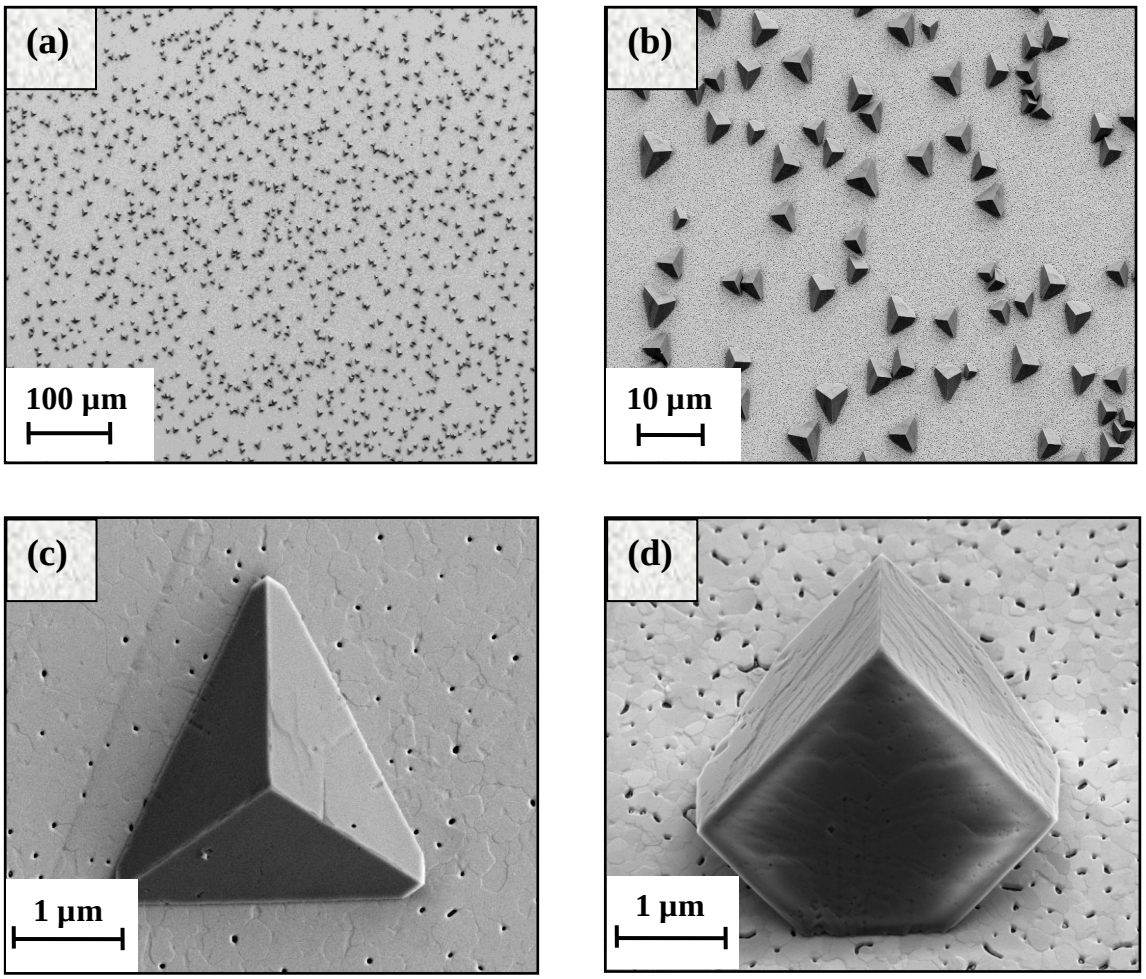


Figure III.2.2 : Images MEB de cristaux formés sur l'or (111), (a) : 100 µm, (b) : 10 µm, (c) : 1 µm, (d) : Vue à 45° par rapport au plan d'or

III.2.1.1 Effet du temps de dépôt de calcite

Afin de déterminer l'influence du temps de dépôt sur la cristallisation de la calcite sur un substrat d'or monoorienté, une série d'expériences a été menée visant à déposer électrochimiquement au potentiel de -1 V/ECS le carbonate de calcium et suivre sa

morphologie en fonction du temps. Les micrographies obtenues sont regroupés sur la figure III.2.3.

Deux aspects sont à relever des images prises par microscope électronique à balayage :

- Quelque soit le temps de dépôt, la variété cristallographique formée est la même et aucune transformation des cristaux n'est observée. De plus, ces cristaux gardent la même orientation durant leur croissance.

- La nucléation des cristaux ne se fait pas qu'aux premiers instants de polarisation mais elle continue au cours du temps : les premiers cristaux croissent tandis que d'autres apparaissent. Par conséquent, la surface de l'or reste active tant que la polarisation est appliquée.

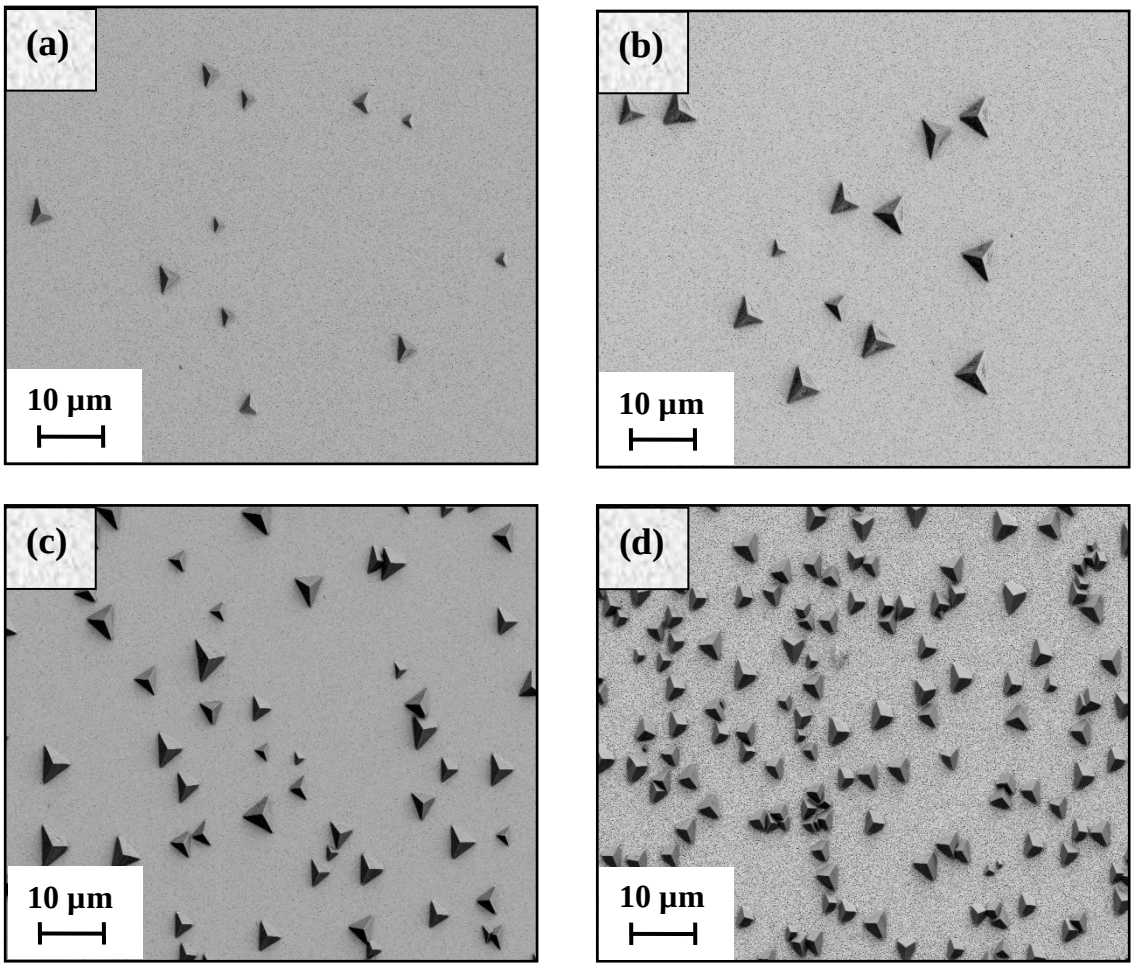


Figure III.2.3 : Images MEB de cristaux formés sur l'or (111) à différents temps de polarisation, (a) : 1 min, (b) : 2 min, (c) : 5 min, (d) : 10 min

III.2.1.2 Effet de la concentration en ions calcium

La figure III.2.4 montre l'influence de la concentration en ions calcium sur le phénomène de nucléation-croissance des cristaux. En effet, les photos MEB prises pour les trois titres hydrotimétriques qui ont été testés (20, 30 et 40°F) pour un même temps de polarisation (10 min), montrent que plus la concentration en calcium est élevée plus la vitesse de nucléation est rapide. De plus, une fois les cristaux formés, leur croissance avec le temps devient plus rapide. La forme des cristaux obtenus est dans tous les cas de type pyramidal.

En conclusion, l'augmentation de la concentration en ions calcium engendre l'accélération de la vitesse de nucléation des cristaux sans changer leur orientation.

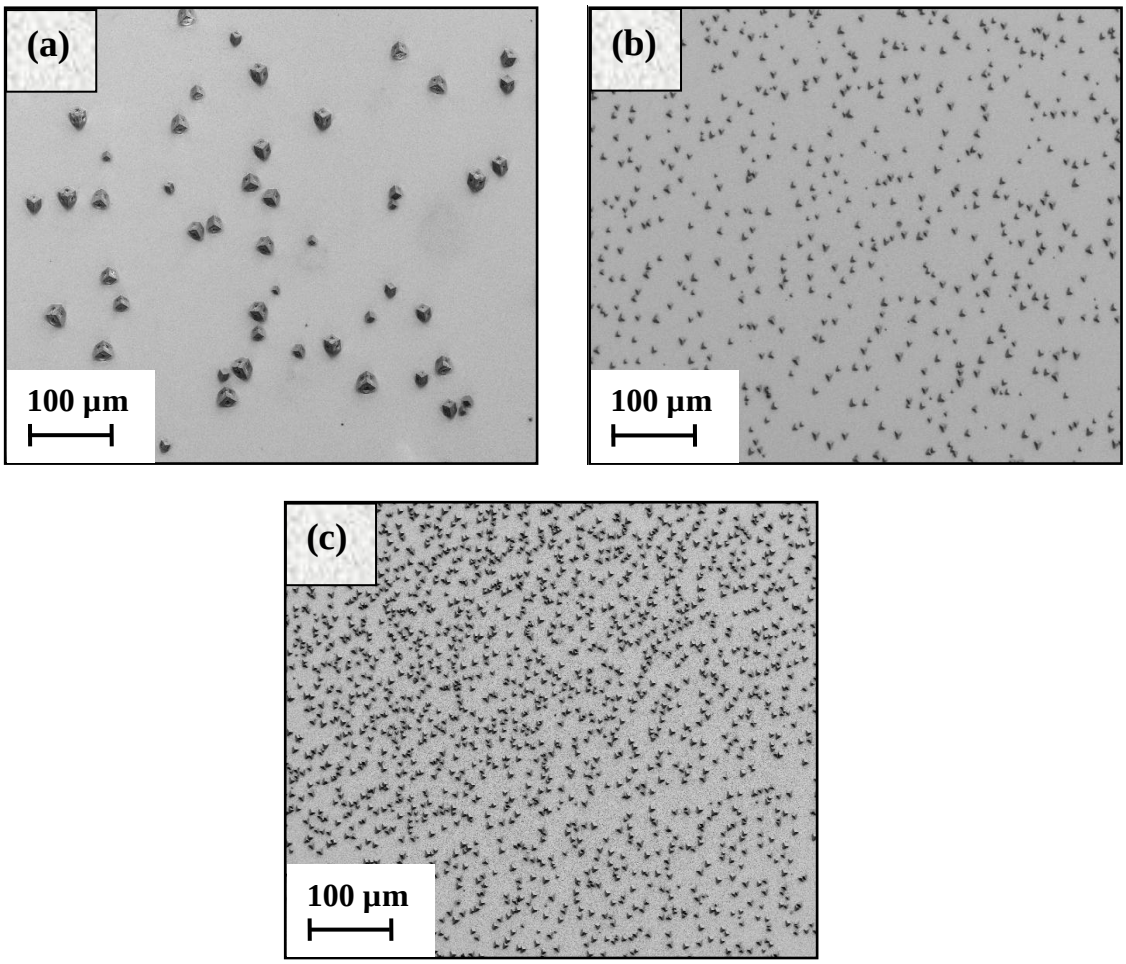


Figure III.2.4 : Images MEB de cristaux formés sur l'or (111) à différentes concentrations en ions calcium, (a) : 20 °F, (b) : 30°F, (c) : 40 °F

III.2.1.3 Identification des cristaux formés

Pour connaitre la variété cristallographique des cristaux formés, une analyse par spectroscopie Raman a été effectuée. Le spectre enregistré sur un cristal (Figure III.2.5) révèle la présence des cinq bandes principales caractéristiques de la calcite pure : 1745, 1430, 1085, 712 et 285 cm^{-1} (Gabrielli et coll. 2000). Le même spectre est obtenu quelque soit le cristal choisit pour faire l'analyse, en particulier les rapports d'intensité entre les différentes bandes demeurent constants. La seule variable est l'intensité des pics en fonction de la grosseur du cristal : les pics enregistrés sur des petits cristaux présentent une intensité plus faible que ceux enregistrés sur des cristaux à croissance avancée.

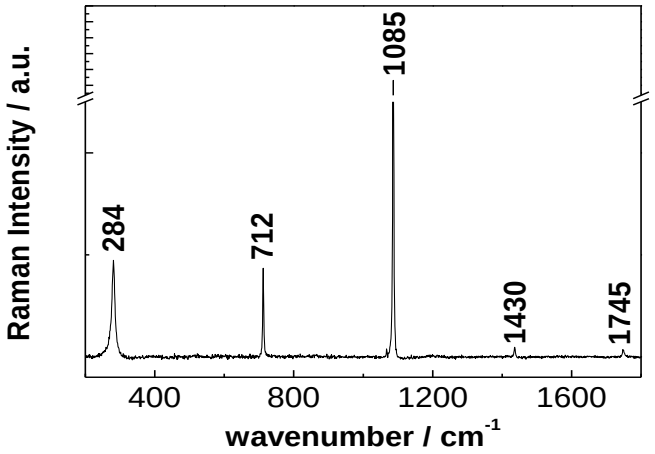


Figure III.2.5 : Spectre Raman d'un cristal de calcite épitaxiée sur l'or (111)

Conjointement, l'analyse élémentaire EDS de la figure III.2.6 laisse apparaitre des pics intenses de calcium et d'oxygène, principaux constituants de la calcite et leur quantification est résumée dans le tableau III.2.1. La proportion de l'oxygène est élevée par rapport à celle du calcium et ceci est dû à une suroxygénation du milieu.

Atome	% atomique	Atome	% atomique
Or	0.30	Potassium	0.05
Silice	0.08	Aluminium	0.06
Oxygène	**70.81**	**Calcium**	**28.71**

Tableau III.2.1 : Analyse élémentaire des constituants d'un cristal de calcite épitaxiée

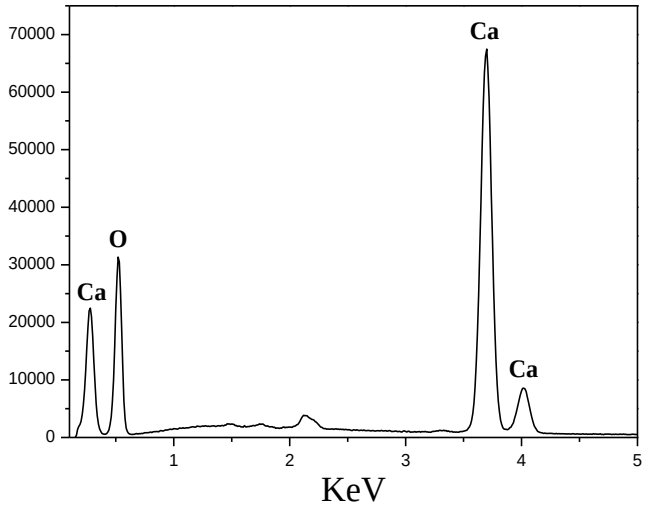


Figure III.2.6 : Spectre EDS d'un cristal de calcite épitaxiée sur l'or (111)

L'analyse élémentaire a révélé aussi la présence d'une quantité très faible d'or liée au substrat ainsi que des pourcentages insignifiants de silice, de potassium et d'aluminium qui sont les principaux constituants du mica.

A la lumière des résultats trouvés, nous pouvons conclure que la formation de la calcite monoorientée sur un substrat d'or (111) est désormais possible sans utilisation de templates et l'opération est réalisée avec succès.

III.2.2 Cristallisation de la calcite sur l'argent (111)

III.2.2.1 Cristallisation de la calcite sur un dépôt électrochimique d'argent

Dans le but de vérifier la sélectivité de la surface d'or vis-à-vis de la cristallisation de la calcite épitaxiée, le carbonate de calcium est déposé sur de l'argent orienté. Ce substrat est dans un premier temps préparé par dépôt électrochimique d'argent sur un film d'or en milieu acide sulfurique (paragraphe II.4.4 du chapitre II).

Le film d'argent fraichement formé est immédiatement rincé avec de l'eau bidistillée, séché avec de l'argon et puis transféré dans la cellule fermée pour qu'il soit polarisé au potentiel de réduction de l'oxygène dissous dans le milieu de carbonate de calcium. Le rinçage et le séchage sont effectués pour éviter toute autre précipitation au contact avec l'air ambiant. Le résultat du dépôt de la calcite est illustré sur les images MEB

de la figure III.2.7. Nous observons une formation réussite de calcite monoorientée sur toute la surface libre entre les cristaux d'argent (en blanc sur l'image MEB). Malgré cela, nous ne pouvons pas trancher sur la sélectivité de l'argent déposé électrochimiquement vis-à-vis de la cristallisation de la calcite pour cause de non homogénéité du dépôt d'argent sur la surface de l'or. Ceci nous a conduit à tenter de cristalliser la calcite sur de l'argent évaporé thermiquement sur du mica.

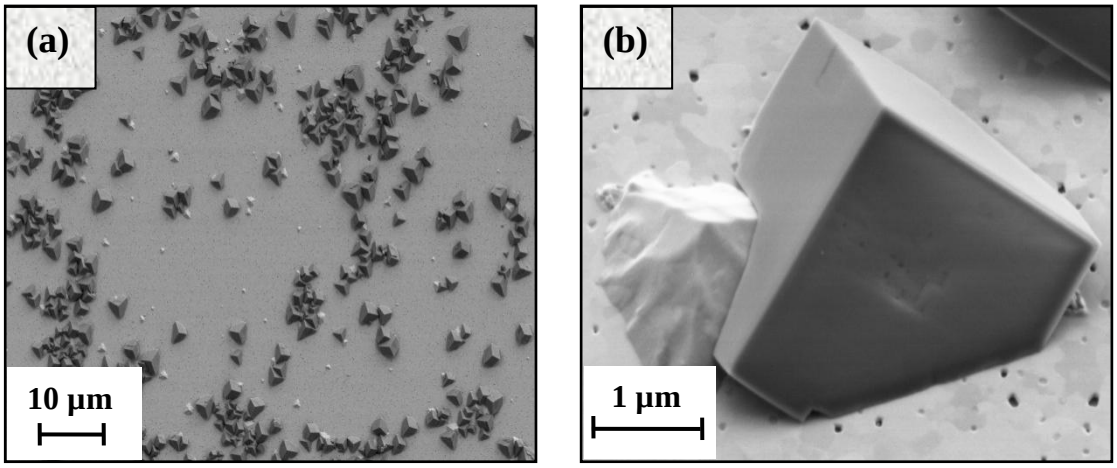


Figure III.2.7 : Images MEB de cristaux de calcite sur de l'argent déposé électrochimiquement d'une manière non homogène sur l'or (111)

III.2.2.2 Cristallisation de la calcite sur de l'argent évaporé thermiquement sur du mica

L'image prise par le microscope électronique à balayage relative à la cristallisation de la calcite sur l'argent (111) obtenue après polarisation potentiostatique (-1V/ECS) est illustrée sur la figure III.2.8a.

La première constatation que nous pouvons faire est relative au substrat. L'argent parait parfaitement uniforme, continu et lisse à l'échelle micrométrique, ce qui est évidemment favorable à une cristallisation homogène de la calcite. Cependant, les cristaux observés (de la calcite confirmée par l'analyse élémentaire EDS de la figure III.2.8b) sont, certes, uniformément répartis sur la surface de l'électrode mais leur forme est aléatoire et sans aucune orientation spécifique.

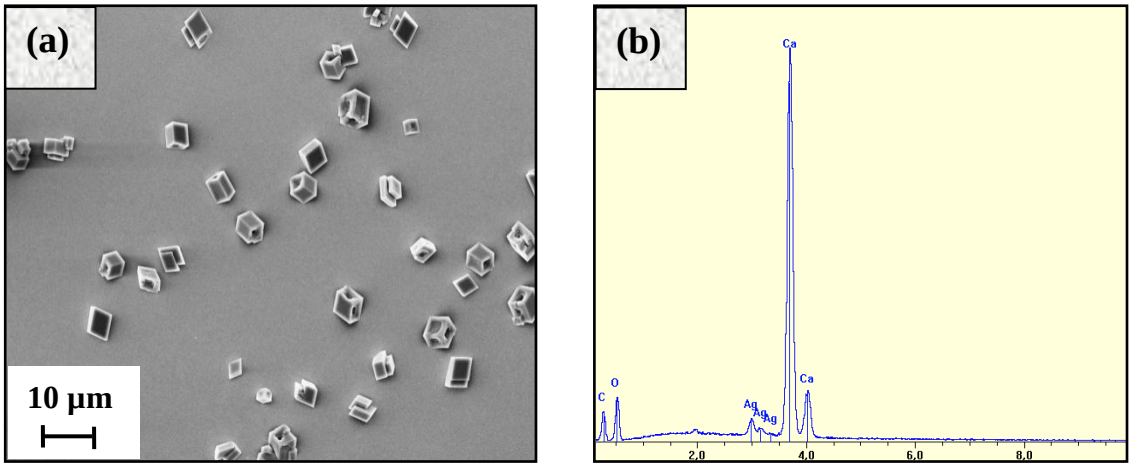


Figure III.2.8 : (a) : Image MEB de cristaux déposés sur l'argent évaporé thermiquement sur du mica en imposant un potentiel de -1 V/ECS, (b) : Analyse EDS d'un seul cristal

Pour tenter d'expliquer la cause de cette non orientation de la calcite sur l'argent évaporé sur du mica, nous avons tracé les voltammogrammes relatifs à l'argent et l'or dans une eau carboniquement pure dans le but de situer parfaitement le potentiel de réduction de l'oxygène dissous pour le substrat d'argent.

Les deux courbes voltampérométriques de la figure III.2.9 sont presque superposables. Par conséquent, le potentiel utilisé pour la cristallisation de la calcite est bien celui de la réduction de l'oxygène dissout (-1 V/ECS).

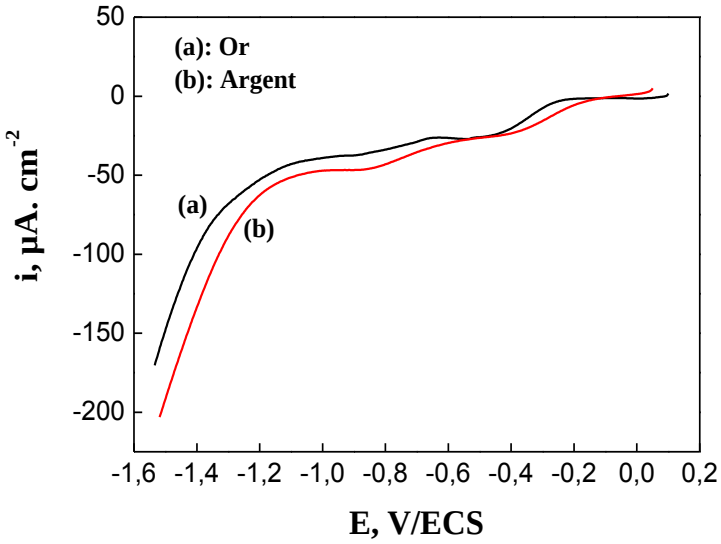


Figure III.2.9 : Courbes de polarisation cathodique relatives à la solution calco-carboniquement pure pour différents substrats, (a) : Or (111), (b) : Argent (111)

Nous avons alors procédé à l'électrodéposition du carbonate de calcium sur l'argent en variant le potentiel du moins au plus cathodique par rapport à -1 V/ECS, à savoir : -0,9, -1,2 et -1,4 V/ECS. Les résultats sont regroupés sur la figure III.2.10.

L'image (a) de cette figure prise par le microscope électronique à balayage laisse apparaitre une surface nette presque exempte de cristaux pour un potentiel imposé de -0,9 V/ECS, tandis qu'à -1,2 V/ECS, la surface est remplie de cristaux de calcite rhomboédrique sous différentes orientations cristallographiques (Image (b)). Quant au potentiel plus cathodique, c'est-à-dire -1,4 V/ECS, la calcite formée est bien épitaxiée (Image (c)). Les cristaux sont parfaitement orientés et possèdent la même structure que ceux obtenus sur le substrat d'or (111).

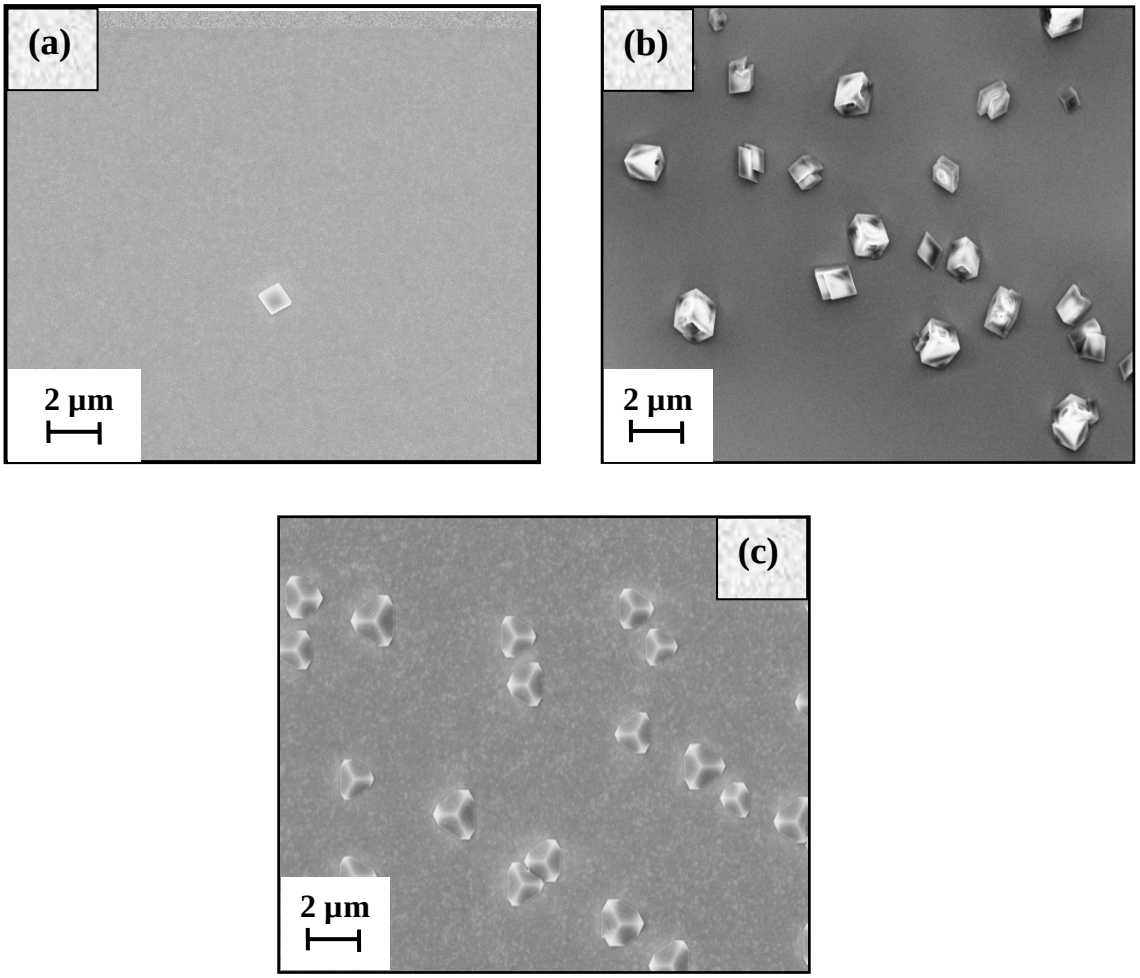


Figure III.2.10 : Images MEB de dépôts de calcite sur l'argent évaporé thermiquement sur du mica à différents potentiels imposé, (a) : -0,9 V/ECS, (b) : -1,2 V/ECS, (c) : -1,4 V/ECS

Au terme de cette partie, nous pouvons conclure qu'il est bien possible de former de la calcite mono orientée sur de l'argent évaporé thermiquement sur du mica. Par conséquent le comportement de l'argent (111) vis-à-vis de la cristallisation contrôlée de la calcite est similaire à celui de l'or (111) à la valeur du potentiel à appliquer près.

III.2.3 Cristallisation de la calcite sur du dépôt électrochimique de cuivre

Pour rechercher la faisabilité de formation de la calcite épitaxitée sur le cuivre orienté, nous avons suivit les étapes suivantes :

- ✓ Préparer un dépôt de cuivre (1 × 1) sur l'or (111)
- ✓ Cristalliser de la calcite sur le cuivre (1 × 1)
- ✓ Dissoudre le cuivre et la calcite dans l'acide sulfurique
- ✓ Recristalliser de la calcite sur le même film d'or.

III.2.3.1 Préparation du dépôt de cuivre (111) sur l'or (111)

La procédure de dépôt de cuivre (111) sur l'or (111) est présentée dans le paragraphe II.4.5 du chapitre II. Il y a lieu de signaler que les trois prochaines étapes, en l'occurrence l'étape de dépôt de la calcite sur le cuivre (111), la dissolution anodique et la recristallisation de la calcite sur l'or, sont suivies par imagerie Raman *In-situ*. Cette technique nous permet de bien suivre la croissance et la forme des cristaux ainsi obtenus.

III.2.3.2 Cristallisation de la calcite sur le cuivre (111)

L'image de la figure III.2.11 prise par le microscope *In-situ* laisse apparaitre des cristaux de calcite de forme bien différente de celle enregistrée sur l'or (111) et qui se rapproche beaucoup plus de la forme de calcite précipitée sur l'argent à faible potentiel cathodique.

L'analyse *Ex-situ* de l'échantillon par microscope électronique à balayage (MEB) (Figure III.2.12) montre une cristallisation homogène sur toute la surface du film de cuivre (111) de cristaux de calcite parallépipédiques sans aucun ordre d'orientation. L'analyse élémentaire EDS du même échantillon laisse apparaitre un pourcentage atomique important en oxygène et en calcium, principaux constituants de la calcite, ainsi qu'une proportion de cuivre et d'or. Nous remarquons que le faisceau détecte tout de même l'or à travers le

cristal, ce qui est logique si on considère l'épaisseur du film d'or est huit fois plus grand que celui du cuivre (Tableau III.2.2).

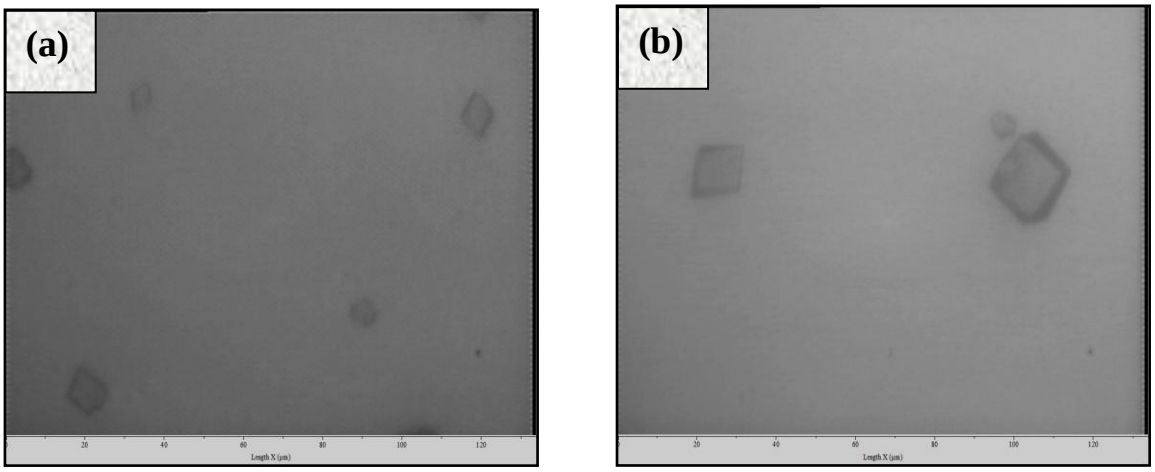


Figure III.2.11 : Images prises par microscope In-situ de cristaux de calcite déposés sur le cuivre.

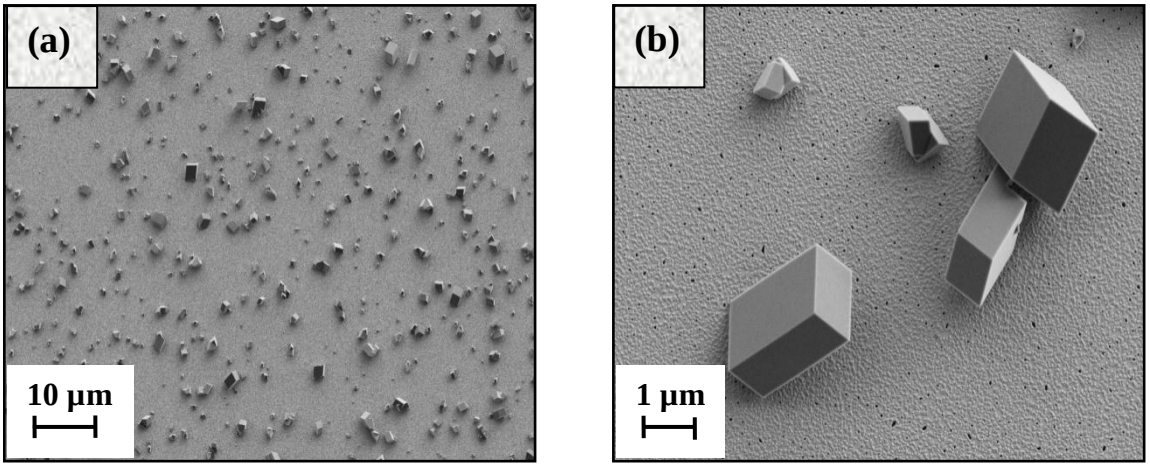


Figure III.2.12 : Images MEB de cristaux de calcite cristallisés sur le cuivre déposé électrochimiquement sur l'or (111) à E= -1 V/ECS.

Elément	% atomique	Elément	% atomique
Oxygéne	76.02	Potassium	0.38
Calcium	22.53	Aluminium	0.24
Cuivre	**0.37**	**Or**	**0.23**

Tableau III.2.2 : Analyse élémentaire d'un cristal de calcite cristallisé sur du cuivre déposé électrochimiquement sur l'or (111)

La non épitaxie de la calcite sur le cuivre (111) nous a poussé à explorer l'effet du potentiel d'électrodéposition de la calcite sur l'orientation de celle-ci. Pour ce faire, nous avons cristallisé le carbonate de calcium à un potentiel de -1,2 V/ECS dans une eau carboniquement pure. Le résultat présenté sur la figure III.2.13 laisse apparaitre une surface remplie de cristaux de calcite rhomboédriques sans aucun ordre d'orientation, ce qui laisse penser que le potentiel imposé n'a aucune influence sur l'orientation de la calcite sur le cuivre (111).

A la lumière de ces résultats, nous pouvons conclure que même si le cuivre est parfaitement orienté <111>, il ne possède pas le pouvoir de cristalliser d'une manière orientée de la calcite et ce, quelque soit le potentiel imposé.

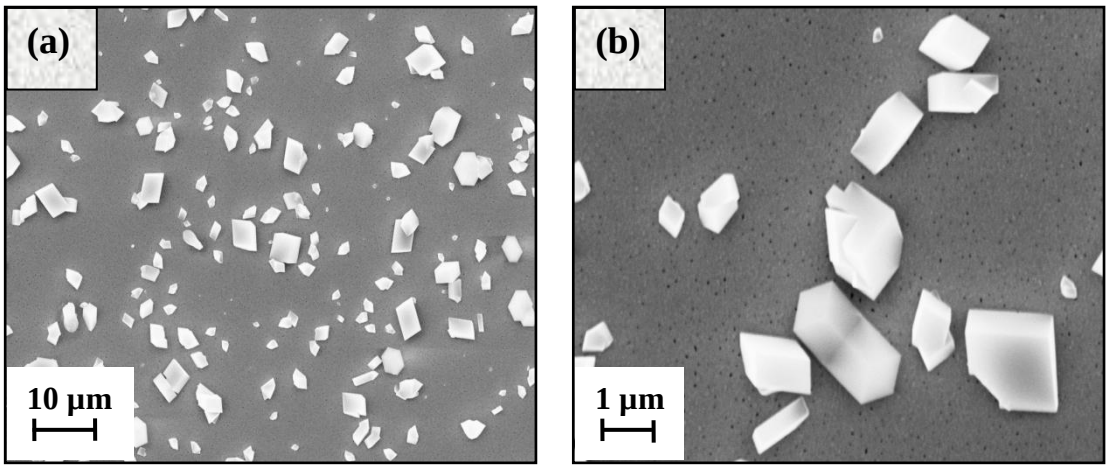


Figure III.2.13 : Images MEB de cristaux de calcite cristallisés sur le cuivre déposé électrochimiquement sur l'or (111) à E= -1,2 V/ECS.

III.2.3.3 Dissolution anodique du film de cuivre et de la calcite

Afin de faire dissoudre aussi bien le film de cuivre (111) et la calcite pré-déposée sur ce film, nous avons appliqué un potentiel de 0,06 V/ECS dans une solution d'acide sulfurique 0,05 M. Ce potentiel, supérieur à $E_{abondon}$ du film de cuivre dans cette même solution, permet la dissolution du cuivre en ions cuivreux. D'ailleurs, le diagramme de Pourbaix de ce métal confirme bien que dans ces conditions opératoires, se sont les ions (Cu^{2+}) qui seront formés. Par conséquent, le film de cuivre va se dissoudre.
D'autre part, le pH acide de l'électrolyte permettra la dissolution immédiate de la calcite.

Une fois le potentiel de dissolution anodique appliqué, rapidement nous observons la dissolution et la disparition totale de la calcite et du cuivre au bout de 60 s. Ainsi, nous remarquons la restitution de la surface de l'or qui parait en couleur plus éclatante et plus claire que celle du cuivre. Il y a lieu de signaler que l'imagerie *In-situ* est donnée en noir et blanc. Pour une meilleure illustration, nous présenterons en figure III.2.14 une image prise par le spectromètre de la même surface d'échantillon qui été recouverte de calcite après dissolution.

Figure III.2.14 : Image prise par microscope In-situ de la surface d'or après dissolution du cuivre et de la calcite.

III.2.3.4 Re-cristallisation de la calcite sur le même échantillon d'or

Avant de procéder à la polarisation au potentiel de réduction de l'oxygène dissout de la surface d'or, la cellule est soigneusement nettoyée avec un passage continu d'eau bidistillée pour évacuer toute trace d'acide sulfurique.

Aux premiers instants de l'électrodéposition, les premiers cristaux de calcite épitaxiée commencent à apparaitre et la forme pyramidale prend place. L'image de la figure III.2.15a prise toujours par le microscope In-situ montre que la calcite est aussi bien orientée sur cet échantillon qui a subit plusieurs polarisations que celle formée sur une surface d'or fraichement recuite.

Réciproquement, l'image MEB de l'échantillon présente des cristaux de calcite parfaitement épitaxiés sans aucun défaut avec des faciès bien définit (Figure III.2.15b). Ce résultat laisse croire que lors de la déposition du cuivre sur l'or, celui-ci reste non

reconstruit et garde son orientation <111>. Cette hypothèse est largement appuyée par le travail de Will et coll. 1995 qui ont effectués plusieurs analyses STM d'une surface d'or <111> à différents potentiels d'adsorption et de désorption du cuivre en milieu d'acide sulfurique et le résultat est tel que la surface d'or reste intact et toujours bien orientée.

Deux comportements différents sont enregistrés quant à la cristallisation de la calcite sur le cuivre (111) déposé électrochimiquement sur l'or <111> et celui sur l'or directement. La conclusion que nous pouvons tirer de cette partie est que l'épitaxie de la calcite est une particularité et une propriété sélective des surfaces d'or et d'argent orientées <111>. Ceci peut être dû aux paramètres de maille des deux métaux qui sont presque identiques (a_{Ag}= 4.09 Å, a_{Au}= 4.08 Å) (Rooryck et coll. 2000). Cependant, une différence considérable existe entre ces deux substrats au regard de leur énergie de surface (γ_{Ag}= 1.3 J.m^{-2}, γ_{Au}= 1.6 J.m^{-2}) (Tyson et coll. 1977) et du potentiel à charge nulle *pcn* ($pcn_{Ag(111)}$ = -0.5 V / ENH, $pcn_{Au(111)}$ = 0.5 V / ENH (Trasatti 1995). Tout ces paramètres peuvent être à l'origine du décalage du potentiel de polarisation nécessaire à la formation de la calcite épitaxiée de -1 V/ECS à -1,4 V/ECS entre l'or et l'argent. Par contre, le paramètre de maille du cuivre (a_{Cu}= 3,62 Å) n'autorise pas l'orientation des cristaux de calcite quelque soit le potentiel appliqué bien que son pcn ($pcn_{Cu(111)}$= -0,7 V / ENH) soit très proche de celui de l'argent (Lukomska et coll. 2004).

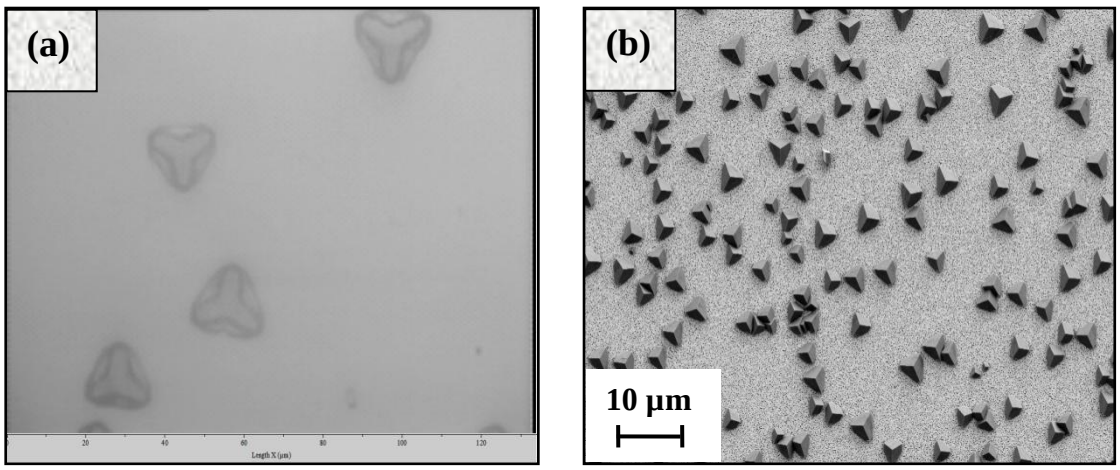


Figure III.2.15 : (a) : Image prise par microscope In-situ, (b) : Image MEB de cristaux de calcite déposés sur l'or après dissolution du cuivre et de la calcite

Au terme de notre étude de cristallisation du carbonate de calcium sur des films orientés évaporé thermiquement (or et argent) ou déposés électrochimiquement (cuivre sur

or) induite par le phénomène d'entartrage électrochimique accéléré et au regard du nombre important d'expériences effectuées lors de ce travail, il n'a jamais eu formation de vatérite sur aucune des surfaces utilisées. Ce qui n'est pas le cas des surfaces polycristallines sujettes à différents traitements sur lesquelles deux variétés cristallographiques sont observées : calcite et vatérite (Rinat et coll. 2005, Gabrielli et coll. 2000, Chen et coll. 2005). Ce comportement est en contradiction avec les lois thermodynamiques et la seule explication plausible est que la surface homogène des films orientés permet d'éviter les variations de pH local qui peuvent conduire à la formation de la vatérite.

Maintenant que l'étude de la sélectivité des surfaces métalliques monoorientées (Au, Ag et Cu) vis-à-vis de la cristallisation contrôlée de la calcite est élucidée, nous pencherons sur l'orientation exacte des cristaux épitaxiés. La symétrie d'ordre 3 des cristaux formés indique que l'axe c de la calcite est probablement perpendiculaire au plan d'or ce que nous allons vérifier par EBSD.

III.2.4 Mesures de Diffraction d'Electrons Rétrodiffusés (EBSD)

La figure III.2.16 présente un exemple de cliché (KIKUCHI) obtenu sur un cristal de calcite qui permet de donner son orientation. Ce cliché est indexé grâce à un programme de simulation OIM XM4 qui prend notamment en compte plusieurs paramètres (distance entre le centre de la caméra et l'échantillon analysé, la longueur d'onde des rayons X émis, la structure cristallographique et le paramètre de maille du matériau) et donne alors les indices de Miller de tous les plans diffractants (hkl) ainsi que l'orientation du cristal. Il en ressort de ce cliché que le cristal de calcite est orienté (001) parallèle à la surface d'or.

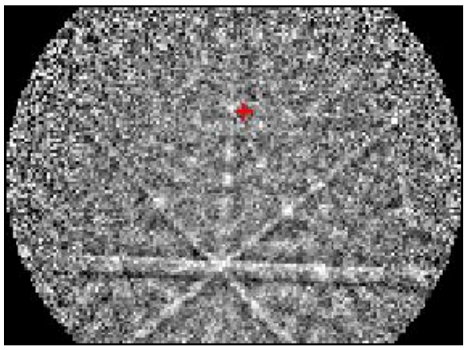


Figure III.2.16 : Cliché Kikuchi obtenu sur un cristal de calcite épitaxiée

Une autre représentation utilisée par l'analyse EBSD est la figure de pôle qui permet d'obtenir d'une manière directe l'orientation préférentielle du matériau. La figure de pôle

représentée sur la figure III.2.17a montre l'orientation (111) du film d'or en concordance avec celui de la cartographie d'orientation individuelle qui est présentée sur la figure II.20.
La figure de pôle représentée sur la figure III.2.17b montre l'orientation (001) du cristal de calcite avec la même erreur d'angle que le film d'or probablement due à la non planéité de l'échantillon sur la platine du microscope. Nous pouvons également noter une texture du film d'or dans le plan indiquée par la prépondérance violette sur l'anneau de diffraction (forte intensité) mais par soucis matériels (EBSD arrivé tard durant le stage et déménagement du laboratoire) nous n'avons pas pu l'étudier.

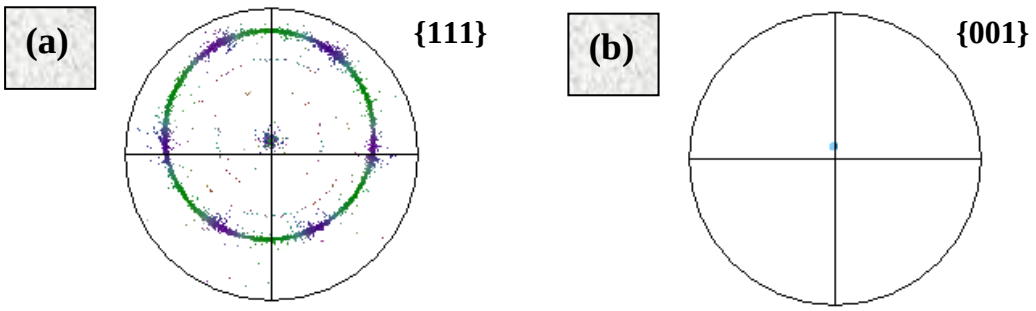


Figure III.2.17 : Figures de pôles relatives (a) : au substrat d'or et (b) : à la calcite

Une des premières conséquences de cette orientation préférentielle de la calcite est représentée sur la figure III.2.18 qui montre le plan (001) de la calcite directement au contact du plan (111) de l'or. Ceci permet de déduire que le premier plan en contact avec le film d'or est soit un plan calcium ou un plan carbonate.

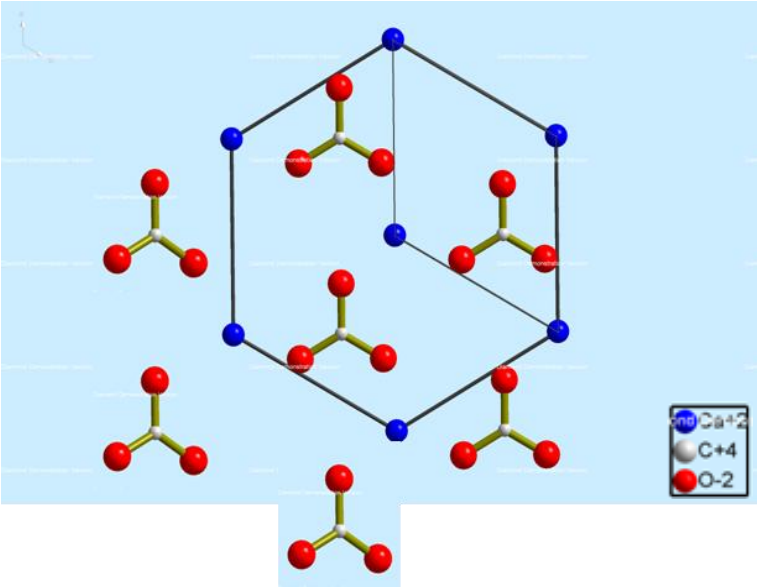


Figure III.2.18 : Représentation de la base hexagonale de la calcite

III.2.5 Relation d'épitaxie

Nous avons donc essayé de trouver une relation de distance entre les plans d'or et de calcite et nous avons pu dégager une seule et unique relation qui permet d'expliquer la parfaite épitaxie (Figure III.2.19 où nous avons représenté la calcite par un plan d'ion calcium pour simplifier le schéma). Cette relation entre plan (001) de calcite (plan de calcium ou de carbonate) et le plan (111) de l'or suggère un recouvrement R30° ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) de calcite qui couvre parfaitement la surface de l'or. Les distances caractéristiques sont alors a= $a_{calcite}$= 0,498 nm (Dove et coll. 1992) et a'= $\sqrt{\frac{3}{2}} * a_{Au}$= 0,499 nm (Dutta et coll. 1963). L'écart très faible (0,2 %) entre ces deux distances explique l'épitaxie observée.

En d'autre terme, pour avoir une épitaxie de la calcite sur l'or, il faut que le plan <001> de la calcite soit parallèle au plan <111> ($(111)_{Au}$//$(001)_{calcite}$) de l'or et disposer d'un angle 30° par rapport à celui-ci.

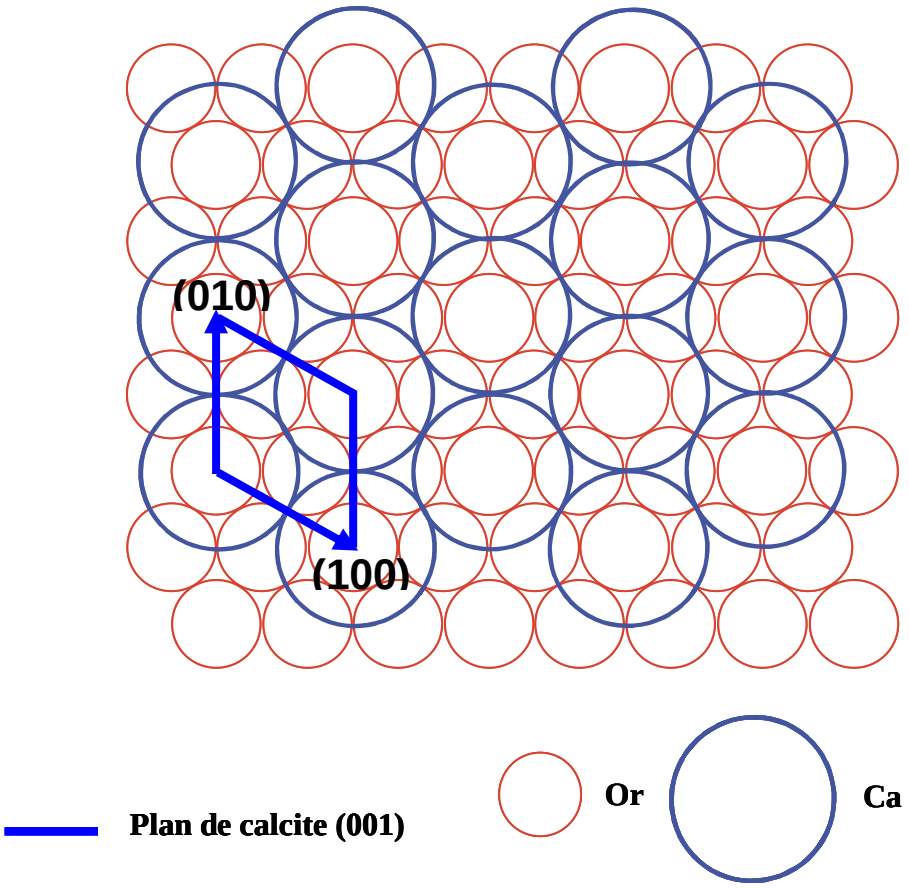


Figure III.2.19 : Relation d'épitaxie entre le plan d'or et le plan de calcium

III.2.6 L'orientation plane des cristaux de calcite

Nous présentons sur la figure III.2.20, une image MEB de calcite épitaxiées sur laquelle nous avons schématisés l'orientation plane de tous les cristaux présents. Excepté quelques rares cristaux, la même orientation plane est observée. Ceci est à mettre en relation avec la texture observée sur le film d'or et semble indiquer une orientation préférentielle dans le plan que nous n'avons pas pu étudier de manière plus approfondie.

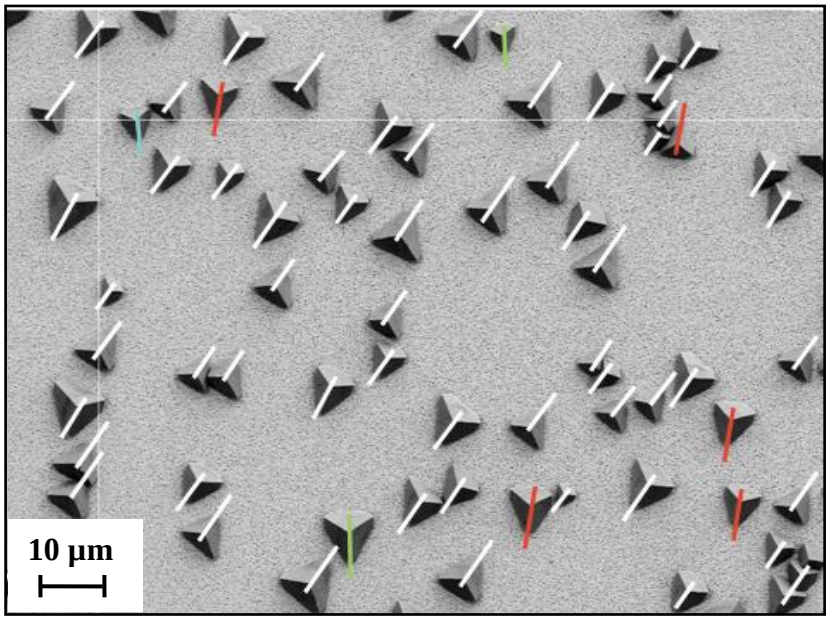


Figure III.2.20 : Orientation plane des cristaux de calcite épitaxiés sur l'or (111)

Avoir montré qu'il est possible de former de la calcite épitaxiée sur or sans l'aide de molécules organiques est à notre connaissance une première dans le domaine de la cristallisation contrôlée. Il reste toutefois à déterminer si possible la nature chimique du premier plan au contact de l'or, plan calcium ou plan carbonate ?

III.2.7 Nature anionique ou cationique du premier plan de calcite au contact de l'or

Nous tenterons dans ce qui suit de déterminer avec précision la nature du premier plan de calcite en contact avec l'or par une étude de la double couche par spectroscopie d'impédance électrochimique et des espèces adsorbées par spectroscopie Raman exaltée de surface (SERS).

III.2.7.1 Mesures par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

Le but de l'utilisation de la spectroscopie d'impédance électrochimique est, entre autres, la détermination de la charge de surface du film d'or à l'interface électrode / solution. Les sites chargés à la surface d'un solide immergé dans une solution influence la distribution spatiale des espèces en solution au voisinage de la surface. Les forces électrostatiques dues à la charge de surface attirent les espèces de charge opposée et repoussent celles de même charge.

Les courbes de la figure III.2.21 présente des diagrammes de Nyquist tracés sur la surface d'or (111) dans le milieu $KHCO_3$ 10^{-2} M à pH=7 à différents potentiels allant de 0,1 à -1,2 V/ECS. Pour ne pas trop charger la figure, seuls trois diagrammes correspondants aux potentiels 0,1, -0,6 et -1,2 V/ECS seront présentés. Au premier potentiel appliqué dans ce milieu neutre, le comportement de l'or est quasi-bloquant et la résistance de transfert lorsqu'elle est mesurable est supérieure à 100 KΩ.cm^2 (Diagramme a). Au fur et à mesure que le potentiel est cathodique, on distingue deux boules capacitives, l'une en hautes fréquences attribuée au transfert de charge électronique et la seconde en basses fréquences dû à la diffusion de l'oxygène dissout.

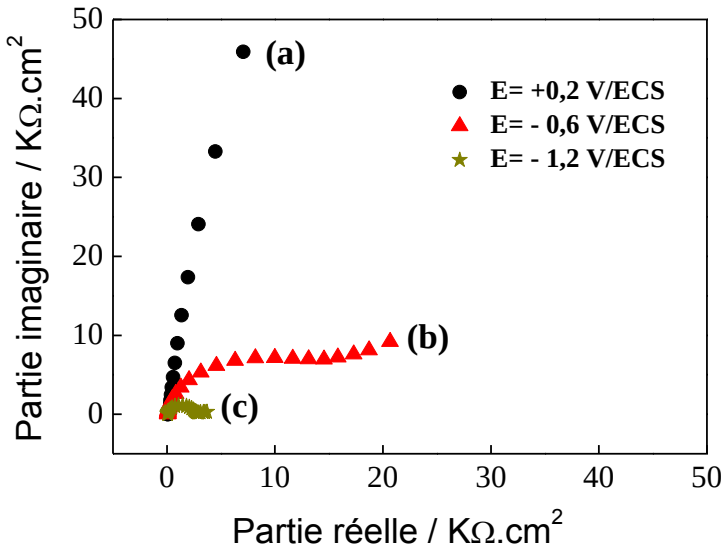
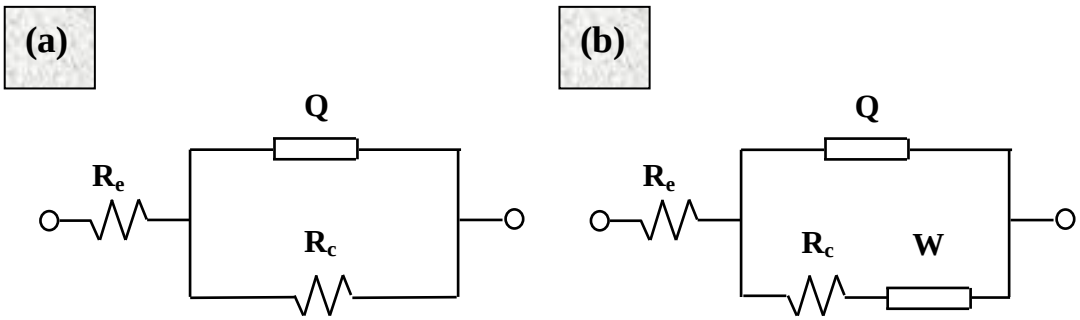


Figure III.2.21 : Diagrammes d'impédances obtenues pour une électrode d'or dans une solution $KHCO_3$ 10^{-2} M à pH=7 à différents potentiels imposé

Nous avons modélisé ces deux types de diagrammes par les deux circuits électriques équivalents suivants:

❖ Pour le cas du diagramme a, le modèle comporte une pseudocapacitance (Q, alpha) montée en parallèle avec une résistance de transfert de charge (R_{ct}) et l'ensemble est placé en série avec la résistance de l'électrolyte (R_e).

❖ Pour les deux autres diagrammes b et c, le modèle adopté comporte une pseudocapacitance (Q, alpha) montée en parallèle avec une résistance de transfert de charge (R_{ct}) et une impédance de diffusion de type warburg et l'ensemble est monté en serie avec la résistance de l'électrolyte (R_e).



Nos dépôts étant formés sur une mono couche (couche bidimensionnelle), la pseudocapacité peut alors être calculée à partir du modèle de Brug (Brug et coll. 1984) :

$$C_{dc} = Q \times (Q*R)^{(1-\alpha)/\alpha} \qquad \text{où} \qquad R = (1/R_e + 1/R_{ct})$$

Les valeurs de R_e, Q, α, R_{ct} ainsi que C_{dc} sont regroupés dans le tableau *III.2.3*.

E, V/ECS	R_e, Ω	R_{ct}, Ω	Q, $\Omega.cm^{-2}.s^{\alpha}$	α	C_{dc}, $\mu F.cm^{-2}$
0,1	160	126068	7,26 e^{-5}	0,96	39,50
0	229	12494	3,97 e^{-5}	0,961	21,14
- 0,1	235	4672	3,71 e^{-5}	0,964	20,73
-0,2	169	6559	4,35 e^{-5}	0,961	23,51
-0,3	153	12000	4,06 e^{-5}	0,938	14,95
-0,4	157	14000	3,30 e^{-5}	0,953	15,46
-0,5	218	11433	2,97 e^{-5}	0,966	17,07
-0,6	185	11359	2,88 e^{-5}	0,975	19,27
-0,7	178	12862	2,96 e^{-5}	0,972	18,92
-0,8	171	26306	3,52 e^{-5}	0,943	13,91
-0,9	174	36433	3,74 e^{-5}	0,945	15,32

-1,0	180	21128	3,82 e^{-5}	0,960	20,18
-1,1	184	10792	4,05 e^{-5}	0,968	24,44
-1,2	188	5758	4,34 e^{-5}	0,972	27,96

Tableau III.2.3 : Les valeurs de R_e, Q, α, R_{ct} et C_{dc} après modélisation

La variation de la pseudocapacité en fonction du potentiel de l'électrode d'or dans le milieu carbonate (Figure III.2.22) fait apparaitre une courbe sur laquelle nous pouvons situer une zone de valeur quasi constante de 15µF /cm^2 entre -0.9 et 0V/ECS (avec toutefois la présence d'un maximum de 20µF/cm^2 à -0.6/-0.7 V/ECS que nous attribuerons par la suite). Le potentiel de réduction de l'oxygène dissout, imposé pour la cristallisation de la calcite (-1V/ECS) se situe sur la remontée brutale de la valeur de la capacité de double couche du coté cathodique. Par conséquent, nous pouvons déduire que la surface de l'or au voisinage de l'électrolyte à ce potentiel est chargée négativement et que le Plan Helmholtz Interne PHI est chargé positivement par des cations présents en solution (Ca^{2+} ou H^+). Ainsi dit, le premier plan de calcite en contact avec la surface métallique ne peut être donc qu'un plan de calcium. Cette conclusion importante peut expliquer pourquoi cette épitaxie de la calcite sur l'or n'a jamais été rapportée par la littérature du fait que seul un potentiel électrochimique situé au dessous du potentiel piézoélectrique est capable d'induire la formation de cette première couche cationique.

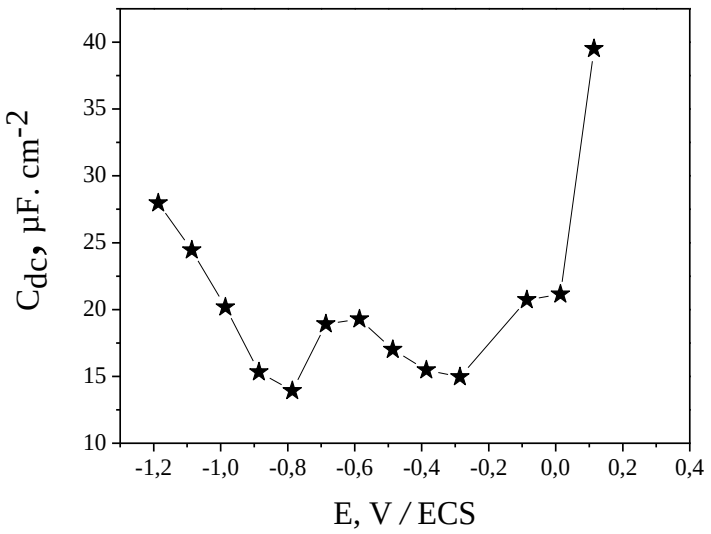


Figure III.2.22: Variation de la capacité de double couche en fonction du potentiel imposé à une électrode d'or plongée dans $KHCO_3$ 10^{-2} M à pH=7

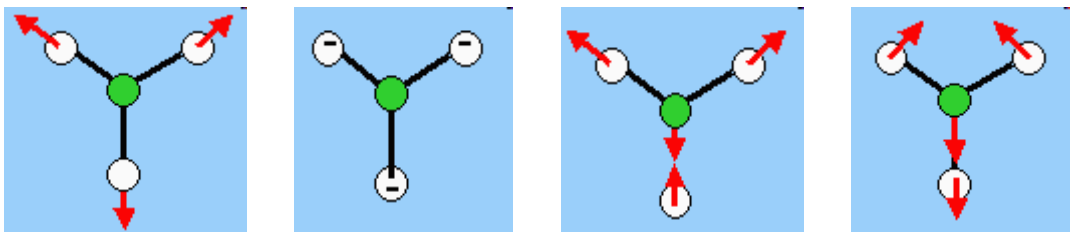
III.2.7.2 Adsorption des carbonates

Nous avons effectués des mesures par spectroscopie Raman SERS sur un film d'or de 40 nm d'épaisseur dans le milieu $NaClO_4$ 10^{-2} M (sel support pour l'électrochimie ; les perchlorates ne s'adsorbant pas à la surface de l'or) et K_2CO_3 10^{-3} M maintenu à pH=12. Le substrat est un film d'or d'orientation (111) identique aux substrats précédemment utilisés mais d'épaisseur plus faible pour se situer à la limite de percolation. Il est utilisé dans le seul but d'amplifier le signal Raman dans la gamme de mesure explorée, 300-1600 cm^{-1}, qui correspond aux vibrations de l'ion carbonate. En effet sous certaines conditions d'évaporation une bande d'adsorption centrée à 650 nm apparait dans le spectre UV-vis de ces films et correspond à un plasmon de surface qui va exalter le signal Raman (Allongue et coll. 2005).

Le pH=12 permet d'avoir uniquement des ions CO_3^{2-} en solution au regard du pKa de l'équilibre suivant qui est de 10,32:

$$HCO_3^- \longleftrightarrow CO_3^{2-} + H^+ \qquad III.2.1$$

L'ion carbonate en solution est plan, de symétrie D_{3h}, 3 vibrations sont donc attendues dans le spectre Raman (identique au cas de la calcite 1085, 1316, 713 cm^{-1}).



ν_1 (Raman) ν_2 (IR) ν_3 (Raman et IR) ν_4 (Raman et IR)

Figure III.2.23 : Vibrations de l'ion carbonate ; ν_1 : élongation symétrique (1065 cm^{-1}), ν_2 : balancement hors du plan (880 cm^{-1}), ν_3 : élongation antisymétrique (1400 cm^{-1}), ν_4 : balancement dans le plan (680 cm^{-1}).

Ce résultat est illustré sur le spectre de la figure III.2.24 enregistré pour une concentration de 10^{-1}M en carbonate (la bande à 1620 cm^{-1} correspond à la vibration de déformation de l'eau).

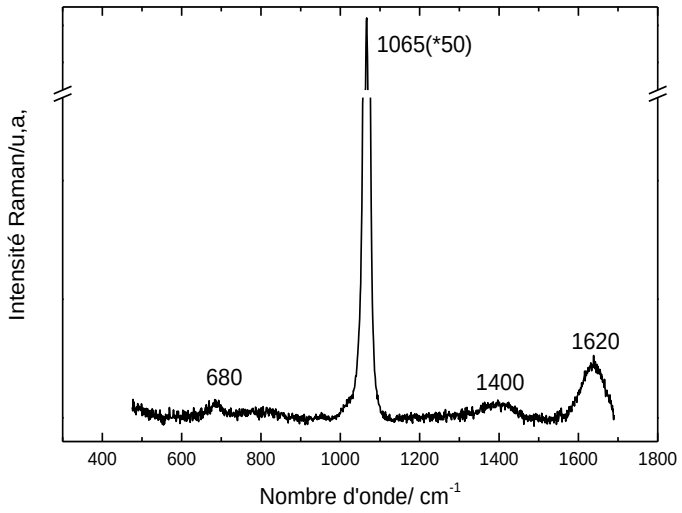


Figure III.2.24 : Spectre Raman d'une solution de $K_2CO_3 10^{-1}$ M

Par contre, la molécule une fois adsorbée change de symétrie (C_{2v} pour le complexe bidenté, C_s pour le complexe monodenté ou ponté). Les quatre vibrations sont alors actives en IR et Raman avec une levée de dégénérescence sur les deux vibrations ν_3 et ν_4 soit 6 vibrations possibles.

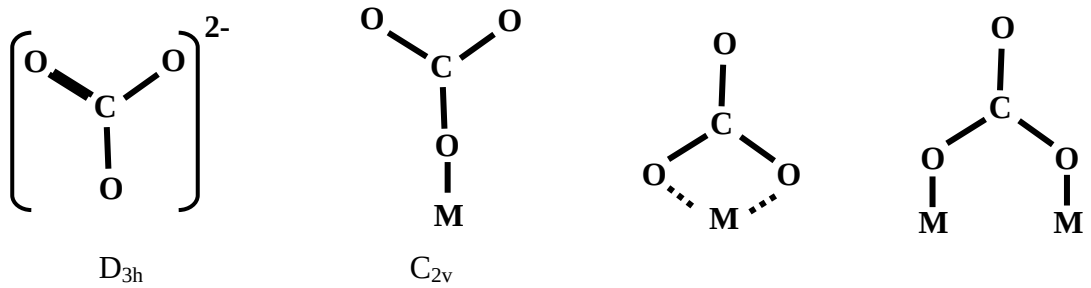


Figure III.2.25 : Vibrations du carbonate adsorbé

Les spectres Raman de la figure III.2.26 sont enregistrés à potentiel constant pendant un balayage de potentiel des valeurs anodiques vers les valeurs cathodiques. Le résultat fait apparaitre des bandes entre 880 et 1560 cm^{-1} dans la région des vibrations de l'ion carbonate pour des potentiels supérieurs à -0,386 V/ECS. Par contre, à -0,786 V/ECS ces bandes ont disparu du spectre.

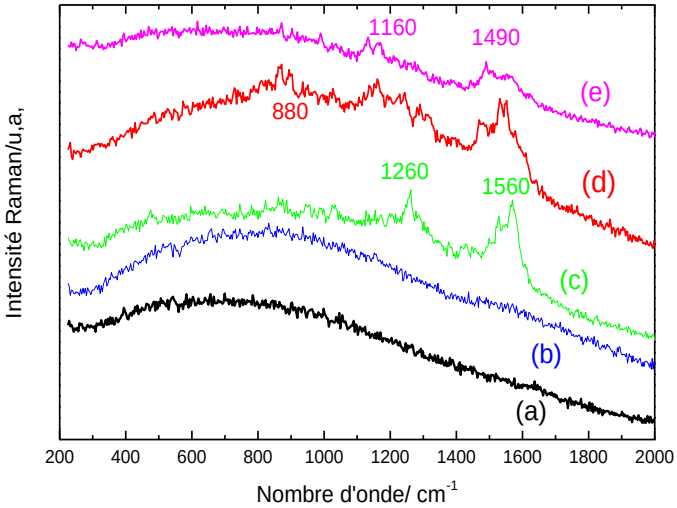


Figure III.2.26 : Spectres Raman enregistrés en fonction du potentiel sur une électrode Au(111) en milieu $NaClO_4$ 10^{-2} M + K_2CO_3 10^{-3} M pH 12, (a) : -0,886 V/ECS, (b) : -0,786 V/ECS, (c) : -0,386 V/ECS, (d) : -0,086 V/ECS, (e) :0,014 V/ECS

Le spectre (c) enregistré à -0,386 V/ECS présente deux bandes à 1260 et 1560 cm^{-1} identiques à celles reportées par Arihara et coll. (2001), Iwasita et coll. (1995), et calculées par la théorie fonctionnelle de densité (DFT) par Berna et coll. (2004). Elles sont attribuées aux vibrations d'un ion carbonate adsorbé en coordination bidentée, donc perpendiculaire à la surface. L'évolution de ce spectre en fonction du potentiel avec un déplacement des bandes Raman vers des valeurs plus faible en nombre d'onde (1160 et 1490 cm^{-1} à 0,014 V/ECS) semble indiquer une évolution vers une configuration monodentée à haut potentiel à l'inverse des conclusions d'Arihara et d'Iwasita, dont le travail a été effectué en absence d'oxygène en solution.

Ces deux bandes correspondent à la levée de dégénérescence de la vibration ν_3 de l'ion carbonate libre qui devient active à la fois en infrarouge et Raman sous l'effet de l'adsorption. Contrairement au spectre de la solution où elle est prépondérante, la vibration ν_1 attendue vers 1020 cm^{-1} est trop faible pour être distinguée du bruit de fond mais il est connu que l'exaltation du signal Raman n'est pas homogène sur l'ensemble du spectre.

Il est à ce stade intéressant de noter que le spectre de l'ion carbonate adsorbé disparait au potentiel où la capacité de double couche présente un maximum secondaire qui peut alors

être associé à une désorption. Ceci nous permet d'affirmer qu'au potentiel de formation de la calcite les ions carbonates ont désorbé de la surface et ne peuvent donc former le plan de contact.

En conclusion, nous pouvons déduire que les ions carbonates ne peuvent pas former le premier plan de calcite adsorbé sur l'or et ce pour deux raisons :

- ✓ Au potentiel de cristallisation de la calcite (-1 V/ECS), les carbonates ne sont plus présents sur la surface de l'électrode d'après les spectres Raman.
- ✓ L'adsorption des ions carbonates se fait dans une géométrie où l'orientation du plan carbonate est perpendiculaire au substrat. Cette constatation rend compte de l'impossibilité de formation de cristaux de calcite car d'après les résultats obtenus précédemment par analyse EBSD, il est admis que l'épitaxie de la calcite s'établit par un plan parallèle de carbonate par rapport à la surface.

III.2.7.3 Potentiel de charge nulle de l'argent

Nous avons vu précédemment que le potentiel adéquat à la cristallisation de la calcite sur l'or (111) (- 1 V/ECS) se situe au dessous du *pcn*, ce qui nous a poussés à déduire que la surface de l'or au voisinage de l'électrolyte est chargée négativement et le Plan Helmholtz Interne PHI est chargé positivement par des cations présents en solution (Ca^{2+} ou H^{+}). Le fait que la cristallisation de la calcite sur l'argent ne peut se faire qu'à un potentiel beaucoup plus cathodique (- 1,4 V/ECS), correspondant à la différence de *pcn* entre l'or et l'argent ($pcn_{Ag(111)}$ = -0.5 V / ENH, $pcn_{Au(111)}$ = 0.5 V / ENH) confirme notre hypothèse de formation d'un premier plan calcium sur l'or.

A la lumière des résultats obtenus par spectroscopie d'impédance électrochimique SIE et par spectroscopie Raman, nous pouvons déduire que l'épitaxie de la calcite sur l'or (111) se forme par un premier plan de calcium parallèle à la surface du substrat lorsque cette dernière est formée sans utilisation de templates.

III.2.8 CONCLUSION

La cristallisation contrôlée de la calcite sur différents substrats orientés a été étudié dans cette partie. Des résultats originaux ont été obtenus. En effet, nous avons réussi à

montrer pour la première fois qu'il est possible de former des cristaux de calcite épitaxiées de forme et de taille très uniforme sur de l'or (111) sans utilisation de templates, qui étaient jusqu'à maintenant le seul moyen employé pour obtenir une cristallisation contrôlée. Les analyses effectuées par EBSD révèlent que cette épitaxie s'opère par une orientation (001) de la calcite parallèle à la surface de l'or (111) impliquant que le premier plan en contact avec le film d'or est un plan calcium ou un plan carbonate.

Afin de vérifier la sélectivité de la surface d'or vis-à-vis de la cristallisation contrôlée de la calcite, celle-ci a été générée sur de l'argent et du cuivre orientés. L'épitaxie de la calcite est bien possible sur l'argent évaporé thermiquement sur du mica et ce phénomène n'est observé qu'au potentiel de -1,4 V/ECS. Ce décalage peut être expliqué par la différence considérable qui existe entre l'or et l'argent au regard de leur énergie de surface et du potentiel à charge nulle *pcn.* Contrairement à l'argent, le cuivre n'a aucun pouvoir de cristalliser de la calcite épitaxiée malgré l'orientation parfaite (111) des films de cuivre. Les cristaux obtenus n'ont aucun ordre d'orientation et ce, quelque soit le potentiel imposé. Il y a lieu de signaler que cette partie a fait l'objet d'une publication (Teghidet et coll. 2011).

Pour couronner notre étude, une relation d'épitaxie a été établie suivis et un modèle a été développé pour expliquer le caractère ionique du premier plan (calcium ou carbonate) en contact avec la surface du substrat. En effet, les résultats de la spectroscopie d'impédance électrochimique, appuyés par ceux la spectroscopie Raman, ont permis de conclure que le calcium constitue le premier plan de la calcite au contact de l'or (111).

Cette investigation sur la tendance d'orientation de la calcite sur l'or monocristallin sera mise à contribution pour la compréhension de l'effet des inhibiteurs d'entartrage que nous aborderons dans la dernière partie de cette thèse. De plus, ce système, facilement reproductible et qui donne lieu à une nucléation-croissance contrôlée en imposant un potentiel, pourrait offrir des conditions idéales pour l'étude d'incorporation d'anions ou de cations durant la croissance de la calcite.

Partie 3:

Utilisation du système modèle calcite (001) // or (111) pour l'étude de l'influence des ions étrangers

Partie III.3

Utilisation du système modèle calcite (001) // or (111) pour l'étude de l'influence des ions étrangers

III.3.1 Effet des ions sulfate

Les sulfates sont des anions très répandus dans les eaux naturelles et les eaux de mer. Ils sont présents à des teneurs relativement élevées dans les eaux du sud Algérien. Une forte teneur en ces ions dans les eaux destinées à la consommation peut avoir un effet néfaste sur la santé humaine. L'ingestion d'une eau possédant une concentration élevée en SO_4^{2-} qui dépasse les normes admises, provoque des diarrhées, particulièrement chez les enfants de bas âges.

Une eau riche en sulfate a un effet indésirable sur le goût et l'odeur. Conjointement, la formation de dépôts incrustants dans les canalisations des installations industrielles et domestiques due à la forte minéralisation en carbonates et sulfates peut causer de sévères problèmes économiques. Ce problème demeure posé en Algérie compte tenu du caractère très dur de ces eaux du sud, dont la valeur excède 100°F et des rapports sulfates / carbonates très élevés (Larbes 2003, Megdoud 2003). Nous donnons ci-après à titre de rappel, les résultats d'analyses physico-chimiques des eaux de forage de deux régions du sud (Ouargla et Touggourt) effectués au laboratoire de L'Agence Nationale des Ressources Hydriques de Ouargla en 2004 ainsi que les valeurs admissible par l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS)

Eléments	Forage MKHADMA Ouargla	Forage Sidi Mahdi Touggourt	Normes admises Par l'OMS
	Conc. en mg.l^{-1}		
Ca^{2+}	272	189	80
Cl^-	800	450	250
SO_4^{2-}	**920**	**797**	**500**
TH (°F)	**124**	**100**	**-**

Tableau III.3.1 : Analyse chimique des eaux de forage de Ouargla et Touggourt

La dureté de ces eaux et les teneurs en SO_4^{2-} sont largement au dessus des normes admises. Les dégâts engendrés par l'entartrage des conduites d'irrigation et des réseaux d'alimentation en eau potable de la région de Ouargla en particulier et du sud algérien en général, justifie cette étude qui fait suite à des travaux antérieurs effectués au laboratoire dans le cadre de la préparation d'une thèse de doctorat (Ketrane 2010). A travers la mise au point du procédé de contrôle de la cristallisation de la calcite, nous recherchons à approfondir la compréhension du mode d'action des sulfates sur la cinétique de nucléation-croissance du carbonate de calcium.

Même si plusieurs travaux ont été entrepris dans cette thématique, cela demeure toujours un sujet à controverse :

Barchiche 2004, a montré que les sulfates retardent la déposition du calcaire des eaux de mer alors qu'ils favorisent la déposition magnésienne ($Mg(OH)_2$) à -1,0 V/ECS. Les mécanismes ne sont pas encore élucidés. Concernant la déposition du calcaire, il a observé que les milieux riches en sulfate favorisaient la vatérite au détriment de la calcite. La spectroscopie Raman a révélé que la formation de la calcite était accompagnée de celle de $CaSO_4$ et que les ions SO_4^{2-} avaient tendance à s'adsorber sur la surface des cristaux de vatérite. Cependant des divergences entre certains résultats présentés dans la littérature (sur l'adsorption des sulfates sur la vatérite) ont été relevées (Tlili et coll. 2003, Ben Amor et coll. 2004, Barchiche et coll. 2004, Tracy et coll. 1998, Deslouis et coll. 1998, Deslouis et coll. 2000).

Zidoune 1996, a procédé par électrogravimétrie pour connaitre l'effet des sulfates sur la cinétique de précipitation du carbonate de calcium. Selon cet auteur, la présence d'une concentration de 436 mg/l, soit un rapport de $[SO_4^{2-}]/[Ca^{2+}]$ =1, a provoqué une faible augmentation de la vitesse de précipitation et une germination plus rapide. L'observation par MEB des dépôts formés montre une bonne organisation des cristaux de calcite avec des faciès bien définis.

Par une technique d'entartrage accélérée, Ketrane et coll. 2010 ont étudié l'effet des ions sulfates ajoutés sous formes de sels Na_2SO_4, K_2SO_4 ou $MgSO_4$ à différentes concentrations. Les résultats chronoampérométriques et impédancemétriques révèlent que les sels testés inhibent complètement la précipitation du tartre lorsqu'ils sont tenus à une concentration 10^{-1} M. Le même effet a été observé pour des concentrations moins

importantes (10^{-2} M) en présence de $MgSO_4$ alors que Na_2SO_4 et K_2SO_4 à cette même concentration ne présentent pas d'effet inhibiteur notable. A des concentrations beaucoup plus faibles (10^{-3} M), aucun de ces trois sels n'inhibent la formation du tartre. Le sel $MgSO_4$ commence à agir à 10^{-2} M, ce qui suggère un effet d'inhibition complémentaire, voire synergique, entre les ions sulfate et magnésium. L'analyse de surface montre que la présence des sulfates dans l'eau synthétique favorise la formation du sulfate de calcium ($CaSO_4$) et ajoutés à faible teneur, ils favorisent la formation de la forme allotropique vatérite à côté de la calcite, qui, elle apparaît à toutes les concentrations testées. Par ailleurs, la forme aragonite, qui cristallise en général en présence du magnésium, se trouve inhibée par la présence des sulfates.

Tlili et coll. 2003 ont suggérés que les ions sulfates accélèrent la vitesse de dépôt de $CaCO_3$. Le temps d'entartrage se trouve diminuer de 52 à 37 minutes en rajoutant $2,5\times10^{-3}$ M de SO_4^{2-} à une solution carboniquement pure de 4×10^{-3} M. La surface de l'électrode est donc rapidement couverte par le carbonate de calcium. Les variétés cristallographiques dans ce cas sont la calcite et la vatérite.

Nous citons aussi le travail effectué sur le substrat d'or polycristallin (Teghidet 2004) et celui sur le cuivre polycristallin mentionné dans la première partie de ce chapitre où l'influence des ions sulfate a été étudié par chronoampérométrie et par spectroscopie d'impédance électrochimique. Un effet retardateur de la cinétique de nucléation-croissance des carbonates de calcium a été observé avec une formation simultanée des deux variétés cristallographiques : la calcite et la vatérite.

L'hypothèse que nous proposons est que la présence d'ions sulfates en milieu carboniquement pure provoque la cristallisation du carbonate de calcium avec deux différents modes d'action :

- ✓ Dans un premier temps, la nucléation de la vatérite s'accélère et sa croissance se fait rapidement et de manière longitudinale en s'étalant sur la surface.
- ✓ Ralentissement ou diminution de la nucléation de la calcite avec sa croissance en volume.

Cette hypothèse pourrait bien expliquer les divergences constatées entre les différents travaux de la littérature sur cette question, à savoir certains auteurs qui montrent l'effet

accélérateur des sulfates vis-à-vis de la cristallisation du carbonate de calcium alors que d'autres affirment l'effet inverse. Après analyse de ces travaux, on remarque que les différentes conclusions sont basées sur le taux de recouvrement de la surface. Dans ce cas, si on admet effectivement le principe que la vatérite s'est bien propagée en surface avec moins de cristaux de calcite alors cela peut expliquer cet effet « accélérateur » de la déposition du tartre.

Pour vérifier ce phénomène, il est indispensable de dissocier la formation des deux variétés cristallographique du tartre, chose rendu tout à fait possible par notre procédé qui permet la formation exclusive de la calcite orientée. Pour ce faire, on s'est placé dans ces conditions de cristallisation contrôlée et nous avons introduit le sel de sulfate K_2SO_4 à différents rapports de concentrations $R = [SO_4^{2-}]/[Ca^{2+}]$ dans la solution carboniquement pure.

La figure III.3.1a, prise par microscope électronique à balayage et relative à un rapport R =0,25 présente une cristallisation assez dense de cristaux pyramidaux sur toute la surface de l'électrode. Les faciès triangulaires ont l'air d'être bien définis.

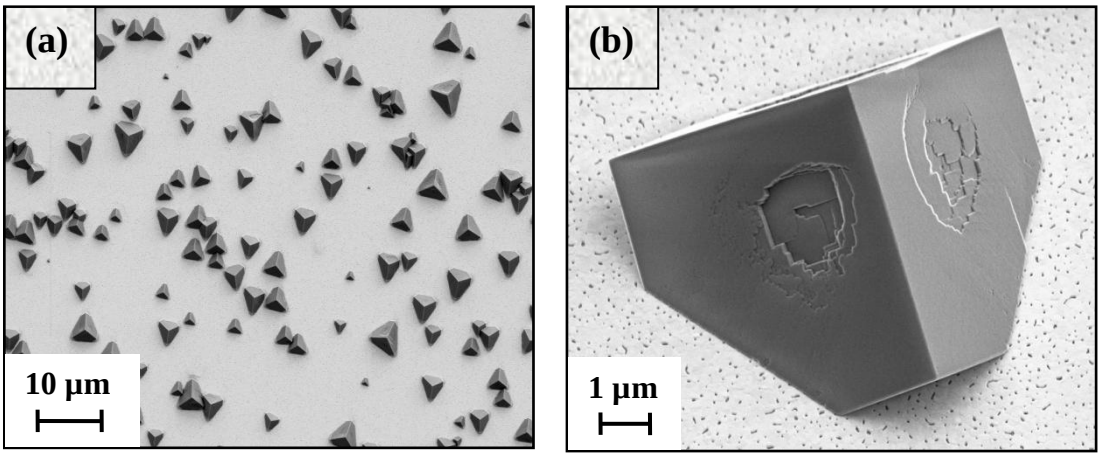


Figure III.3.1 : (a) : Vue globale d'une surface d'or sur laquelle des cristaux de calcite sont déposées en présence de sulfate à un rapport R= 0,25, (b) : Vue de 45° d'un cristal dans les mêmes conditions

Dans le but de vérifier la variété cristallographique formée et de définir l'effet de l'ajout des ions sulfates, nous avons effectué une analyse par spectroscopie Raman. Le spectre enregistré révèle la présence d'un pic à 1017 cm^{-1} en plus des pics caractéristiques de la calcite (Figure III.3.2).

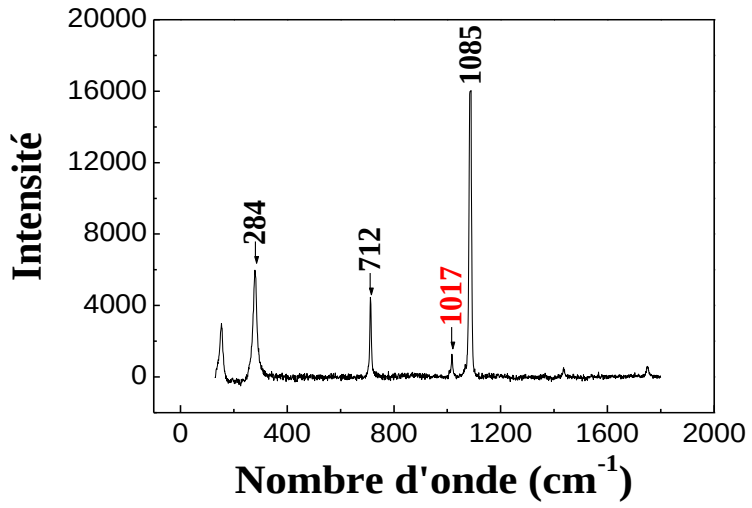


Figure III.3.2 : Spectre Raman d'un cristal de calcite en présence de sulfate

Le pic à 1017 cm^{-1} est spécifique à la bande de vibration de l'anhydrite $CaSO_4$. Les bandes de vibrations de la bassanite $CaSO_4.\frac{1}{2}\ H_2O$ et du gypse $CaSO_4.2\ H_2O$ sont de l'ordre de 1026 et 1006 cm^{-1} respectivement (Berenblut et coll. 1973, Kontoyannis et coll. 1997, Prasad 1999). Deux possibilités sont envisagées pour avoir ce genre de spectre : soit une substitution de carbonate par le sulfate, soit la nucléation de sulfate de calcium au dessus ou au dessous de la calcite. La deuxième possibilité est vite écartée si nous regardons la photo prise sur un cristal de calcite sous un angle 45°, où aucune adsorption n'est observée sur aucune facette du rhomboèdre (Figure III.3.1b).

L'augmentation de l'intensité du pic à 1017 cm^{-1} relatif à l'anhydrite en fonction de l'augmentation du rapport *R* (Figure III.3.3) et l'exploitation des résultats de l'analyse élémentaire EDS présenté sur la figure III.3.4 signifie que la quantité de sulfate dans la calcite augmente linéairement avec l'accroissement de la concentration du sel de sulfate en solution.

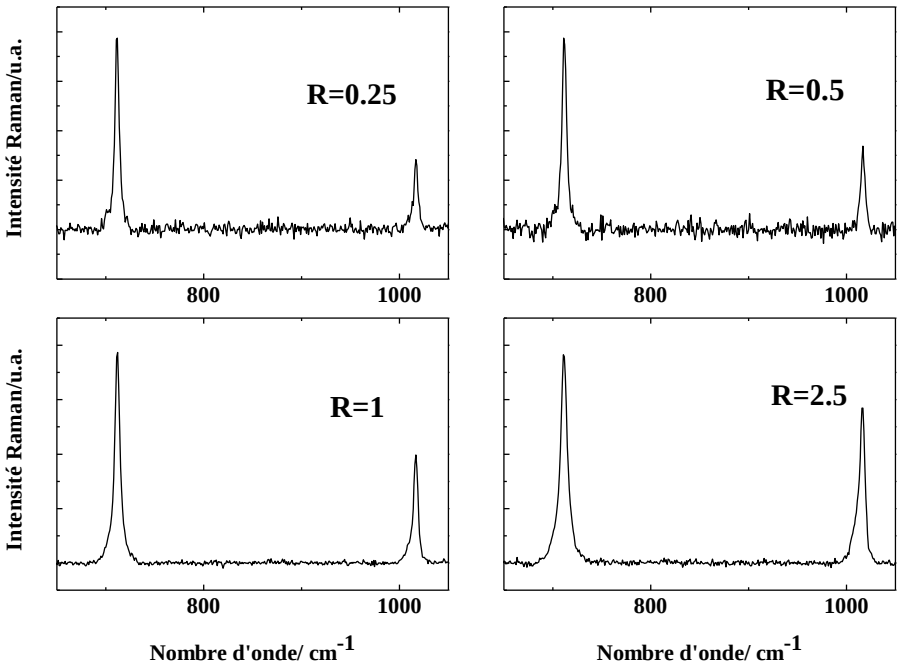


Figure III.3.3: Variation de l'intensité du pic à 1017 cm^{-1} en fonction du rapport R en sulfate (spectres normalisés sur la bande à 713 cm^{-1} de la calcite)

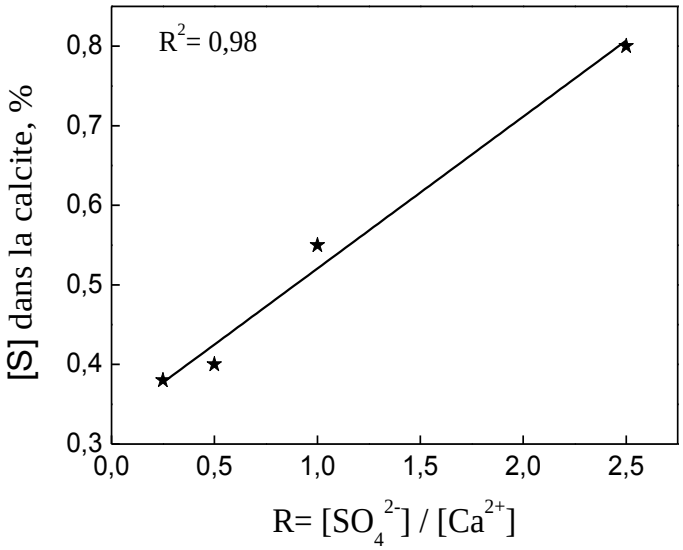


Figure III.3.4 : Variation de la concentration du soufre dans la calcite en fonction du rapport R dans la solution

Pour répondre aux interrogations relatives au mode d'action des sulfates sur la croissance de la calcite, des photos MEB ont été prises sur des cristaux formés à différents rapports R en sulfate (0,25, 0,5 et 1) et sont présentées sur les figures III.3.5. Nous observons des cristaux de plus en plus attaqués avec l'augmentation de la quantité de sulfate dans le cristal. Les sulfates ralentissent la formation de la calcite épitaxiée en se substituant aux ions carbonates préférentiellement au centre des faces du cristal provoquant ainsi un agrandissement des paramètres de maille (Kontrec et coll. 2004).

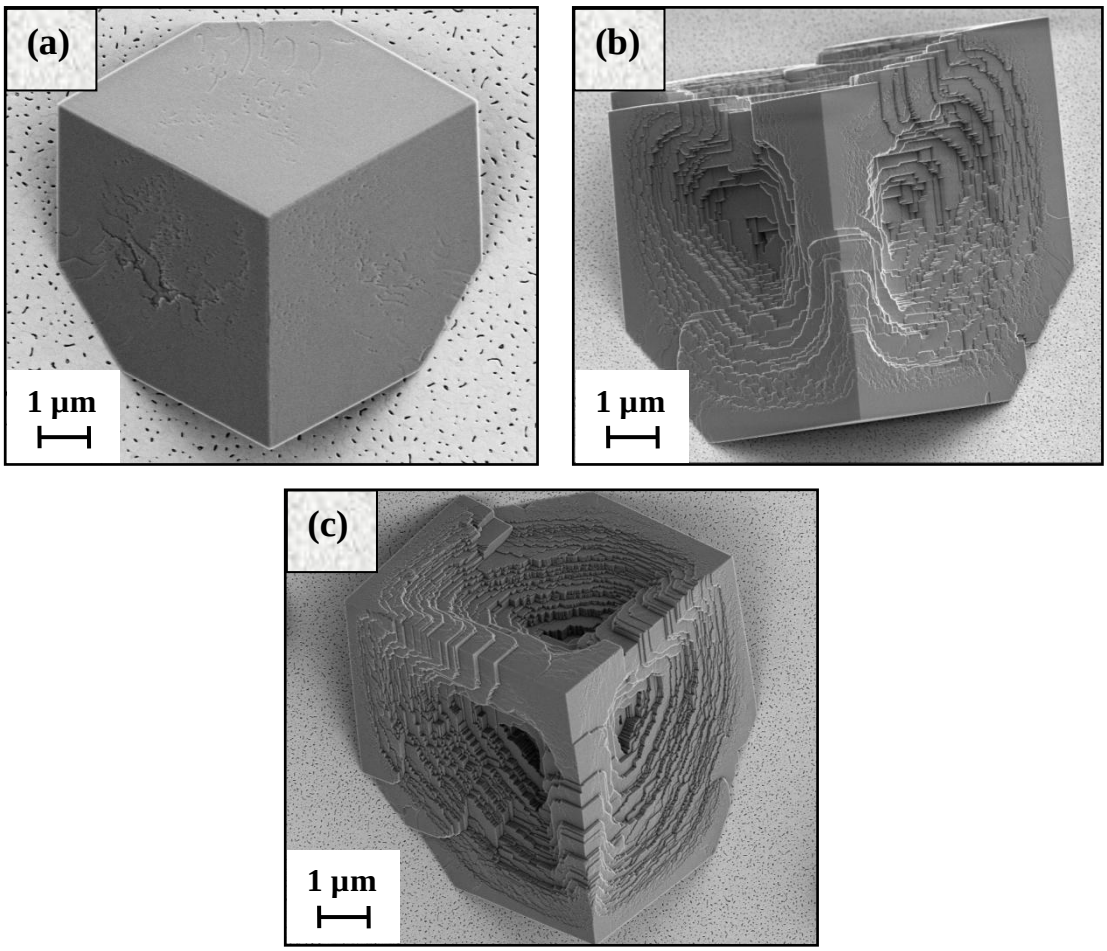


Figure III.3.5 : Images MEB de cristaux de calcite déposés sur la surface de l'or (111) en présence de différents rapports R, (a) : R= 0,25, (b) : R= 0,5 et (c) : R= 1

Afin de vérifier l'hypothèse de l'effet retardateur des sulfates quant à la nucléation-croissance de la calcite, nous avons lancé une série d'expériences dans lesquelles du carbonate de calcium est déposé électrochimiquement sur l'or (111) en présence de différents rapports en sulfate R= 0,25, 0,5 et 1. La surface des échantillons est analysée par

microscope électronique à balayage pour un même temps d'électrodéposition (10 min) (Figure III.3.6).

Nous observons que la surface du substrat est de moins en moins remplie de cristaux au fur et à mesure que le rapport R augmente. Par conséquent, les sulfates possèdent bien la propriété de retarder la nucléation de la calcite.

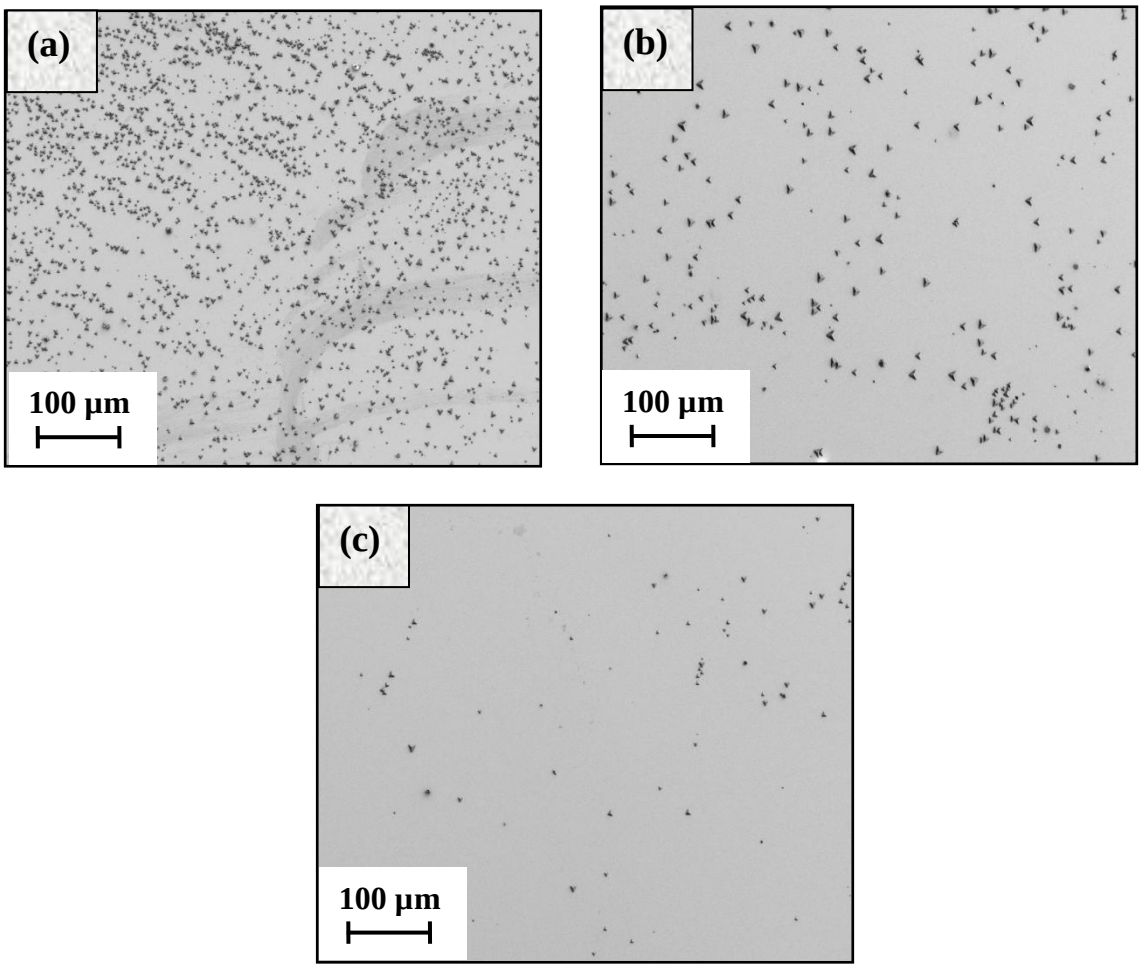


Figure III.3.6 : Images MEB de surfaces de l'or (111) sur lesquelles des cristaux de calcite sont déposés en présence de différents rapports R en sulfate, (a) : R= 0,25, (b) : R= 0,5 et (c) : R= 1

Il aurait été souhaitable, pour appuyer notre hypothèse, de pouvoir aussi confirmer l'effet accélérateur des sulfates sur la nucléation-croissance de la vatérite. Pour cela, nous avons eu comme idée de tester la cristallisation du carbonate de calcium sur du carbone amorphe. Le choix de ce substrat est dicté par le fait que celui-ci ne possède pas d'orientation préférentielle et cela aurait constitué un bon support pour la nucléation de la vatérite. Malheureusement, vu le nombre important d'expériences nécessaires à la

réalisation du travail d'épitaxie de la calcite sur l'or (111) et compte tenu de la complexité du phénomène et des conditions opératoires qu'il faut suivre avec soin, il nous a été impossible d'entamer cette investigation mais cela fait partie des perspectives que l'on souhaite développée ultérieurement dans le cadre de la poursuite de cette thématique de recherche.

III.3.2 Effet de l'ion magnésium

L'ion magnésium est le cation divalent le plus abondant dans les cellules vivantes et le plus présent dans l'eau de mer. C'est un élément essentiel au niveau biologique : il intervient dans la formation des tissus du squelette, la régulation des fonctions cellulaires et tissulaires (Vidolin et coll. 2007, Bentov et coll. 2006). Il possède le plus petit rayon ionique et la plus grande densité de charge comparé aux autres cations abondants dans le système (Tableau III.3.2). L'ion Mg^{2+} en solution aqueuse a tendance à organiser les molécules d'eau autour de lui : il forme aussi avec l'eau un complexe structuré en une sphère d'hydratation interne de 6 molécules d'eau liées par des liens électrostatiques (Wolf et coll. 2003, Gunther 2006), entourée par une sphère externe de 12 molécules d'eau supplémentaires. Si le rayon ionique de Mg^{2+} est le plus petit de celui de Ca^{2+}, Na^{+} et K^{+}, il possède le plus grand rayon hydraté. Ainsi, l'ion Mg^{2+} hydraté a un volume 400 fois supérieur à celui de Mg^{2+} non hydraté.

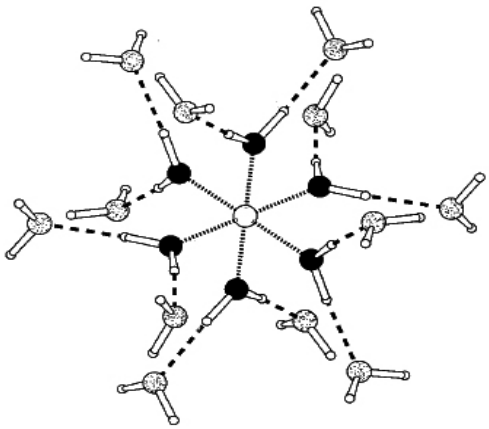


Figure III.3.7 : Modèle d'arrangement des sphères d'hydratation primaires et secondaires autour d'un cation Mg^{2+} (Markham et coll. 2002).

Ion	Rayon ionique (Å)	Rayon hydraté (Å)	Volume ionique ($Å^3$)	Volume hydraté ($Å^3$)	Rapport des volumes	Taux d'échange aqueux(s^{-1})
Na^+	0,95	2,75	3,6	88,3	24,5	8×10^8
K^+	1,38	2,32	11,0	52,5	4,8	10^9
Ca^{2+}	0,99	2,95	4,1	108	26,3	3×10^8
Mg^{2+}	0,65	4,76	1,2	453	394	10^5

Tableau III.3.2 : Propriétés des cations communs dans les systèmes biologiques (d'après Maguire et coll. 2002).

Les cristaux de carbonate de calcium peuvent incorporer des ions divalents autres que le calcium dans leur maille cristalline, par substitution du calcium, en solution solide. Ce processus est sélectif et dépend de la taille, la charge et la polarisation de l'ion (Simkiss et coll. 1989). Cette substitution induit une déformation de la maille cristalline, dont la modification des paramètres est proportionnelle au taux de substitution. De ce fait, elle influence la stabilité de la calcite formée : les calcites magnésiennes sont plus solubles et voient leur solubilité augmenter avec leur concentration en Mg (Anderson et coll. 2008).

La substitution du calcium par le magnésium est régie par des lois physico-chimiques dans les calcites inorganiques. Le principal facteur affectant leur précipitation est la composition de la solution : En conditions inorganiques, les lois thermodynamiques et cinétiques gouvernent les réactions de précipitation en solution. A température et pression normales, la mise en présence de calcium et de bicarbonate en solution sursaturée résulte la précipitation de la calcite. La présence de Mg exerce une forte influence sur le polymorphe de carbonate de calcium précipité : En présence de fortes teneurs en magnésium, l'aragonite est la forme favorisée par rapport à la calcite (Raz et coll. 2000). En effet, l'ion magnésium entouré de sa sphère d'hydratation s'adsorbe sur la surface du nucléus de calcite en croissance. Son incorporation dans la maille de la calcite requiert une énergie de déshydratation élevée et crée une barrière énergétique inhibant la croissance ultérieure de la calcite (Raz et coll. 2000, loste et coll. 2003). Par contre, suite à des contraintes stériques, l'aragonite n'incorpore pas l'ion magnésium hydraté dans sa structure orthorhombique (sa structure est trop dense pour incorporer la large sphère d'hydratation de cet ion, Addadi et coll. 1992).

Elle cristallise sans barrière cinétique en solution sursaturée. En présence de magnésium, le système en équilibre résulte donc en une précipitation nette d'aragonite.

Des calcites magnésiennes peuvent toutefois être précipitées au rapport Mg/Ca élevé (supérieur à 4 :1), en augmentant la sursaturation de la solution ce qui accélère la cinétique de réaction (Loste et coll. 2003). Lors de ces précipitations inorganiques in-vitro, la présence d'une phase transitoire de carbonate de calcium amorphe CCA a été mise en évidence. Cette phase est instable et tend à se transformer en une forme cristalline plus stable par expulsion de l'eau (Raz et coll. 2000). La concentration en magnésium de cette phase transitoire amorphe est principalement déterminée par le rapport Mg/Ca de la solution de précipitation, et détermine celui de la phase cristalline subséquente (Loste et coll. 2003). Cette conclusion est en désaccord avec celle d'Oomori et coll. 1987, selon lesquels le rapport Mg/Ca de la solution de précipitation n'aurait qu'une faible influence sur le rapport Mg/Ca de la calcite formée.

Selon Meldrum et coll. 2001, le type de polymorphe formé dépendait aussi de la vitesse de croissance du minéral, elle-même dépendante de plusieurs autres caractéristiques de la solution de précipitation, telles que les conditions de sursaturation et la concentration en carbonates. Cette hypothèse permet d'expliquer la variabilité de la concentration en magnésium des calcites hautement magnésiennes formées dans une solution riche en magnésium.

Une multitude d'autres travaux ont été effectués en vue de cerner l'effet des ions Mg^{2+} en tant qu'additifs (Han et coll. 2003, Albeck et coll. 1993, Davis et coll. 2000) sur la cinétique de nucléation-croissance de la calcite et sur son orientation en présence de templates (Davis et coll. 2004, Leeuw et coll. 2002, Meldrum et coll. 2001, Kwak et coll. 2005, Han et coll. 2005) mais aucune étude n'a été entreprise pour percer l'effet des ions magnésium sur l'orientation de la calcite directement cristallisée sur le substrat.

Dans ce contexte, nous avons abordé dans nos conditions de travail la cristallisation de la calcite épitaxiée en présence de différents rapport de concentrations molaires $R' = [Mg^{2+}]/[Ca^{2+}]$. La procédure de précipitation de la calcite en présence d'ions Mg^{2+} est la même que celle suivie pour la cristallisation de la calcite pure. Le suivi de la morphologie des cristaux a été effectué par microscopie électronique à balayage.

L'image (a) de la figure III.3.8 présente une vue de dessus (90° par rapport au plan d'or) des cristaux, formés en présence d'un rapport R'= 0,5 en magnésium, qui sont orientés et attribuables a priori à la forme calcite légèrement modifiée par rapport à celle précipitée sans additif. Une photo plus rapprochée d'un cristal (Figure III.3.8b) laisse apparaitre des faciès triangulaires bien définis. Une déformation, cependant, est enregistrée sur les côtés où nous observons des bases arrondies. Une vue d'un angle 45°du cristal par rapport au plan d'or, nous laisse constater l'effet marquant du magnésium sur la morphologie de la calcite. En effet, la base du cristal en contact avec l'or est tronquée et cette troncature est d'autant plus importante que le rapport *R'* est élevé (Figure III.3.8 c et d).

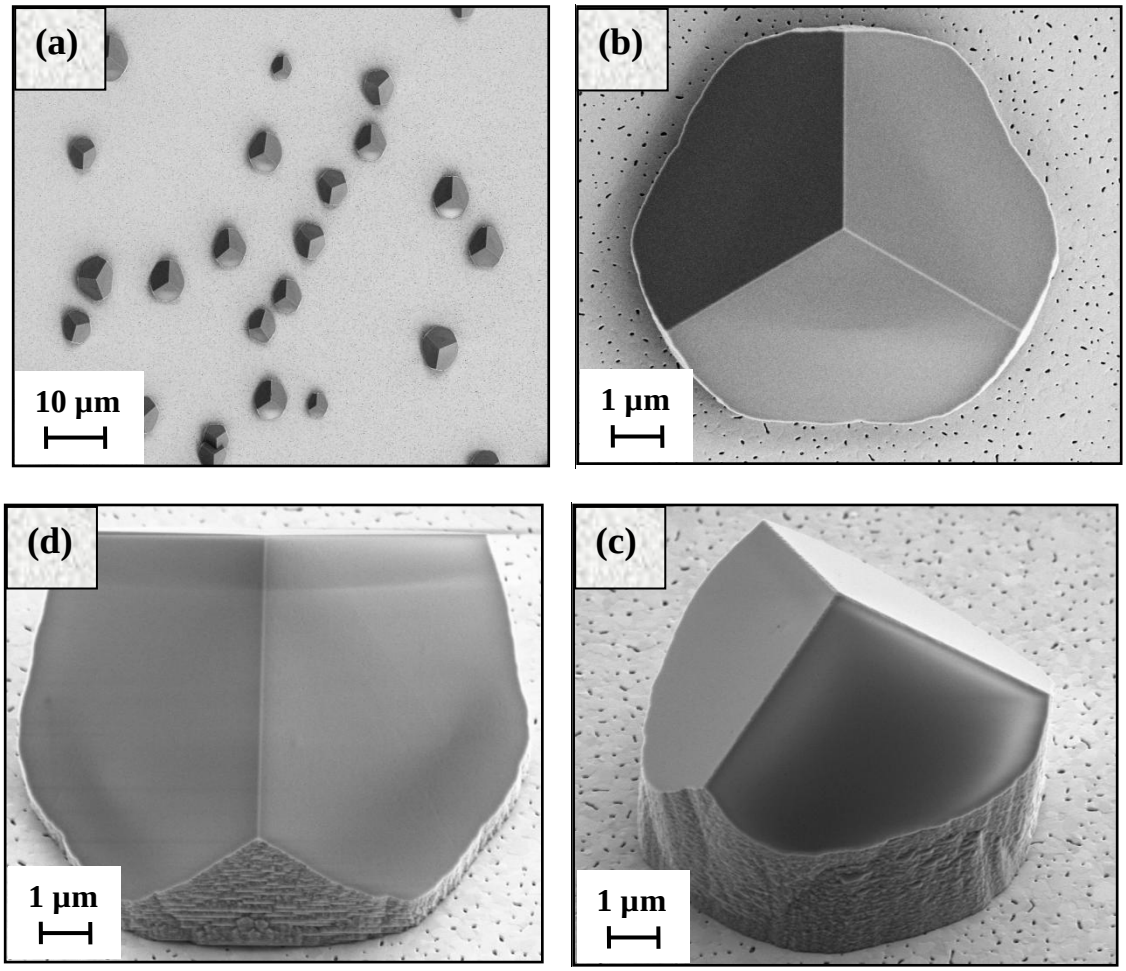


Figure III.3.8 : Images MEB de formation de calcite épitaxiée en présence d'un rapport R'= 0,5 en magnésium, (a): Vue globale, (b): Vue à 90°, (c): Vue à 45°, (d): Vue à 45° pour un rapport R'=1

L'hypothèse que nous émettons est que cette déformation est due à la substitution du calcium par le magnésium dans la matrice de la calcite selon la réaction III.3.1 ce qui induit

le blocage de la croissance selon les axes *a* et *b* et la favorise selon l'axe *c*. Ceci qui est en accord avec les travaux de Paquette et coll. 1996 qui ont étudié la croissance de la calcite magnésienne dans les solutions saturées.

$$Ca^{2+} + Mg^{2+} + CO_3^{2-} \leftrightarrow Ca_{1-x}\ Mg_x\ CO_3 \qquad III.3.1$$

Les spectres Raman enregistrés sur des cristaux à différents rapports *R'* (Figure III.3.9) montrent des modifications avec l'accroissement de la concentration en magnésium en solution. Les bandes sont plus faibles en intensité avec un élargissement de la valeur à mi-hauteur accompagnée d'un déplacement de la vibration ν_1 vers les plus grands nombres d'onde nettement visible pour R=1. Ce résultat permet de déduire que le magnésium est bien substitué au calcium et provoque un désordre dans la matrice de la calcite modifiant sa croissance.

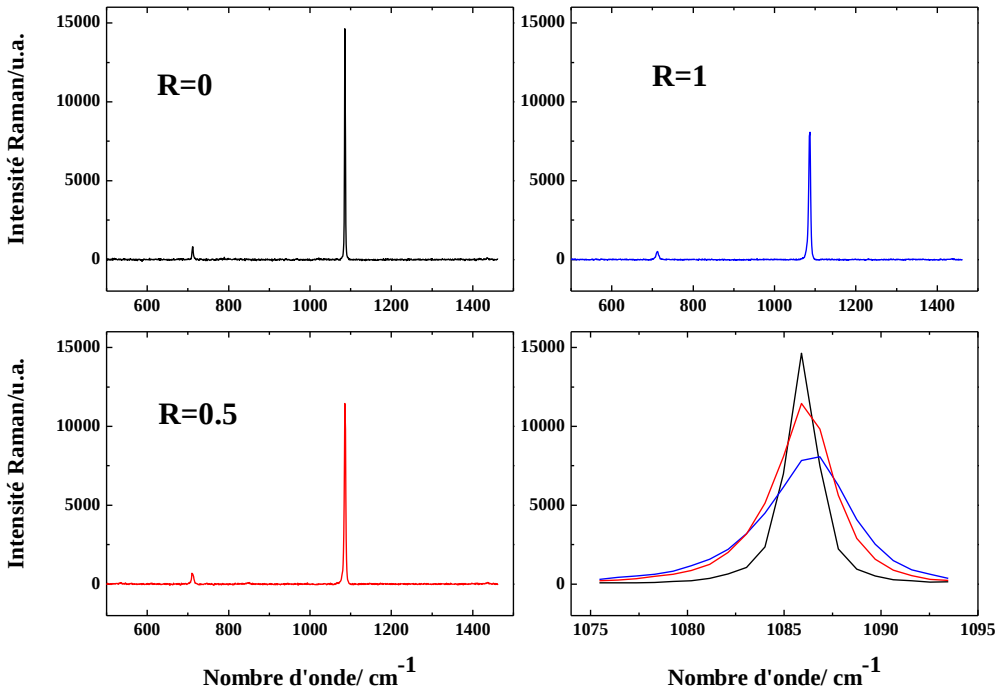


Figure III.3.9 : Spectres Raman en fonction du taux de magnésium en solution

Par ailleurs, l'analyse EDS (Tableau III.3.3) montre que la quantité de magnésium dans le cristal de calcite croit avec l'augmentation du rapport *R'*.

Rapport R'	Quantité de Mg, %
0	0
0,5	0,3
1	0,73

Tableau III.3.3 : Variation de la quantité de magnésium dans la calcite en fonction du rapport R' en solution

En conclusion, nous pouvons déduire que les ions Mg^{2+} inhibent la croissance de la calcite par un mécanisme d'incorporation. Plus la concentration en cation Mg^{2+} croit dans la solution électrolytique, plus la quantité incorporée dans la matrice de la calcite augmente

III.3.3 Effet des ions phosphate

Les polyphosphates, au côté des polyphosphonates et les acides polycarboxyliques, sont très connus pour leur effet inhibiteur de la précipitation du carbonate de calcium. Il n'existe pas, jusqu'à maintenant, d'inhibiteur universel susceptible d'éliminer les dépôts de calcaire. Plusieurs molécules ont été testé dans différentes eaux et il en ressort que l'efficacité de ces inhibiteurs dépend de plusieurs paramètres à savoir :

- La composition de la solution
- La température
- La pression
- La nature de l'inhibiteur
- La concentration de l'inhibiteur.

Nous présentons dans ce qui suit une petite synthèse des travaux effectués pour chaque famille d'inhibiteurs.

Les polyphosphates :

Millero et coll. 2001 ont étudié l'adsorption et la désorption des phosphates sur la calcite et l'aragonite en fonction de la température et de la salinité des eaux de mer. Il a été montré que les ions Ca^{2+} et Mg^{2+} jouent le rôle de pont les ions PO_4^{3-}. Cet effet est d'autant plus important pour Ca^{2+} comparé à Mg^{2+} due à la forte interaction entre les ions calcium et phosphates. Lin et coll. 2005 ont étudié l'influence des pyrophosphates ($P_2O_7^{4-}$), des

tripolyphosphates (($P_3O_{10}^{5-}$) et de l'hexamétaphosphate ($P_6O_{18}^{6-}$) sur l'inhibition de la croissance des cristaux de calcite. Dans un système singulier de polyphosphate, le tripolyphosphate présente le meilleur effet inhibiteur, suivi par le pyrophosphate et l'hexamétaphosphate. Cette inhibition peut être expliquée par l'adsorption des polyphosphates sur la surface de la calcite conformément au simple modèle d'adsorption de Langmuir. $CaP_2O_7^{2-}$ et $CaP_3O_{10}^{3-}$ sont respectivement les premières espèces de pyrophosphate et de tripolyphosphate responsables de l'adsorption des phosphates sur la surface de la calcite. Pour l'hexamétaphosphate, l'espèce responsable de l'adsorption n'a pas été encore déterminée.

Khalil 1994 et Gabrielli et coll. 1996 ont étudié l'influence des dihydrogénophosphate H_2PO_4 sur l'entartrage par chronoampérométrie. Il a été observé que l'électrode se recouvre rapidement non pas par $CaCO_3$ mais par $CaHPO_4$ qui précipite en milieu alcalin. La consommation de Ca^{2+} diminue la saturation de la solution et de ce fait la formation du tartre.

Roques 1990 a résumé plusieurs études effectuées sur le mode d'action de l'ion PO_4^{3-}. Il a montré que cet ion tétraédrique s'adsorbe sur la surface des cristaux de calcite, se substituant localement à un CO_3^{2-}.

Suzuki et coll. 1986 ont étudié la distribution des orthophosphates sur la surface de la calcite à 25°C. Cette distribution se trouve obéir à l'isotherme d'adsorption de Freundlich. D'après ces auteurs, les ions non protonés PO_4^{3-} s'adsorbent sur la surface de la calcite aux faibles concentrations en phosphates. Une augmentation de cette concentration induit un changement de l'espèce adsorbée qui devient HPO_4^{2-} où les phosphates sont adsorbés en tant qu'espèces neutres en se combinant aux ions calcium.

- **Les polyphosphonates :**

Les phophonates les plus utilisés sont l'HEDP (acide hydroxy éthylidène diphosphonique), l'ATMP (acide amino trimethylène phosphonique), l'EDTMP (acide éthylène diamino tétraméthylène phosphonique), l'HDTMP (acide hexaméthylène diamino tétraméthylène phosphonique) et le DTMP (acide diéthylène triamino pentaméthylène phosphonique).

Kan et coll. 2005 ont étudié l'adsorption des aminoalkyles phosphonates sur la calcite et il a été montré que les réactions phosphonates / calcite s'effectue en trois étapes : Aux faibles concentrations en phosphonates (< 1 µmol), la réaction est caractérisée par l'isotherme de Langmuir. A la saturation, seule 7% de la surface de la calcite est recouverte par les phosphonates. Aux fortes concentrations, les cristaux de phosphonates de calcium se forment et couvrent 4/5 de la surface.

Abdel-Aal et coll. 2003 ont testé l'effet d'un dérivé phosphonate sur la formation et la transformation de $CaCO_3$ sur les surfaces solides et en solution. Le résultat est tel qu'une concentration de 10^{-4} M en EDTMP stoppe complètement le processus de transformation en solution et l'adhésion sur la surface du carbonate de calcium. Cette inhibition est expliquée par une éventuelle adsorption de l'inhibiteur sur le cristal de calcite adhéré à la surface du solide, ce qui provoque une déformation de la morphologie du cristal.

Nguyen 1996 a évalué l'efficacité de cinq inhibiteurs par la méthode chronoélectrogravimétrie (CEG). Ces molécules semblent être toutes de bons inhibiteurs d'entartrage. Le plus performant étant l'HEDP, actif à partir d'une concentration de 0,62 µmol/l alors que les autres sont actifs à des concentrations comprises entre 1,32 et 1,56 µmol/l. L'efficacité de cet inhibiteur a été aussi prouvé par plusieurs autres études menées par Gratz et coll. 1992 et Nygren et coll. 1998.

- **Les polycarboxylates :**

Morizot et coll. 2002 ont testés l'acide polycarboxylique sur la précipitation du carbonate de calcium sur l'acier inoxydable. Il s'est avéré que cet inhibiteur permet de retarder la déposition du tartre.

Reddy et coll. 2001 ont montré que les acides polycarboxyliques cycliques inhibent la cinétique de croissance de la calcite en bloquant les sites de croissance cristalline par de nombreux groupes carboxyliques.

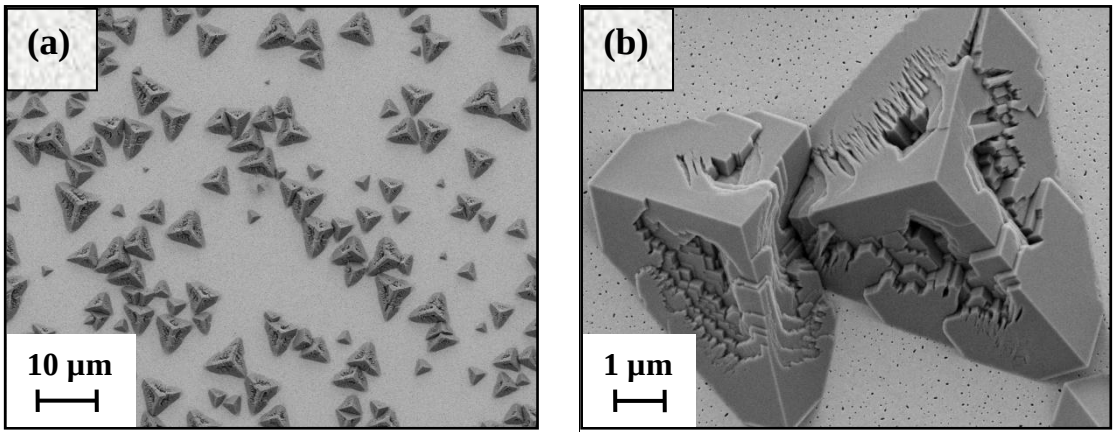
Benhamad et coll. 2004 et Tlili 2002 ont démontré aussi l'efficacité du polycrylate de sodium RPI2000. Cette substance possède la caractéristique de former un nombre suffisant de liaisons de coordination avec les cations à la surface des premiers cristaux du minéral.

Dans notre travail, nous avons choisit d'étudier l'effet des ions phosphates sur la nucléation-croissance et sur l'orientation de la calcite sur l'or (111). Pour se faire, nous avons cristallisé le carbonate de calcium en présence de ces ions, incorporés sous forme de Na_3PO_4. $12H_2O$, ensuite caractérisé les dépôts formés par microscope électronique à balayage (MEB) et l'analyse élémentaire (EDS). Le résultat obtenu a été discuté en utilisant la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) et la spectroscopie Raman.

Nous attribuons l'appellation « inhibiteur » à une substance lorsque celle-ci est capable d'agir à des concentrations très faibles. Pour cette raison, nous avons formés des dépôts de calcite dans la cellule électrochimique en imposant le potentiel de réduction de l'oxygène dissous en présence de différentes concentrations en ions phosphates (10^{-7}, 10^{-6} et 10^{-5} M correspondant à des rapports $[PO_4^{3-}]/[Ca^{2+}]$ de 10^{-5}, 10^{-4} et 10^{-3}). Nous remarquons que les quantités utilisées sont insignifiantes, ce qui dénotera l'efficacité des phosphates.

Les résultats obtenus sont regroupés sur les figures III.3.10. Pour une concentration très faible de 10^{-7} M en phosphates, la surface de l'or (111) est couverte de cristaux de calcite qui restent bien orientés. Cependant, ces cristaux sont fortement déformés (Figure III.3.10a et b). En augmentant la concentration en phosphates (10^{-6} M), les cristaux de calcite sont moins nombreux et restent fortement déformés (Figure III.3.10c et d).
A 10^{-5} M, la surface est totalement exempte de cristaux de calcite (Figure III.3.10e et f). Seuls de rares cristaux de phosphate de calcium sont observés et caractérisés par spectroscopie Raman, comme le montre les figure III.3.11.

Conjointement aux observations MEB des trois échantillons analysés, l'analyse élémentaire EDS révèle la présence d'une quantité de phosphore dans la matrice des cristaux mais pas sur la surface de l'or (Tableau III.3.4).



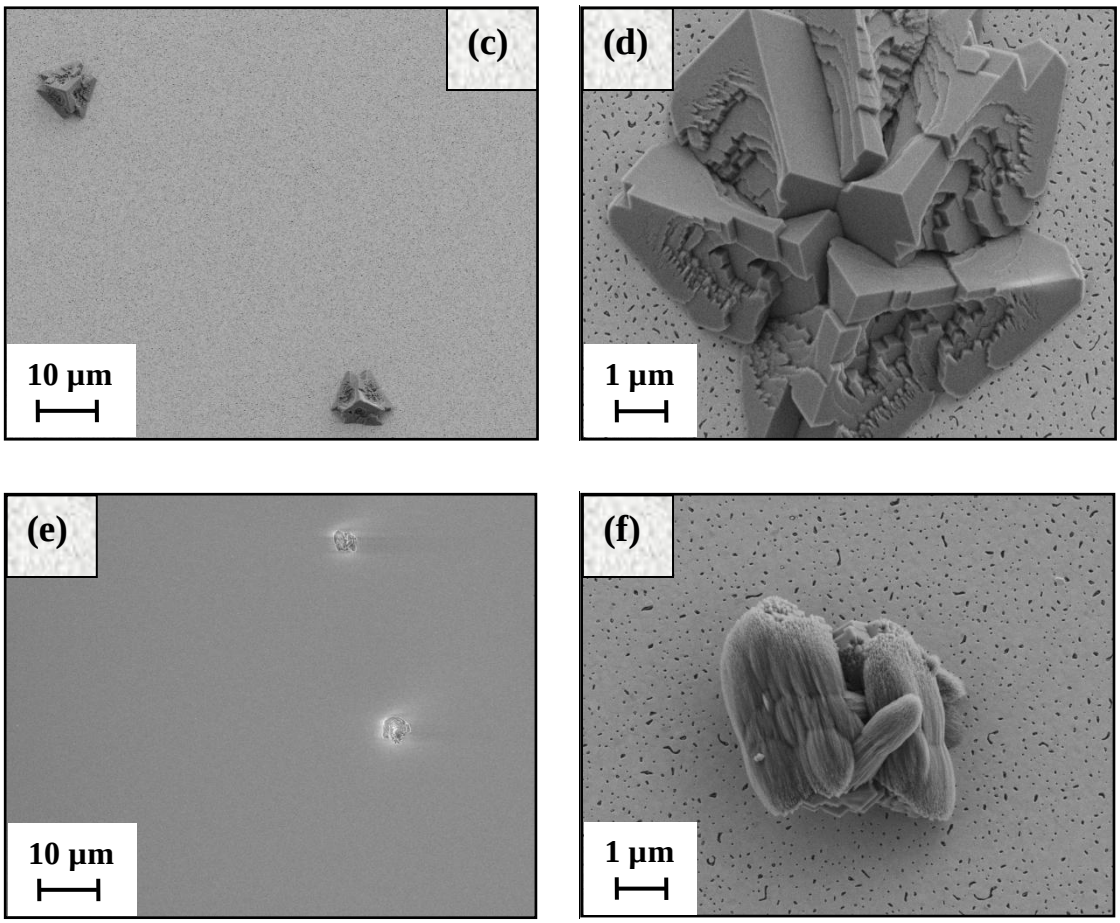


Figure III.3.10 : Images MEB de cristallisation de la calcite en présence de différentes concentrations en phosphates, (a) et (b) : 10^{-7} M, (c) et (d) : 10^{-6} M, (e) et (f) : 10^{-5} M

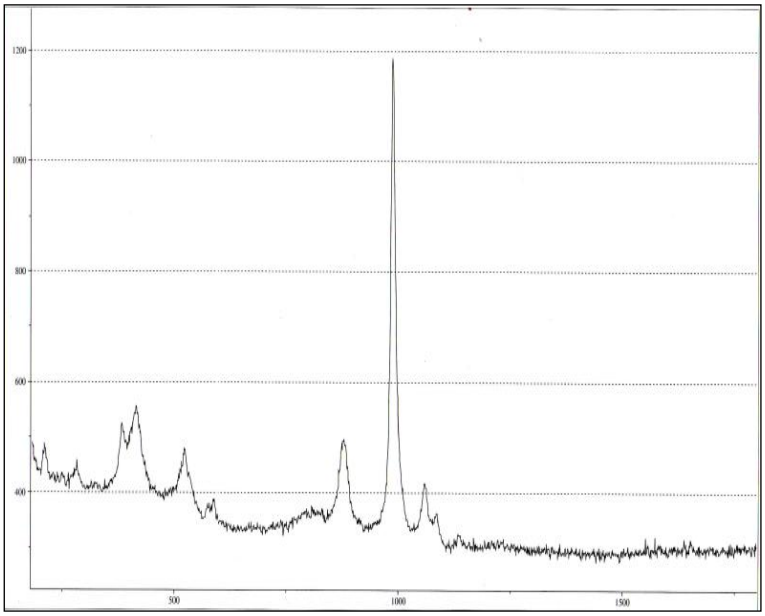


Figure III.3.11 : Spectre Raman d'un cristal de phosphate de calcium

	Sur l'or Quantité de P %	Sur le cristal
$[PO_4^{3-}]= 10^{-7}$ M	0	0,15
$[PO_4^{3-}]= 10^{-6}$ M	0	0,17
$[PO_4^{3-}]= 10^{-5}$ M	0	0,91

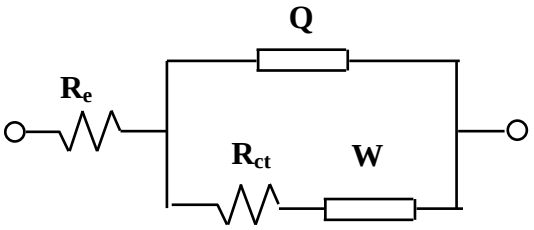
Tableau III.3.4 : Variation de la quantité de phosphore en fonction de la concentration en phosphates en solution

L'effet inhibiteur des phosphates sur la cristallisation de la calcite est bien notable même à des concentrations très faibles. Il reste, cependant, à comprendre leur mode d'action, ce qui a nécessité l'appui d'autres techniques expérimentales tels que la SIE et la spectroscopie Raman.

III.3.3.1 Mesure par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

Pour comprendre le mode d'action des ions phosphates sur la précipitation de la calcite, nous avons fait appel à la technique des impédances électrochimiques pour en déduire l'allure de l'évolution de la capacité de double couche en fonction de la polarisation appliquée. Dans nos conditions de cristallisation contrôlée de la calcite, ceci devrait nous éclairer davantage sur l'origine du caractère inhibant des phosphates vis-à-vis de la cristallisation du carbonate de calcium.

La procédure suivie est la même que celle détaillée dans la partie (III.2.7). Le milieu d'étude est le Na_3PO_4. $12H_2O$ tenu à une concentration de 10^{-3} M et à pH=10. La figure III.3.12 présente la variation de la capacité de double couche en fonction du potentiel imposé à l'électrode d'or. Les valeurs de la capacité de double couche sont déduites après le tracé des diagrammes de Nyquist dans la solution d'étude à différents potentiels imposés allant de 0,2 V à -1,3 V/ECS lesquels sont modélisés par le système présenté ci-dessous :



Les capacités de double couche sont recalculées à partir du modèle de Brug (Brug et coll. 1984) tel qu'il est mentionné dans la partie (III.2.7). Les valeurs de R_Ω, Q, α, R_{ct} ainsi que C_{dc} sont regroupés dans le tableau III.3.5.

La courbe C(E) présente un minimum à -0,4 V/ECS qui correspond probablement au potentiel à charge nulle *pcn* de l'or dans le milieu de Na_3PO_4. $12H_2O$ 10^{-3}M à pH=10. De plus, les valeurs de capacité de double couche sont relativement stables dans la gamme de potentiels allant de -0,6 à -1,3 V/ECS contrairement aux observations précédentes en milieu carbonate. Par conséquent, nous supposons que les ions phosphates s'adsorbent sélectivement sur la surface de l'or et restent stables dans cette gamme de potentiel.

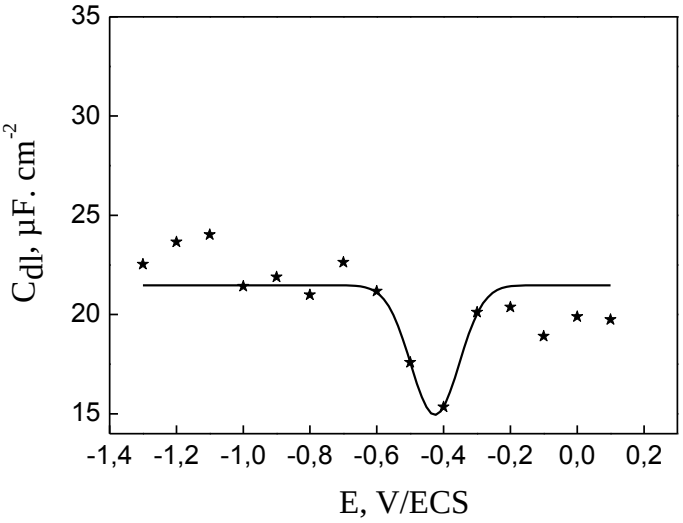


Figure III.3.12 : Variation de la capacité de double couche en fonction du potentiel imposé à une électrode d'or plongée dans Na_3PO_4. $12H_2O$ 10^{-3} M à pH=10

E, V/ECS	R_e, Ω	R_{ct}, Ω	Q, Ω.cm^{-2}.s$^{\alpha}$	α	C_{dc}, µF.cm^{-2}
0,1	213	178000	9,19	0,90	19,74
0	215	63350	5,79	0,93	19,90
- 0,1	256	19503	4,36	0,95	18,90
-0,2	240	7259	4,82	0,95	20,37
-0,3	224	8700	4,67	0,95	20,11
-0,4	208	16455	4,60	0,93	15,35
-0,5	196	19890	4,36	0,94	17,58

-0,6	184	15021	4,14	0,96	21,17
-0,7	175	13203	4,20	0.96	22,63
-0,8	197	25853	4,46	0,95	20,99
-0,9	204	48721	4,65	0,95	21,89
-1,0	197	94844	4,85	0,95	21,42
-1,1	187	24835	4,68	0,96	24,03
-1,2	175	6500	4,74	0,96	23,66
-1,3	164	2017	4,95	0,95	22,53

Tableau III.3.5 : Les valeurs de R_e, Q, α, R_{ct} et C_{dc} après modélisation

Pour confirmer notre hypothèse, nous avons utilisé la spectroscopie Raman in situ visant à déterminer la nature exacte de l'espèce phosphate adsorbée sur la surface du substrat.

III.3.3.2 Mesure par spectroscopie Raman

L'utilisation de la spectroscopie Raman constitue un outil important pour la détermination des espèces adsorbées sur la surface de l'or monocristallin. La présence de quatre différentes formes possibles de phosphates (PO_4^{3-}, HPO_4^{2-}, $H_2PO_4^-$ et H_3PO_4), dépendante chacune du pH de la solution, rend difficile la maitrise des phénomènes de surface opérant en la présence de ces ions. L'identification de la nature de l'espèce phosphate adsorbée fournira sans aucun doute une réponse quant à leur mode d'action vis-à-vis de l'inhibition de la précipitation de la calcite.

Pour se faire, nous avons effectués des mesures par spectroscopie Raman sur un film d'or à effet SERS de 40 nm d'épaisseur plongée dans une solution de $NaClO_4$ 10^{-2} M + Na_3PO_4. 12 H_2O 10^{-3} M maintenue à pH= 10.

La figure III.3.13 présente des spectres enregistrés à différents potentiels appliqués (0, -1 et -1,4 V/ECS). La bande dominante du spectre est située à 940 cm^{-1}. Elle est attribuée à l'élongation symétrique du tetrahèdre oxygéné PO_4. Les bandes à 510 et 1140 cm^{-1} correspondent respectivement à la déformation et à la vibration antisymétrique de ce même tétrahèdre. La présence de $(PO_4)^{3-}$ adsorbé à la surface quelque soit le potentiel est donc avérée. Il nous faut toutefois noter que cette surface n'est pas homogène comme le montre

la présence de la bande à 850 cm^{-1} qui appartient à l'élongation P-OH dans HPO_4^{2-} voire la bande à 700 cm^{-1} attribuée à $P_2O_7^{2-}$ par Niaura et coll (1997).

L'analyse des résultats obtenus par spectroscopie d'impédance électrochimique et par spectroscopie Raman, montre que les phosphates s'adsorbent sur l'or, bloquant ainsi la surface et donc la formation du premier plan calcium.

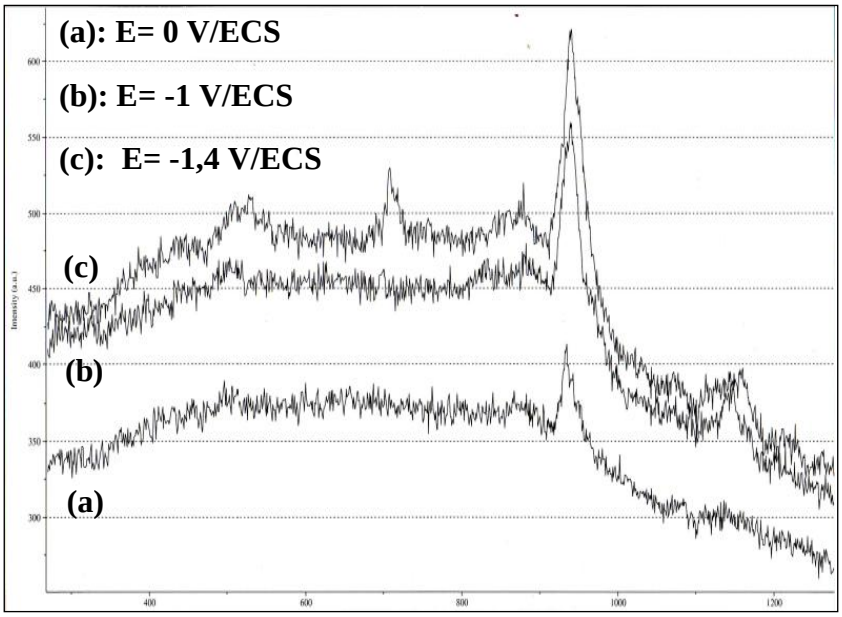


Figure III.3.13 : Variation de l'intensité des pics des phosphates en fonction du potentiel

III.3.4 Test de deux substances vis-à-vis de l'inhibition de la cristallisation de la calcite

Etant donné le nombre important d'expériences menées, leurs complexités et les temps impartis à la réalisation de cette thèse, nous avons limité les tests d'inhibition de la cristallisation de la calcite à deux produits classiques connus pour leur effet, l'une inorganique et l'autre organique.

III.3.4.1 Medphos :

Cette substance, à base de polyphosphates, a prouvé son efficacité en tant qu'inhibiteur de la nucléation-croissance du carbonate de calcium précipité sur les substrats polycristallins. Nous avons choisi de tester la même molécule de formule $Na_5P_3O_{10}$ sur le processus de cristallisation et sur l'orientation de la calcite sur l'or monocristallin. Pour ce faire, nous avons polarisé au potentiel de l'oxygène dissous (-1 V/ECS) un film d'or (111)

dans une solution carboniquement pure en présence de 80 µl/l du polyphosphate. Cette concentration est la concentration efficace retenue lors de l'étude de l'effet de cet inhibiteur sur le cuivre polycristallin.

Le résultat est très révélateur et largement concluant. L'image prise par le microscope électronique à balayage (Figure III.3.14a) laisse apparaitre une surface d'or nue, totalement exempte de cristaux. D'ailleurs, l'analyse élémentaire EDS confirme bien cette observation puisque seuls les pics relatifs à l'or et au mica, représentant le substrat, sont décelés et restent très prononcé (Figure III.3.14b). Ce résultat vient corroborer celui trouvé par l'étude du mode d'action des phosphates. En effet, ces ions semblent s'être adsorbés sur les premiers germes formés durant l'étape de germination, bloquant ainsi les sites actifs de la calcite.

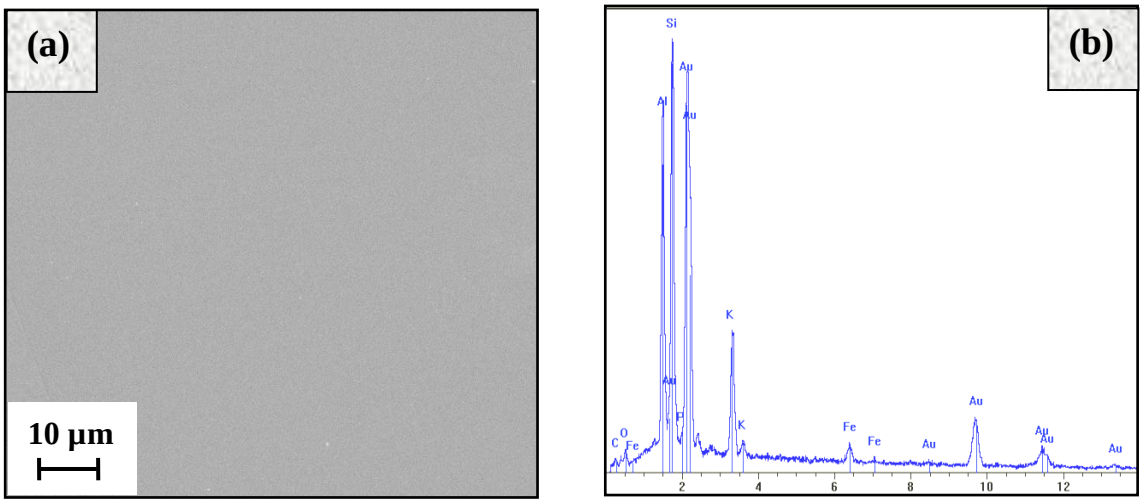


Figure III.3.14 : (a) : Image MEB et (b) Spectre EDS d'une surface d'or (111) après polarisation en présence de 80 µl/l de MEDPHOS

III.3.4.2 L'acide isonicotinique (INA) :

L'acide isonicotinique a fait l'objet de plusieurs publications mais les résultats ne sont pas unanimes et se désaccordent quant à l'orientation de la molécule à la surface de l'électrode et sa dépendance vis-à-vis du potentiel et du pH.

Barthelmes et coll. 1995 ont étudié l'orientation des trois isomères sur l'argent polycristallin et leur mesures Raman SERS révèlent que l'INA s'adsorbe sous sa forme anionique quelque soit le pH et s'adsorbe à plat sur la surface quelque soit le potentiel.

Nanbu et coll. 1999 montrent à l'aide des résultats obtenus pas IRAS (Infrared Reflection Adsorption Spectroscopy) sur l'or polycristallin que l'acide picolinique ne s'adsorbe pas sur ce genre de surface mais par contre les acides nicotinique et isonicotinique s'adsorbent et se réorientent en fonction du potentiel. En effet, aux potentiels négatifs, ces deux dernières s'adsorbent à plat sur la surface et se redressent aux potentiels plus positifs, ce qui indique leur liaison par les oxygènes des carboxylates. Wang et coll. 2006 confirme de leur coté, que les trois acides s'adsorbent sur des nanoparticules d'argent principalement via le carboxylate.

Du point de vue pH, l'acide isonicotinique est très dépendant du milieu d'étude. Park et coll. 1994 ont observé qu'en milieu neutre, l'anion s'adsorbe à la surface du métal via le carboxylate et l'atome d'azote mais que l'interaction du carboxylate avec la surface est largement dominante. En milieu acide, la forme zwitterionique est présente à la surface de l'électrode et s'adsorbe via la liaison π du carboxylate.

Noda et coll. 1987 ont utilisé la spectrométrie Raman SERS et ont montré qu'en milieu acide, la forme anionique de l'INA est adsorbée par l'azote sur la surface de l'électrode de cuivre pour des potentiels appliqués négatifs. Par contre, l'adsorption d'anions de l'électrolyte stabilise la forme pyridinium en milieu acide.

En 1989, Stern et coll. ont étudié la dépendance au potentiel de l'orientation des différents isomères de l'INA adsorbés sur l'électrode de platine (111). Ils ont montré que l'INA s'adsorbe perpendiculairement à la surface de platine par l'azote et cela quelque soit le potentiel appliqué.

Dans notre cas, nous avons testé l'acide isonicotinique vis-à-vis de la nucléation-croissance de la calcite. Nous avons alors déposé l'INA sur l'or (111) selon le protocole expérimental établi par F. Bondu (thèse en cours à l'université Pierre et Marie Curie), avant d'introduire l'échantillon dans la cellule électrochimique pour polarisation à -1 V/ECS.

L'INA se dépose en faisant un balayage voltammétrique entre 0 et 0,6 V/ECS dans une solution de $HClO_4$ 10^{-2} M en présence de 10^{-3} M en INA. D'après les résultats préliminaires, c'est la forme anionique de l'INA qui s'adsorbe en milieu acide sur la surface de l'or (111), puis se réoriente progressivement en fonction du potentiel appliqué. La configuration la plus probable dans ce cas de figure est une adsorption de molécule à plat

sur la surface liée à la fois par des liaisons π du cycle et du carboxylate aux potentiels cathodiques et se relèvant en gardant une liaison par la fonction carboxylate aux potentiels anodiques.

Il y a lieu de signaler que l'étude en cours de F. Bondu entreprise pour l'adsorption de l'INA sur l'or (111) a été essentiellement faite jusqu'à maintenant en milieu acide et aux potentiels anodiques. Dans notre travail, nous avons utilisé l'INA adsorbé dans un milieu neutre de carbonate de calcium en imposant un potentiel cathodique.

Le dépôt de calcite en présence de l'acide isonicotinique est analysé par le microscope électronique à balayage et l'analyse élémentaire EDS. Nous observons sur la figure III.3.15, une cristallisation très dense de cristaux de calcite orientés. L'INA ne semble pas compromettre l'orientation de la calcite et maintien son épitaxie. Cependant, nous remarquons une déformation au niveau des arrêtes des cristaux. Cet effet peut être attribué soit à une présence de traces de sulfate dans la cellule suite au nettoyage au pyrhana (1/3 H_2O_2 + 2/3 H_2SO_4), puisque les ions SO_4^{2-} produisent le même effet sur les cristaux de calcite, soit à une incorporation de l'INA dans la matrice de la ca-lcite qui provoquerait un désordre et une croissance non homogène. La deuxième hypothèse est vite écartée car le spectre EDS d'un cristal de calcite ne révèle aucune présence d'azote mais juste les éléments constitutifs de la calcite.

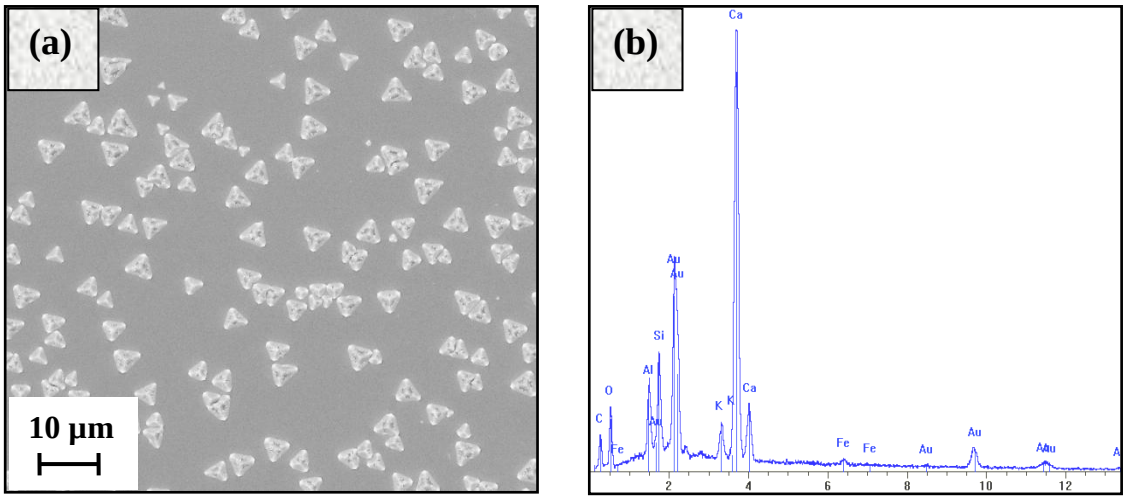


Figure III.3.15 : (a) : Image MEB de cristaux de calcite déposés sur l'or en présence de l'INA, (b) Spectre EDS d'un cristal de calcite dans les mêmes conditions

Sur ce, nous pouvons déduire que l'acide isonicotinique joue le rôle de ponts de nucléation pour les ions de la calcite et s'approche de l'effet observé avec les templates.

Nous proposons alors l'exemple de configuration présenté sur la Figure III.3.16 qui peut expliquer cette epitaxie. Cependant, pour pouvoir déterminer la ou les configurations de l'INA susceptibles de conduire à une formation orientée de la calcite, il est nécessaire de compléter par une étude par spectroscopie Raman SERS, ce qui constitue des perspectives pour la suite de ce travail.

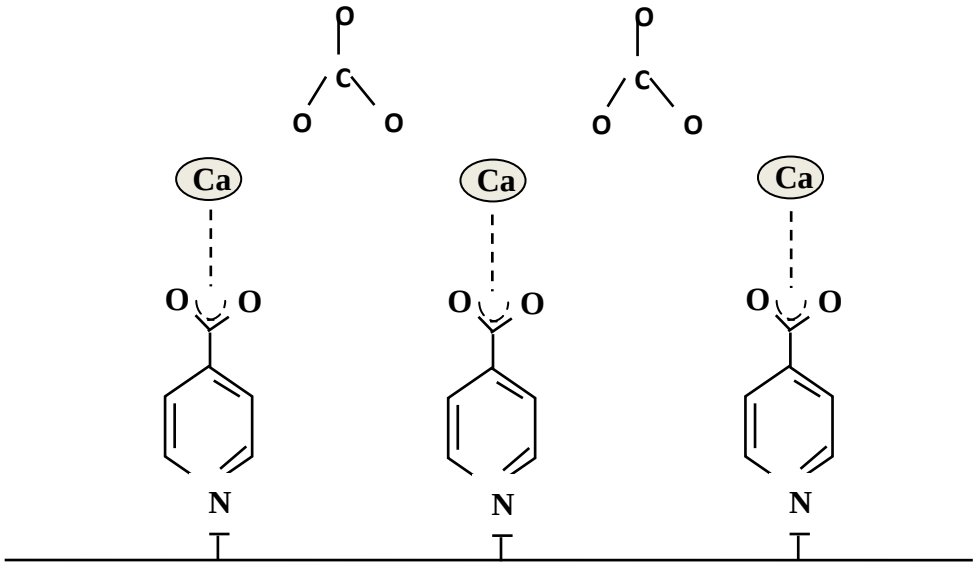


Figure III.3.16 : Configuration probable d'épitaxie de la calcite avec l'INA comme template

III.3.5 CONCLUSION

Le système modèle présenté dans le cadre de ce travail de recherche et qui a abouti à la formation exclusive de la calcite sur des surfaces métalliques sans avoir eu recours à l'utilisation de templates a été étudié sous l'influence d'un certain nombre de paramètres expérimentaux tels que l'addition d'ions étrangers (sulfate, magnésium et phosphate) et des substances réputées pour être inhibitrices d'entartrage (MEDPHOS, acide isonicotinique) au système calco-carbonique pure.

L'action des sulfates se traduit par un recouvrement de moins en moins important en cristaux de calcite au fur et à mesure que la concentration en cet ion augmente en solution. Il a été montré que les cristaux formés présentent des attaques, plus particulièrement, sur le centre des faces du rhomboèdre, ce qui empêcherait la croissance normale du cristal. Les ions sulfates se substituent aux ions calcium provoquant ainsi un agrandissement des paramètres de maille.

Quant à l'influence de l'ion magnésium sur le système étudiée, les cristaux obtenus dénotent une orientation parfaite de la calcite avec des faciès triangulaires bien définies. Une déformation, cependant, est enregistrée sur les côtés où les bases sont arrondies. En effet, la base du cristal en contact avec l'or est tronquée et cette troncature est d'autant plus importante que la concentration en ion magnésium en solution est élevée. Cette déformation est due à la substitution du calcium par le magnésium dans la matrice de la calcite ce qui induit le blocage de la croissance selon les axes *a* et *b* et la favorise selon l'axe *c*. L'effet inhibiteur du magnésium par un mécanisme d'incorporation est ainsi mis en évidence.

L'incorporation des ions phosphates au système a montré une forte adsorption de ces ions sur l'or, bloquant ainsi la surface et occupant les sites de croissance de la calcite. Cette adsorption altère le mécanisme de croissance de sorte que les cristaux se développent plus lentement et présentent un aspect fortement déformé. La croissance du cristal est ainsi ralentie et la surface métallique se retrouve avec un faible taux de recouvrement

Le rôle des deux composés sélectionnés pour la réalisation des tests d'inhibition sur le processus de nucléation-croissance de la calcite a également été étudié. La première substance testée, à base de polyphosphates (MEDPHOS), a prouvé son efficacité comme en témoigne les analyses MEB et EDS effectuées. Les ions phosphates semblent s'être adsorbés sur les premiers germes formés durant l'étape de germination, bloquant ainsi les sites actifs de la calcite. Cependant, l'acide isonicotinique présente un effet inverse à celui auquel on s'attendait, en favorisant la formation prononcée de la calcite épitaxiée. Ceci laisse penser que cet additif joue le rôle de ponts de nucléation pour les ions de la calcite et peut être considéré comme templates.

Conclusion générale et perspectives

Conclusion Générale et Perspectives

L'étude entreprise dans le cadre de ce travail de thèse est axée sur le carbonate de calcium qui représente le principal constituant du tartre. Nous nous sommes plus particulièrement intéressés à la cristallisation contrôlée de la calcite, qui rappelons le est une forme stable et responsable de dépôts incrustants et ce, afin de mieux comprendre le mécanisme de formation du tartre, de trouver un remède au fléau de l'entartrage et pourquoi pas une éventuelle application dans différentes industries sachant que ces dernières s'orientent de plus en plus vers la recherche de matériaux finement accordés de taille, forme et orientation cristallographique bien déterminée.

L'originalité de ce travail réside dans le fait d'avoir réussi pour la première fois à former d'une manière contrôlée de la calcite épitaxiée bien orientée sur l'or et l'argent (111) sans utilisation d'une matrice organique qui joue généralement le rôle de template. Cette cristallisation est induite par voie électrochimique en imposant un potentiel de réduction de l'oxygène dissous approprié.

La réalisation du travail expérimental a nécessité l'emploi de différentes techniques, telles que les méthodes électrochimiques stationnaires (voltammétrie linéaire et cyclique, chronoampérométrie) et transitoires (spectroscopie d'impédance électrochimique) pour suivre la cinétique de précipitation du carbonate de calcium et caractériser l'interface électrode / solution. Les dépôts formés ont été analysés par microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à l'analyse élémentaire (EDS) pour identifier leurs natures. La diffraction des électrons rétrodiffusés (EBSD) a été utilisée pour déterminer la texture et l'orientation des cristaux formés. En parallèle, des mesures par spectroscopies Raman et par diffraction des rayons X (DRX) ont été menées pour corroborer les résultats obtenus.

Dans un premier temps, l'étude menée sur le cuivre polycristallin dans une eau calcocarboniquement pure, de dureté 30 °F, a pu rendre compte de l'impossibilité d'obtention de la calcite seule sur la surface métallique sans la présence simultanée de la vatérite. Ce phénomène est caractéristique de l'entartrage. L'influence de certains paramètres expérimentaux (composition de l'eau, concentration en sulfates, température) sur le processus de nucléation-croissance du carbonate de calcium a été étudiée. Ainsi, nous avons mis en

évidence l'effet retardateur des ions sulfates (SO_4^{2-}) où différents mécanismes semblent intervenir. L'ajout de l'ion magnésium dans la solution CCP présente également un effet non négligeable sur le phénomène d'entartrage. A des teneurs magnésiennes élevées, les ions Mg^{2+} inhibent significativement la déposition du carbonate de calcium et conduit à des courants résiduels très élevés. Par ailleurs, une synergie entre l'effet retardateur des sulfates et la composition de l'inhibiteur testé (MEDPHOS) est enregistrée qui se traduit par une inhibition plus prononcée du dépôt de tartre lorsqu'il est ajouté en quantité optimale. Quant au paramètre température, il est montré que dans le cas d'une eau carboniquement pure, l'augmentation de ce facteur favorise la formation rapide du tartre qui est provoquée par le dégagement du CO_2. La température n'a presque pas d'effet notable sur la cinétique de précipitation du tartre en milieu K_2SO_4 alors qu'en présence de $MgSO_4$ à la même concentration, l'action inhibitrice des ions Mg^{2+} est freinée au delà de 40°C. L'efficacité de l'inhibiteur testé à base de polyphosphate (MEDPHOS) est amoindrie lorsque la solution chargée en sulfates est portée à une température supérieure à 40°C, excepté pour le cas de la solution électrolytique chargée de K_2SO_4 10^{-1} M où l'inhibiteur MEDPHOS tenu à sa concentration efficace semble présenté une bonne stabilité d'inhibition à température élevée (60°C).

A partir du problème, essentiellement pratique, de l'entartrage par des eaux dures, nous avons développé dans la seconde partie de ce travail une étude plus académique portant sur la cristallisation contrôlée de la calcite. Les efforts consentis ont permis d'atteindre l'objectif visé et d'aboutir à la formation de dépôts de calcite bien orientée sur un film d'or évaporé thermiquement sur du mica, sans avoir eu recours à la présence de 'templates', comme cela est habituellement procédé dans cette optique. Les cristaux obtenus sont de forme et de taille très uniformes et leur croissance leur donne l'aspect pyramidal dont les faciès triangulaires croissent en hauteur. Les analyses effectuées par EBSD révèlent que le cristal de calcite est orienté (001) de façon parallèle à la surface d'or. Ce résultat a permis de déduire que le premier plan en contact avec le film d'or est soit un plan calcium ou un plan carbonate.

Afin de vérifier la sélectivité de la surface d'or vis-à-vis de la cristallisation contrôlée de la calcite, celle-ci a été générée sur d'autres supports, à savoir l'argent et le cuivre orientés. Deux approches ont été appréhendées pour la formation de films d'argent continus et homogènes sur la surface de l'or. La première, étant la déposition électrochimique d'argent en milieu acide sulfurique, s'avère inefficace. En effet, il a été montré que lors de la formation des premières monocouches d'argent, l'or se reconstruit en une structure $23 \times \sqrt{3}$, ce qui

empêche la croissance épitaxiale du film d'argent. La deuxième approche concerne le dépôt thermique de l'argent sur le mica qui est dans notre cas plus fructueux et a permis l'élaboration de films très homogènes et lisses, ce qui est évidemment favorable aux croissances épitaxiales. La cristallisation du carbonate de calcium au potentiel de réduction de l'oxygène dissous (-1 V/ECS) sur ce type de substrat a donné naissance, exclusivement, à des cristaux de calcite mais sans aucune orientation préférentielle. L'épitaxie de la calcite n'est observée qu'au potentiel de -1,4 V/ECS. Ce décalage peut être expliqué par la différence considérable qui existe entre l'or et l'argent au regard de leur énergie de surface (γ_{Ag}= 1.3 J.m^{-2}, γ_{Au}= 1.6 J.m^{-2}) et du potentiel à charge nulle *pcn* (*pcn*$_{Ag(111)}$ = -0.5 V / ENH, *pcn*$_{Au(111)}$ = 0.5 V / ENH. Ce résultat montre que le comportement de l'argent (111) vis-à-vis de la cristallisation de la calcite bien orientée est similaire à celui de l'or (111) dû au fait que les paramètres de maille des deux substrats sont presque identiques.

Quant à la cristallisation de la calcite sur du cuivre monocristallin, le substrat a été préparé par déposition électrochimique en milieu d'acide sulfurique. Contrairement à l'argent, l'or reste orienté dans le cas du cuivre, ce qui a engendré des films de Cu parfaitement épitaxiés (111). Les cristaux de calcite formés sur ce type de surfaces sont rhomboédriques cubiques sans aucun ordre d'orientation même à des potentiels très cathodiques. Par conséquent, même si le cuivre est parfaitement orienté <111>, il ne possède pas le pouvoir de cristalliser d'une manière orientée de la calcite.

A la lumière de ces résultats, nous avons pu établir une relation d'épitaxie qui suggère un recouvrement R30° ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) de calcite qui couvre parfaitement la surface de l'or. Les distances caractéristiques sont a= $a_{calcite}$= 0,498 nm et a'= $\sqrt{\frac{3}{2}}$ * a_{Au}= 0,499 nm. L'écart de 0,2 % entre ces deux distances est susceptible d'expliquer l'épitaxie observée.

Deux méthodes expérimentales ont été utilisées afin de déterminer le caractère ionique de la surface d'or. Les mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique ont révélé que la surface de l'or au voisinage de l'électrolyte est chargée négativement et le Plan Helmholtz Interne PHI est chargé positivement par des cations présents en solution (Ca^{2+} ou H^{+}). Ainsi, le premier plan de calcite en contact avec la surface métallique ne peut être donc qu'un plan de calcium. Ce résultat a été confirmé par les mesures de spectroscopie Raman qui montrent que les carbonates ne peuvent pas être le premier plan de calcite vu qu'ils se désorbent rapidement au potentiel de réduction de l'oxygène dissous.

A travers ces résultats, un système modèle est dégagé expliquant l'épitaxie de la calcite et qui consiste en un plan de calcium (001) parallèle au plan d'or (111).

Ce système modèle est appliqué, dans la dernière partie de ce travail de recherche, pour l'étude de l'influence des ions étrangers au système calco-carbonique vis-à-vis de l'orientation de la calcite. Il a été montré que : (i) les sulfates ralentissent la formation de la calcite épitaxiée en se substituant aux ions carbonates préférentiellement au centre des faces du cristal provoquant ainsi un agrandissement des paramètres de maille. (ii) Les ions magnésium inhibent la croissance de la calcite par un mécanisme d'incorporation. La substitution du magnésium au calcium dans le plan (001) en bloque la croissance latérale, ce qui est à l'origine de la forme allongée en hauteur de la calcite. (iii) Les ions phosphates s'adsorbent sur l'or, bloquant ainsi la surface et occupant les sites de croissance de la calcite. Cette adsorption altère le mécanisme de croissance de sorte que les cristaux se développent plus lentement et sont fortement déformés. Ceci entraîne un retard dans la croissance du cristal, ce qui diminue la quantité du dépôt sur la surface. La déformation de la structure du cristal provoque une diminution de l'adhérence du solide ainsi formé, ce qui contribue à réduire l'incrustation.

Par ailleurs, deux molécules ont été testées vis-à-vis de l'inhibition de la cristallisation de la calcite. La première substance à base de polyphosphates (MEDPHOS), testée lors de la première partie sur le cuivre polycristallin, a prouvé son efficacité au regard des analyses MEB et EDS réalisés. En effet, cette substance semble s'être adsorbée sur les premiers germes formés durant l'étape de germination, bloquant ainsi les sites actifs de la calcite. Contrairement à MEDPHOS, l'acide isonicotinique favorise la formation prononcée de la calcite épitaxiée, ce qui laisse penser que l'acide isonicotinique joue le rôle de pont de nucléation pour les ions de la calcite.

Perspectives

L'étude réalisée ayant aboutie à des résultats prometteurs et originaux dont une partie a déjà fait l'objet d'une publication dans la revue Journal of Crystal Growth mérite d'être approfondie quant à l'utilisation de ces matériaux dans différentes applications.

Pour mieux cerner le phénomène de cristallisation de la calcite, il serait souhaitable de compléter cette étude par :

- La détermination du pH exact de précipitation de la calcite en réalisant des mesures locales du pH.

- Rechercher l'effet des ions sulfate, magnésium et phosphates sur d'autres substrats monocristallins, à savoir l'argent et le cuivre.
- Rechercher des inhibiteurs plus efficaces, non nocifs à l'environnement.

Il serait aussi intéressant, dans l'avenir proche, d'étudier avec cette technique électrochimique la possibilité de former de la vatérite seule sur un substrat amorphe et d'étudier l'effet des ions sulfate sur le processus de nucléation-croissance de cette variété instable de carbonate de calcium. Ceci fournira sans aucun doute une réponse définitive sur le mode d'action des sulfates sur la cinétique de dépôt de tartre.

L'action des ions étrangers au système calco-carbonique en utilisant des méthodes d'analyses telle que la diffraction des électrons rétrodiffusés permettra certainement de déterminer leur orientation exacte sur le plan du substrat et la possibilité d'une éventuelle transformation en un autre polymorphe au fortes concentrations.

Références bibliographiques

Références Bibliographiques

Abdel-Aal N. et Sawada K.
2003. Inhibition of adhesion ans precipitation of $CaCO_3$ aminopolyphosphonate. Journal of crystal growth 256:188-200.

Abu Sharar T.M.
1990. Solubility of calcium carbonate in the aquatic system of king total reservoir. Pedologie, XI-2:169-177.

Addadi L. et Weiner S.
1985. Interaction between acidic proteins and crystals: stereochemical requirements in biomineralization. Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 82:4110-4114.

Addadi L. et Weiner S.
1992. Control and design principles in biological mineralization. Angewandte Chemie International Edition 31 (2):153-169.

Ahn D.J., Berman A. et Charych D.
1996. Probing the Dynamics of Template-Directed Calcite Crystallization with in Situ FTIR. J. Phys. Chem. 100:12455-12461.

Aizenberg J., Black A.J. et Whitesides G.M.
1999. Oriented Growth of Calcite Controlled by Self-Assembled Monolayers of Functionalized Alkanethiols Supported on Gold and Silver. J. Am. Chem. Soc. 121:4500-4509.

Aizenberg J., Hanson J., Ilan M., Leiserowitz L., Koetzle T. E., Addadi L. et Weiner S.
1995. Morphogenesis of calcitic sponge spicules : A role for specialized proteins interacting with growing crystals. The FASEB Journal 9:262-268.

Aizenberg J., Hanson J., Koetzle T.F., Weiner S., et Addadi L.
1997. Control of Macromolecule Distribution within Synthetic and Biogenic Single Calcite Crystals. J. Am. Chem. Soc. 119:881-886.

Albeck S., Aizenberg J., Addadi L. et Weiner S.
1993. Interactions of Various Skeletal Intracrystalline Components with Calcite Crystals. J. Am. Chem. Soc. 115:11691-11697.

Allongue P. et Joiret S.
2005. Structure sensitive in situ Raman study of iron passive films using SERS-active Fe/Au(111) substrates. Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics 71[11], 115407-1-115407/7.

Amrhein C., Zahow M.F. et Suarez D.L.
1993. Calcite supersaturation in soil suspensions. Soil Sci. 156:163-170.

Andersson A.J., Mackenzie F.T. et Bates N.R.
2008. Life on the margin: implications of ocean acidification on Mg-calcite, high latitude and cold-water marine calcifiers. Marine Ecology Progress Series 373:265-273.

Arihara K., Kitamura F,, Ohsaka T. et Tokuda K.
2001. Characterization of the adsorption state of carbonate ions at the Au (111) electrode surface using in situ IRAS. Journal of Electroanalytical Chemistry, 510 (1–2): 128-135.

Barchiche C.
2004. Caractérisation et cinétique de formation des dépôts calco-magnésiens sur acier en eau de mer artificielle. Thèse doctorat, université de la Rochelle, France.

Barchiche C., Deslouis C., Festy D., Gil O., Refait P., Touzain S. et Tribollet B.
2003. Characterization of calcareous deposits in artificial seawater by impedance techniques: 3-Deposit of $CaCO_3$ in the presence of Mg(II). Electrochimica Acta 48:1645-1654.

Barchiche C., Deslouis C., Gil O., Refait P. et Tribollet B.
2004. Characterization of calcareous deposits by electrochemical methods: role of sulphates, calcium concentration and temperature. Electrochimica Acta 49:2833-2839.

Bard A.J. et Kaulkner R.
1983. Electrochimie: principes, méthodes et application. Masson, Paris, p.791.

Barthelmes J. et Plieth W.
1995. SERS investigations on the adsorption of pyridine carboxylic acids on silver- influence of pH and supporting electrolyte. Electrochim. Acta 40:2487-2490.

Baski A.A. et Fuchs H.
1994. Epitaxial growth of silver on mica as studied by AFM and STM. Surface Science 313:275-288.

Behrens G., Kuhn L.T., Ubic R. et Heuer A.H.
1995. Raman Spectra of Vateritic Calcium Carbonate. Spectroscopy Letters 28 (6) : 983-995.

Ben Ahmed S., Tlili M., Ben Amor M., Ben Bacha H. et Elleuch B.
2004. Calcium sulphate scale prevention in a desalination unit using the SMCEC technique. Desalination 167:311-318.

Ben Amor M., Zgolli D., Tlili M.M. et Monzola A.S.
2004. Influence of water hardness, substrate and temperature on heterogeneous calcium carbonate nucleation. Desalination 166:79-84.

Bentov S. et Erez J.
2006. Impact of biomineralization processes on the Mg content of foraminiferal shells: a biological perspective. Geochemistry, Geophysics, Geosystems, 7, Q01P08, doi: 10.1029/2005GC001015

Berenblut B.J., Dawson P. et Wilkinson G.R.,
1973. A comparison of the Raman spectra of anhydrite ($CaSO_4$) and Gypsum ($CaSO_4.2H_2O$). Spectrochimica Acta 29A:29-36.

Berman A., Addadi L., Weiner S.
1988. Interactions of sea-urchin skeleton macromolecules with growing calcite crystals- a study of intracrystalline proteins. Nature 333: 546-548.

Berna A., Rodes A., Feliu J. M., Illas F., Gil A., Clotet A. et Ricart J. M.
2004. Structural and Spectroelectrochemical Study of Carbonate and Bicarbonate Adsorbed on Pt(111) and Pd/Pt(111) Electrodes. J. Phys. Chem. B 108: 17928-17939.

Bernard A.
1980. Cristallisation–déformation-dissolution des carbonates. Actes du congrès, Bordeaux, 33:17-18.

Bernstein J. et Goldstein E.
1988. The Polymorphic Structure of a Squarylium Dye. The Monoclinic (Green) and Triclinic (Violet) Forms of 2,4- bis(2-hydroxy 4-diethylaminophenyl)-1,3-cyclobutadienediylium 1,3-diodate. Mol. Cryst. Liq. Cryst. 164:213-229.

Bertran F.
1992. Structure électronique et propriétés structurales de dépôts de terres rares sur métaux de transition. Thèse de doctorat, université de Nancy I, France.

Bisby R.H., Johnson S.A., Parkerb A.W. et Tavender S.M.
1998. Time-resolved resonance Raman spectroscopy of the carbonate radical. J. Chem. Soc., Faraday Trans. 94(15):2069-2072.

Blagden N. et Davey R.J.
1999. Polymorphs take shape. Chemistryin Britain: 44-47.

Boistelle R.
1985. Actualités néphrologiques. Crosnier J. Funck Brentano J.L., Bach J.F., Grunfeld J.P. Ed Flammarion Médecine Sciences, pp. 159-202.

Brug G.J., Van Den Eeden A. I. G., Sluyters-Rehbach M. et Sluyters J. H.
1984. The analysis of electrode impedances complicated by the presence of a constant phase element. J. Electroanal. Chem. 176: 275-295.

Buchholtz S., Fuchs H. et Rabe J. P.
1991. Characterization and modification of conducting substrates for ultrathin organic films by scanning tunneling microscopy. Adv. Mater. 3:51-54.

Cachet H., Devos O., Folcher G., Gabrielli C., Perrot H. et Tribollet B.
2001. In situ investigation of crystallization processes by coupling of electrochemical and optical measurements. Electrochemical and solid-state Letters 4:23-25.

Chabala E.D., Ramadan A.R., Brunt T., Rayment T.
1996. In situ and real time study of an electrode process by differential X-ray diffraction. Part 1. Ag underpotential deposition on Au (111). Journal of Electroanalytical Chemistry 412:67-75.

Chabala E. D., Rayment T.
1996. Time-resolved in situ and real time study of an electrode process by differential X-ray diffraction: Ag underpotential deposition on Au (111). Journal of Electroanalytical Chemistry 401:257-261.

Chamblis D. D., Wilson R. J. et Shiang S.
1991. Ordered nucleation on Ni and Au islands on Au (111) studied by scanning tunneling microscopy. J. Vac. Sci. Technol. B9:933-937.

Chassignole B.
2000. Influence de la structure métallurgique en acier inoxydable austénitique sur le contrôle non destructif par ultrasons. Thèse de doctorat, université de Lyon, France.

Chausson H.F., Bancon G., Baron J. et Meignen C.J.
2003. The gentle solution with the water hardness: How to avoid the incrustations in net without chemicals-an electro-physics technique effective and innovating. Colloque Italy.

Chen C.H. et Gewirth A.A.
1992. In situ observation of monolayer structures of underpotentially deposited Ag on Au (111) with the atomic force microscopy. Ultramicroscopy 437:42–44.

Chen C.H., Vesecky S.M. et Gewirth A.A.
1992. In Situ Atomic Force Microscopy of Underpotential Deposition of Ag on Au (111). J. Am. Chem. Soc. 114 (2):451-458.

Chen H.W. et Rudolph V.
2003. The 3-D structure of polycrystalline diamond film by electron backscattering diffraction (EBSD). Diamond and Related Materials 12:1633–1639.

Chen T., Neville A. et Yuan M.
2005. Calcium carbonate scale formation-assessing in the initial stages of precipitation and deposition. Journal of Petroleum Science and Engineering 46:185-194.

Chevalier S.
1999. Modélisation mathématique des mécanismes de séparation en nanofiltration. Thèse de doctorat, université de Bordeaux I, France.

Chevallard C. et Guenoun P.
2006. Les matériaux biomimétiques. Bulletin de la S.F.P. 155:5-10.

Dahl K. et Buchardt B.
2006. Monohydrocalcite in the Artic Ikka fjord, SW Greenland: first reported marine occurrence. Journal of Sedimentary Research 76:460-471.

Davis K.J., Dove P.M. et De Yoreo J. J.
2000. The Role of Mg^{2+} as an Impurity in Calcite Growth. Science 290:1134-1137.

Davis K.J., Dove P.M., Wasylenki L.E. et De Yoreo J. J.
2004. Morphological consequences of differential Mg^{2+} incorporation at structurally distinct steps on calcite. American Mineralogist 89:714-720.

Dedieu L., Hort C., Martin-Dominguez A., Rola M.et Roques H.
1994. Contribution à l'étude des phénomènes d'entartrage. 1ère Partie : Généralités et méthodes d'étude LCGE. Tribune de l'eau 48 (571) :3-19.

DeOliveira D.B. et Laursen R.A.
1997. Control of Calcite Crystal Morphology by a Peptide Designed To Bind to a Specific Surface. J. Am. Chem. Soc. 119:10627-10631.

Deslouis C., Doncescu A., Festy D., Gil O., Maillot V., Touzain S. et Tribollet B.
1998. Kinetics and characterization of calcareous deposit under cathodic protection in natutal sea water. Material Science Forum 289-292:1163-1180.

Deslouis C., Festy D., Gil O., Maillot V., Touzain S.et Tribollet B.
2000. Characterization of calcareous deposits in artificial sea water by impedances techniques: 2-Deposit of $Mg(OH)_2$ without $CaCO_3$. Electrochimica Acta 45:1837-1845.

Deslouis C., Festy D., Gil O., Touzain S. et Tribollet B.
1998. Characterization of calcareous deposits in artificial sea water by impedance techniques:1-Deposits of $CaCO_3$ without $Mg(OH)_2$. Electrochimica Acta 43:1891-1901.

Deslouis C., Gabrielli C., Keddam M., Khalil A., Rosset R., Tribollet B. et Zidoune M.
1997. Impedance techniques at partially blocked electrodes by scale deposition. Electrochimica Acta 42 (8):1219-1233.

Devos C., Gabrielli C., Tlili M. et Tribollet B.
2003. Nucleation-Growth of scale electrodeposition. J. of the electrochemical society, 150 (7):494-501.

Devos O., Gabrielli C. et Triboullet B.
2001. Nucleation-growth processes of scale crystallisation under electrochemical reaction investigated by in situ microscopy. Electrochemical and solid-stat letters 4 (10):C73-C76.

Devos O., Gabrielli C. et Triboullet B.
2006. Simultaneous EIS and in situ microscope observation on a partially blocked electrode application to scale electrodeposition. Electrochimica Acta 52: 1413-1422.

Diard J.P., Le Gorrec B. et C. Montella
1996. Cinétique électrochimique. Ed. Herman, Editeurs des Sciences et des Arts, Paris.

Dorel S.
2000. Nanostructuration de la muscovite : Une étude par diffraction d'électrons lents en mode oscillant. Thèse de doctorat, université de Paris-Sud, Centre d'Orsay, France.

Dove M.T., Winkler B., Leslie M., Harris M.J. et Salje E.K.H.
1992. Anewinter atomic potential model for calcite: applications to lattice dynamics studies, phase transition, and isotope fractionation. Am. Mineral. 77:244-250.

Duclert F.
1990. Etude de divers phénomènes de colmatage limitant l'écoulement de l'eau à travers une membrane minérale microporeuse. Thèse de doctorat, université de Montpellier II, France.

Duffy D.M., Travaille A.M., Kempen H.V. et Harding J.H.
2005. Effect of Bicarbonate Ions on the Crystallization of Calcite on Self-Assembled Monolayers. J. Phys. Chem. B 109:5713-5718.

Dumont J., Wiame F., Ghijsen J. et Sporken R.
2004. Growth of atomically flat Ag on mica. Surface Science 572:459-466.

Dutta B.N. et Dayal B.
1963. Lattice constants and thermal expansion of gold up to 878°C by X-ray method. Phys. Status Solidi. 8:473-477.

Edens G.J., Gao X. et Weaver M.J.
1994. The adsorption of sulfate on gold (111) in acidic aqueous media: adlayer structural inferences from infrared spectroscopy and scanning tunneling microscopy. J. Electroanal. Chem. 375:357-366.

Elfil H.
1999. Contribution à l'étude des eaux géothermales du sud tunisien : étude des mécanismes et de la prévention des phénomènes d'entartrages. Thèse de doctorat, INSA de Toulouse.

Elfil H., Dominguez A.M. et Roques H.
1998. Contribution à l'étude des phénomènes d'entartrage ; 9eme partie: Etude des conditions des germinations à 30°C de température. Tribune de l'eau N°59414.

Elfil H. et Roques H.
2001. Contribution à l'étude des phénomènes d'entartrage par les eaux géothermales. Partie II : Etude de l'influence des compagnons de cristallisation. J. de la société chimique de Tunisie Vol.4, N°9.

Esplandius M.J., Schneeweiss M.A. et Kolb D.M.
1999. An in situ scanning tunneling microscopy study of Ag electrodeposition on Au(111). Phys. Chem. Chem. Phys. 1:4847-4854.

Estroff L.A., Incarvito C.D. et Hamilton A.D.
2003. Design of a Synthetic Foldamer that Modifies the Growth of Calcite Crystals. J. AM. CHEM. SOC. 126:2-3.

Faatz M., Gröhn F. et Wegner G.
2004. Amorphous calcium carbonate: synthesis and potential intermediate in biomineralization. Advanced Materials 16:996-1000.

Gabrielli C.
1973. Régularisation et analyse des systèmes à états stationnaires multiples. Application à l'identification des processus de passivation électrochimique du fer. Thèse de doctorat d'état, Paris, France.

Gabrielli C., Jaouhari R., Joiret S., Maurin G.
2000. In situ Raman spectroscopy applied to electrochemical scaling. Determination of the structure of vaterite. J. Raman Spectrosc. 31:497-501.

Gabrielli C., Jaouhari R., Joiret S., Maurin G. et Rousseau P.
2003. Study of electrochemical deposition of CaCO3 by in situ Raman spectroscopy. I. Influence of the substrate. J. of the Electrochemical Society 150, n°7:C478-C484.

Gabrielli C., Keddam M., Khalil A., Rosset R. et Zidoune M.
1997. Study of calcium carbonate scale by electrochemical impedance spectroscopy. Electrochimica Acta. 42 (8):1207-1218.

Gabrielli C., Keddam M., Perrot H., Khalil A., Rosset R. et Zidoune M.
1996. Characterization of the efficiency of antiscale treatments of water. Part I : Chemical processes. J. of Applied Electrochemistry 26:1125-1132.

Gabrielli C., Maurin G., Poindessous G. et Rosset R.
1999. Nucleation and growth of calcium carbonate by an electrochemical scaling process. Journal of Crystal Growth 200: 236-250.

Gao Y.X., Yu S.H. et Guo X.H.
2006. Double Hydrophilic Block Copolymer Controlled Growth and Self-Assembly of $CaCO_3$ Multilayered Structures at the Air/Water Interface. Langmuir 22:6125-6129.

Garcia S., Salinas D., Mayer C., Schmidt E., Staikov G. et Lorenz W.J.
1998. Ag UPD on Au (100) and Au (111). Electrochimica Acta 43 (19-20):3007-3019

Gerard Y.
1987. Etude expérimentale des interactions entre déformation et transformation de phase. Exemple de la transition calcite-aragonite. Thèse de Doctorat, université de Rennes I, France.

Ghorbel A., Tlili M.M., Walha K., Ben Amor M. et Rosset R.
2001. Étude du phénomène de colmatage chimique des distributeurs d'eaux utilisés en microirrigation. Cahiers de l'association Scientifique Européenne pour l'Eau et la Santé 6lll ! : 31-38.

Giraud-Guille M.M.
1998. Plywood structures in nature. Curr. Opin. Solid State Mater. Sci. 3:221-227.

Grasby S.
2003. Naturally precipitating vaterite (μ-$CaCO_3$) spheres: unusual carbonates formed in an extreme environment. Geochimica et Cosmochimica Acta 67:1659-1666.

Gratz A.J., Hillner P.E. et Hansma
1992. Poisoning of calcite growth viewed in the atomic force microscope (AFM). J. Crystal growth 129:789-794.

Grunwaldt J.D., Atamny F., Gijbel U. et Baiker A.
1996. Preparation of thin silver films on mica studied by XRD and AFM. Applied Surface Science 99:353-359.

Günther C., Becker A., Wolf G. et Epple M.
2005. In-vitro synthesis and structural characterization of amorphous calcium carbonate. Z. Anorg. Allg. Chem. 631:2830-2835.

Günther T.
2006. Concentration, compartmentation and metabolic function of intracellular free Mg^{2+}. Magnesium Research 19 (4):225-236.

Hachiya T., Itaya K.
1992. In situ scanning tunneling microscopy of underpotential deposition in aqueous solution. III. Silver adlayers on Au (111). Ultramicroscopy 42-44:445-452.

Han Y.J. et Aizenberg J.
2003. Face-Selective Nucleation of Calcite on Self-Assembled Monolayers of Alkanethiols: Effect of the Parity of the Alkyl Chain. Angew. Chem. 115:3796-3798.

Han Y.J., Wysocki L.M., Thanawala M.S., Siegrist T. et Aizenberg J.
2005. Template-Dependent Morphogenesis of Oriented Calcite Crystals in the Presence of Magnesium Ions. Angew. Chem. 117: 2438-2442.

Herrero E., Buller L.J. et Abruna H.D.
2001. Underpotential deposition at single crystal surfaces of Au, Pt, Ag and other materials. Chem. Rev. 101:1897-1930.

Hirschorn B., Orazem M. E., Tribollet B., Vivier V., Frateur I. et Musiani M.
2010. Constant-phase-element behavior caused by resistivity distributions in films. Journal of The Electrochemical Society 157 (12): C452-C463.

Hort C.
1994. Contribution à l'étude des phénomènes d'entartrage : influence des solides en contact avec le liquide sur la cinétique de précipitation. Thèse de doctorat, INSA de Toulouse, France.

Hort C., Martin-Dominguez A., Rabut C., Roques H.
1995. Contribution à l'étude des phénomènes d'entartrage. 2ème Partie : Les cinétiques de croissance cristalline. Tribune de l'eau 48 (573) :31-46.

Hunter R.J.
1981. Zeta potential in colloid science: principles and applications; Academic press. San Diego.

Hunter R.J.
1996. Introduction to modern colloid science, Oxford Science Publications.

Iwasita T., Nart F.C., Rodes A., Pastors E. et Weber M.
1995. Vibrational spectroscopy at the electrochemical interface. Electrochimica Acta 40 (1):53-59.

Iwasita T., Rodes A. et Pastor E.
1995. Vibrational spectroscopy of carbonate adsorbed on Pt (111) and Pt (110) single-crystal electrodes. Journal of Electroanalytical Chemistry 383:181-189.

Joyce B.A.
1988. Molecular Beam Epitaxy: Recent trends and futurs developments. J. Phys. Chem. Solids 49:237-242.

Kan A.T., Fu G. et Tomson M.B.
2005. Adsorption and precipitation of an aminoalkylphosphonate onto calcite. Journal of Colloid and Interface Science 281:275-284.

Karoussi O., Skovbjerg L.L., Hassenkam T., Stipp S.L.S. et Hamoud A.A.
2008. AFM study of calcite surface exposed to stearic and heptanoic acids. Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects, doi:10.1016/j.colsurfa.2008.04.039.

Keddam M.
1968. Contribution à l'étude du mécanisme de la dissolution anodique du fer par analyse de l'impédance Faradique. Thèse d'état, Paris, France.

Ketrane R.
2010. Analyse du phénomène d'entartrage et de son inhibition : Effet des ions majeurs présents dans les eaux du sud algérien. Thèse de doctorat, université de Béjaia, Algérie.

Ketrane R., Leleyter L., Baraud F., Jeannin M., Gil O. et Saidani B.
2010. Characterization of natural scale deposits formed in southern Algeria groundwater. Effect of its major ions on calcium carbonate precipitation. Desalination 262 (1-3):21-30.

Khalil A.
1994. Méthodologies d'évaluation du pouvoir entartrant des eaux et de l'efficacité des produits anti-tartre. Thèse de doctorat, université de Paris VI, France.

Kondo T., Morita J., Okamura M., Saito T. et Uosaki K.
2002. In situ structural study on underpotential deposition of Ag onAu(111) electrode using surface X-ray scattering technique. Journal of Electroanalytical Chemistry 532:201-205.

Kondo T., Takakusagi S. et Uosaki K.
2009. Stability of underpotentially deposited Ag layers on a Au(111) surface studied by surface X-ray scattering. Electrochemistry Communications 11:804–807.

Kongstein O.E., Bertocci U. et Stafford G.R.
2005. In Situ Stress Measurements during Copper Electrodeposition on 111-Textured Au. Journal of The Electrochemical Society 152 (3): C116-C123.

Kontoyannis C.G., Orkoula M.G. et Kotsoukos P.G.
1997. Quantitative analysis of sulfated calcium carbonates using raman spectroscopy and X-ray powder diffraction. Analyst. 122:33-38.

Kontrec J., Kralj D., Brečević L., Falini G., Fermani S., Nöthig-Laslo V. et Mirosavljević
2004. Incorporation of inorganic ions in calcite. European Journal of Inorganic Chemistry 4579-4585.

Kotachi A., Miura T. et Imai H.
2004. Morphological Evaluation and Film Formation with Iso-Oriented Calcite Crystals Using Binary Poly(Acrylic Acid). Chem. Mater. 16:3191-3196.

Krug J.
1997. Adv. Phys. 46:139.

Kunjapur M.M., artt W.H.H., Smith S.W.
1987. Influence of temperature and exposure time upon calcareous deposits. Corrosion 43 (11):674-679.

Kwak S.Y. et DiMasi E.
2005. Orientation and Mg Incorporation of Calcite Grown on Functionalized Self-Assembled Monolayers: A Synchrotron X-ray Study. Crystal Growth & Design 5 (6):2139-2145.

Lahiri J., Xu G., Dabbs D.M., Yao N., Aksay I.A. et Groves J.T.
1997. Porphyrin Amphiphiles as Templates for the Nucleation of Calcium Carbonate. J. Am. Chem. Soc. 119:5449-5450.

Landolt D.
1993. Corrosion et chimie de surfaces des métaux. Presses polytechniques et universitaires romandes, Lausanne.

Larbes A.
2003. Le système aquifère du Sahara septentrional. Journées techniques et scientifiques sur la qualité des eaux du sud, El-Oued, 1:25-34.

Ledion J. et Leroy P.
1994. Nouvelles méthodes d'évaluation des procédés anti-tartre physique. Tribune de l'eau, N°567/7 :43-49

Ledion J., Leroy P. et Labbe J.P.
1985. Détermination du caractère incrustant d'une eau par essai d'entartrage accéléré. T.S.M, l'eau.

Lee D. et Rayment T.
1999. Time-resolved surface differential diffraction study of Ag electrodeposition on Au(111) and the role of surface stress. Phys. Chem. Chem. Phys. 1:4389-4394.

Leeuw N. H.
2002. Molecular Dynamics Simulations of the Growth Inhibiting Effect of Fe^{2+}, Mg^{2+}, Cd^{2+}, and Sr^{2+} on Calcite Crystal Growth. J. Phys. Chem. B 106:5241-5249.

Leroy L., Poirier G. et Leroy P.
1981. Les équilibres carboniques dans les eaux naturelles. Ed. Eyrolles, Paris.

Levi-Kalisman Y., Raz S., Weiner S., Addadi L. et Sagi I
2002. Structural differences between biogenic amorphous calcium carbonate phases using X-ray absorption spectroscopy. Advanced Functional Materials 12 (1):43-48.

Levlin M. et Laakso A.,
2001. Evaporation of silver thin films on mica. App. Surf. Sci. 171:257-264.

Lin Y. P., Singer P. C.
2005. Inhibition of calcite crystal growth by polyphosphates. Water Research 39: 4835-4843.

Lippman F.
1973. Sedimentary Carbonate Minerals. Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New-York, pp. 219.

Loste E., Diaz-Marti E., Zarbakhsh A. et Meldrum F.C.
2003. Study of Calcium Carbonate Precipitation under a Series of Fatty Acid Langmuir Monolayers Using Brewster Angle Microscopy. Langmuir 19:2830-2837.

Loste E., Wilson R.M., Seshadri R. et Meldrum F.C.
2003. The role of magnesium in stabilising amorphous calcium carbonate and controlling calcite morphologies. Journal of Crystal Growth 254 (1-2):206-218.

Lukomska A., Sobkowski J.
2004. Potential of zero charge of monocristalline copper electrodes in perchlorate solutions. Journal of Electroanalytical Chemistry 567:95-102.

Lyklema J.
1995. Fundamentals of interface ans colloid science, Vol. II. Solid-Liquid Interfaces, Academic Press.

Ma C., Simon S.B., Rossm G.R. et Grossm L.
2009. Calcium Tschermak's pyroxene, $CaAlAlSiO_6$, from the Allende and Murray meteorites: EBSD and micro-Raman characterizations. American Mineralogist 94:1483-1486.

Ma H.Y. et Lee I.S.
2006. Characterization of vaterite in low quality freshwater-cultured pearls. Materials Science and Engineering C 26:721-723.

Magnussen O.M., Hagebock J. Hotlos J. et Behm R.J.
1992. In situ scanning tunneling microscopy observations of a disorder-order phase transition in hydrogensulfate adlayers on Au (111). Faraday Discuss. 94:329-338.

Maguire M.E. et Cowan J.A.
2002. Magnesium chemistry and biochemistry. Biometals 15:203-210.

Mann S.
2001. Biomineralization: Principles and Concepts in Bioorganic Materials Chemistry. Oxford University Press.

Marin-Cruz J., Garcia-Figueroa E., Miranda-Hernandez M. et Gonzalez I.
2004. Electrochemical treatments for selective growth of different calcium carbonate allotropic forms on carbon steel. Water Research 38:173-183.

Markham G.D., Glusker J.P. et Bock C.W.
2002. The arrangement of first- and second sphere water molecules in divalent magnesium complexes: results from molecular orbital and density functional theory and from structural crystallography. The Journal of Physical Chemistry B 106:5118-5134.

McMillan P.F.
1989. Raman spectroscopy in mineralogy and geochemistry. Ann. Rev. Earth Planet. Sci. 17:255-283.

Megdoud M.
2003. Qualité des eaux du Sahara septentrional. Journées techniques et scientifiques sur la qualité des eaux du sud, El-Oued, 1:42-49.

Meldrum F. et Hyde S.T.
2001. Morphological influence of magnesium and organic additives on the precipitation of calcite. Journal of Crystal Growth 231:544-558.

Menahem T. et Mastai Y.
2008. Controlled crystallization of calcium carbonate superstructures in macroemulsions. J. Crystal Growth, doi:10.1016/j.jcrysgro.2008.04.058.

Millero F., Huang F., Zhu X., Liu X., Zhang J.Z.
2001. Adsorption and desorption of phosphate on calcite and aragonite in seawater. Aquatic Geochemistry 7:33-56.

Miura T., Kotachi A., Oaki Y. et H. Imai
2006. Emergence of Acute Morphologies Consisting of Iso-Oriented Calcite Nanobricks in a Binary Poly(Acrylic Acid) System. Crystal Growth & Design 6 (2):612-615.

Morizot A.P. et Neville A.
2002. Insights into electrodeposition of an inhibitor film and its inhibitive effects on calcium carbonate deposition. Journal of Colloid and Interface Science 245:40-49.

Mrozek P., Sung Y.E., Han M., Aldeco M.G., Wieckowski A., Chen C.H. et Gewirth A.
1995. Coadsorption of sulfate anions and silver adatoms on the Au (111) single crystal electrode, Ex situ and In situ comparison. Electrochim. Acta 40:17-28.

Nakamura M., Endo O., Ohta T., Ito M. et Yoda Y.
2002. Surface X-ray diffraction study of Cu UPD on Au(111) electrode in 0.5 M H_2SO_4 solution: the coadsorption structure of UPD copper, hydration water molecule and bisulfate anion on Au(111). Surface Science 514:227–233.

Nanbu N., Kitamura F., Ohsaka T. et Tokuda K.
1999. Adsorption of Pyridine on a Polycrystalline Gold Electrode Surfaces Studies by Infrared Reflection Absorption Spectroscopy. Electrochem. (Japan) 12:1165-1167.

Ndieyira J.W., Ramadan A.R. et Rayment T.
2001. In-situ and real time structural studies of underpotential deposition of silver on a gold (111) electrode using a transmission X-ray surface differential diffraction technique. Journal of Electroanalytical Chemistry 503:28-35.

Nguyen F.
1996. Contribution à l'étude de procédé inhibiteurs d'entartrage par procédé physique par microélectrolyse. Thèse de doctorat, université de Paris VI, France.

Niaura G., Gaigalas A. K. et Vilker V. L.
1997. Surface-Enhanced Raman Spectroscopy of Phosphate Anions: Adsorption on silver, Gold and Copper Electrodes. J. Phys. Chem. 101:9250-9262.

Nielsen A.E. et Toft, J. M.
1984. Electrolyte crystal growth kinetics. J. Crystal Growth 67:278.

Noda J. K. et Sala O.
1987. SERS effect of isonicotinic acid adsorbed on a copper electrode. Journal of Molecular Structure 162:11-17.

Nygren M.A., Gay D.H., Catlow C.R.A., Wilson M.P. et Rohl, A.L.
1998. Incorporation of growth-inhibiting phosphonatés into steps on the calcite cleavage plane surface. J. Chemical Society, Fraday Trans. 94:3685-3693.

Ogaki K. et Itaya K.
1995. In situ scanning tunneling microscopy of underpotential and bulk deposition of silver on gold (111). Electrochimica Acta. 40 (10):1249-1257.

Ogino T., Suzuki T. et Sawada K.
1987. The formation and transformation mechanism of calcium carbonate in water. Geochimica et Cosmochimica Acta 51:2757-2767.

Oomori T., Kaneshima H. et Maezato Y.
1987. Distribution coefficient of Mg^{2+} ions between calcite and solution at 10-50°C. Marine Chemistry 20 (4): 327-336.

Orazem M. E. et Tribollet B.
2008. Electrochemical impedance spectroscopy. The Electrochemical Society Series. Publié par John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey.

Orme C.A., Noy A., Wierzbicki A., McBride M.T. et Grantham M., Teng H.H., Dove P.M. et DeYoreo J.J.
2001. Formation of chiralmorphologies through selective binding of amino acids to calcite surface steps. Nature 411:775-779.

Otsuka M., Ofusa T. et Matsuda Y.
1999. Effect of environmental humidity on the transformation pathway of carbamazepine polymorphic modifications during grinding. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces 13.

Ouattara S.
2010. Nanobroyage d'actifs organiques en suspensions concentrées dans un broyeur à billes agité. Thèse de doctorat, université de Toulouse, France.

Paquette J., Vali H. et Mucci A.
1996. TEM study of Pt-C replicas of calcite overgrowths precipitated from electrolyte solutions. Geochim. Cosmochim. Acta 60 : 4689-4699.

Park S. M., Kim K. et Kim M. S.
1994. Raman spectroscopy of isonicotinic acid adsorbed onto silver sol surface. J. Mol. Struct. 328:169-178.

Pascal P.
1958. Nouveau traité de chimie minérale. Ed. Masson, Tome IV, Paris.

Pesci R., Berveiller S., Patoor E., Inal K., Lecomte J.S. et Eberhardt A.
2007. Détermination de l'orientation cristalline et de l'état de contrainte intragranulaire par microdiffraction Kossel. 18ème Congrès Français de Mécanique Grenoble, France.

Pikal M.J.
1999. Impact of polymorpism on the quality of lyophilized products in: Polymorphism in pharmaceutical solids. Ed G. Brittain Marcel Dekker.

Ploog K.
1980. Molecular beam epitaxy of III − V compounds. Crystals-Growth Properties and Application 3:73.

Plummer L.N. et Busenberg E.
1982. The solubilities of calcite, aragonite and vaterite in CO_3^{2-}-H_2O solutions between 0 and 90°C, and an evaluation of the aqueous model for the system $CaCO_3$–CO_2–H_2O. Geochim.Cosmochim.Acta 46:1011-1040.

Poindessous G.
1998. Etude de la germination croissance du carbonate de calcium par voie électrochimique - influence de la teneur en oxygène et du transport de matière. Thèse de doctorat, université de Paris VI.

Prasad P.S.R.
1999. Raman intensities near Gypsum-Bassanite transition in natural Gypsum. Journal of Raman spectroscopy 30:693-696.

Rahmouni K.
2005. corrosion et protection des bronzes recouverts de patine: étude électrochimique et spectroscopique de la surface d'objets archéologiques et synthèse d'une patine équivalente sur un bronze du commerce. Thèse de doctorat, université de Paris VI (France) et université Ibn Tofail de Kenitra (Maroc).

Randle V.
2007. Recent Developments in Electron Backscatter Diffraction. Advances in Imaging and Electron Physics 151:363-416.

Rautaray D., Sinha K., Shankar S.S., Adyanthaya S.D. et Sastry M.
2004. Aqueous Foams as Templates for the Synthesis of Calcite Crystal Assemblies of Spherical Morphology. Chem. Mater. 16:1356-1361.

Raz S., Weiner S. et Addadi L.
2000. Formation of high-magnesian calcites via an amorphous precursor phase: possible biological implications. Advanced Materials 12:38-42.

Reddy M.M.
1977. Crystallization of calcium in the presence of trace concentrations of phosphorous-containing anions. 1. Inhibition by phosphate and glycerophosphate ions at ph 8.8 and 25°C. J. of crystal growth 41:287-295.

Reddy M.M. and Hoch A. R.
2001. Calcite crystal growth rate inhibition by polycarboxylic acids. J. of Colloid and Interface Science 235:365-370.

Reichelt K. et Lutz H.O.
1971. Hetero-epitaxial growth of vacuum evaporated silver and gold. Journal of crystal growth 10:103-107.

Rinat J., Korin E., Soifer L. et Bettelheim A
2005. Electrocrystallization of calcium carbonate on carbon-based electrodes. Journal of Electroanalytical Chemistry 575:195-202.

Rooryck V., Reniers F., Buess-Herman C., Attard G.A. et Yang X.
2000. The silver upd on gold(111) revisited. Journal of Electroanalytical Chemistry 482:93-101.

Roques H.
1990. Fondement théorique du traitement chimique des eaux. Vol I, Techniques et Documentations- Lavoisier, Paris.

Rosenberger F.
1979. Fundamentals of Crystal Growth I. Berlin, Springer Verlag, pp.530.

Rossiter W.B. et Hamilton F.J.
1986. Physical methods of chemistry, Electrochemical methods, vol. 2, New York: John Wiley and sons, Inc, 904, p. ISBN: 0-471-08027-6 (vol. 2).

Simkiss K.
1964. Phosphates as crystal poisons of calcification. Biol. Rev. 39:487-505.

Simkiss K., et Wilbur K.M.
1989. Biomineralization Cell Biology and Mineral Deposition. Academic Press Inc., San Diego, pp.337.

Sobotik P. et Ostadal I.
1999. Temperature induced change of surface roughness of Au (111) epitaxial films on mica. Journal of Crystal Growth 197:955-962.

Stephens C.J., Mouhamad Y., Meldrum F.C. et Christenson H.K.
2010. Epitaxy of Calcite on Mica. Crystal Growth & Design 10 (2):734-738.

Stern D. A., Laguren-Davidson L. et Franck D.G.
1989. Potential-dependent surface chemistry of 3-pyridinecarboxylic acid and related compounds at platinium (111) electrodes. J. Am. Chem. Soc. 111:877-891.

Stevenson K.J., Hatchett D.W. et White H.S.
1996. Influence of surface defect structure on the underpotential deposition of Pb monolayers at Ag (111). Langmuir 12:494-499.

Stoynov Z.
1990. Impedance modelling and data processing: structural and parametrical estimation. Electrochim. Acta 35:1493-1499.

Suzuki T., Inomata S. et Sawada K.,
1986. Adsorption of Phosphate on Calcite. J. Chem. Soc., Faraday Trans. 82:1733-1743.

Takakusagi S., Kitamura K. et Uosaki K.
2008. In situ Real-time Monitoring of Electrochemical Ag Deposition on a Reconstructed Au(111) Surface Studied by Scanning Tunneling Microscopy. J. Phys. Chem. C112:3073-3077.

Takakusagia S., Kitamura K. et Uosaki K.
2009. Electrodeposition of Ag and Pd on a reconstructed Au (111) electrode surface studied by in situ scanning tunneling microscopy. Electrochimica Acta 54:5137-5141.

Teghidet H.
2004. Contribution à l'étude de l'entartrage par voie électrochimique : Influence de différents paramètres sur la cinétique de déposition du tartre. Mémoire de Magister, université de Béjaia.

Teghidet H., Bernard M. C., Borensztajn S., Chaal L., Joiret S. et Saidani B.
2011. Calcite epitaxy on Au and Ag (111). Journal of Crystal Growth 331:72-77.

Teng H.H., Chen Y. et Pauli E.
2006. Direction Specific Interactions of 1,4-Dicarboxylic Acid with Calcite Surface. J. AM. CHEM. SOC. 128:14482-14484.

Teng H.H., Dove P.M., Orme C.A. et De Yoreo J.J.
1998. Thermodynamics of Calcite Growth: Baseline for Understanding Biomineral Formation. Science 282:724-727.

Tersoff J., Denier van der Gon A.W. et Tromp R.M.
1994. Critical island size for layer-by-layer growth
Phys. Rev. Lett. 72:266-269.

Teychené S.
2004. Maîtrise du Polymorphisme dans les Procédés de Cristallisation de Produits d'Intérêts Pharmaceutiques : Application à La Cristallisation de l'Eflucimibe. Thèse de Doctorat, INP de Toulouse, France.

Tlili M.M.
2002. Etude des mécanismes de précipitation de carbonate de calcium. Application à l'entartrage. Thèse de doctorat, université de Sfax, Tunisie.

Tlili M.M., Ben Amor M., Gabrielli C., Joiret S., Maurin G. et Rousseau P.
2003. Study of Electrochemical deposition of CaCO3 by In Situ Raman Spectroscopy- II. Influence of the solution composition. J. of the Electrochemical Society. 150 (7):C485-C493.

To S., Lee W.B. et Cheung C.F.
2003. Orientation changes of aluminium single crystals in ultra-precision diamond turning. Journal of Materials Processing Technology 140:346-351.

Toney M.F., Howard J.N., Richer J., Borges G.L., Gordon J.G. et Melroy O.R.
1995. Electrochemical deposition of copper on a gold electrode in sulfuric acid: Resolution of the interfacial structure. Physical Review Letters 75:4472-4475.

Tracy S.L., Williams D.A. et Jennings H.M.
1998. The growth of calcite spherulites from solution. II. Kinetic of formation. Journal of Crystal Growth 193:382-388.

Trasatti S.
1995. Surface science and electrochemistry: concepts and problems. Surf. Sci. 335:1-9.

Travaille A.M., Kaptijn L., Verwer P., Hulsken B., Elemans J.A.A.W., Nolte R.J.M. et Kempen H.V.
2003. Highly Oriented Self-Assembled Monolayers as Templates for Epitaxial Calcite Growth. J. AM. CHEM. SOC. 125:11571-11577.

Travaille A.M., Steijven E.G.A., Meekes H. et Kempen H.V.
2005. Thermodynamics of Epitaxial Calcite Nucleation on Self-Assembled Monolayers. J. Phys. Chem. B 109:5618-5626.

Trevor D.J., Chidsey C.E.D. et Loiacono D.N.
1989. In situ scanning tunneling microscope observation of roughening, annealing and dissolution of Gold (111) in an electrochemical cell. Physical review letters 62 (8):929-932.

Tyson W.R. et Miller W.A.
1977. Surface free energies of solid metals: estimation from liquid surface tension measurements. Surf. Sci. 62:267-276.

Uchida H., Miura M. et Watanabe M.
1995. Electrochemical quartz crystal microbalance study of silver ad-atoms on highly ordered Au (111) electrodes in sulfuric acid. Journal of Electroanalytical Chemistry 386:261-265.

Vasiljevic N., Viyannalage L.T., Dimitrov N. et Sieradzki K.
2008. High resolution electrochemical STM : New structural results for underpotentially deposited Cu on Au(111) in acid sulfate solution. Journal of Electroanalytical Chemistry 613:118-124.

Veesler S., Puel F. et Fevotte G.
2003. Polymorphisme dans les procédés de cristallisation en solution. STP PHARMA PRATIQUES volume 13 (2):1-32.

Vidolin D., Ivonete A., Santos-Gouvea I.A. et Freire C.A.
2007. Differences in ion regulation in the sea urchins Lytechinus variegatus and Arbacia lixula (Echinodermata: Echinoidea). Journal of the Marine Biological Association of the United Kingdom 87 (3):769-775.

Volkmer D., Fricke M., Agenab C. et Mattayb J.
2002. Oriented crystallization of calcite single crystals grown underneath monolayers of tetracarboxyresorc[4]arenes. CrystEngComm, 4 (52):288–295.

Volkmer D., Fricke M., Huberb T. et Sewald N.
2004. Acidic peptides acting as growth modifiers of calcite crystals. Chem . Commun., pp. 1872–1873.

Walha K., Ben Amor M., Rosset R.
1997. L'inhibition de l'entartrage par les eaux géothermales du sud Tunisien. Influence de la température. J. de la société chimique de Tunisie Vol. IV, N°2.

Walker J.B.A., Heywood B.R. et Mann S.
1991. Oriented Nucleation of $CaCO_3$ from Metastable Solutions under Langmuir Monolayers. J. MATER. CHEM. 1 (5):889-890.

Walstra P.
1987. Food Structure and Behavior. New York: Academic, pp. 67-85.

Wang L. R. et Fang Y.
2006. IR-SERS study and theoretical analogue on the adsorption behavior of pyridine carboxylic acid on silver nanoparticles. Spectrochim. Acta Part A 63:614-618.

Wang J.X., Ocko B.M., Adzi R.R.
2003. Overpotential deposition of Ag monolayer and bilayer on Au(111) mediated by Pb adlayer underpotential deposition/stripping cycles. Surface Science 540:230-236.

Wang T., Colfen H. et Antonietti M.
2005. Nonclassical Crystallization: Mesocrystals and Morphology Change of $CaCO_3$ Crystals in the Presence of a Polyelectrolyte Additive. J. AM. CHEM. SOC.127:3246-3247.

Weber M., De Moraes I. R., Motheo A. J et Nart F. C.
1998. In situ vibrational spectroscopy analysis of adsorbed phosphate species on gold single crystal electrodes. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 134:103-111.

Weber M. et Nart F.C.
1996. On the adsorption of ionic phosphate species on Au(111)-an In situ FTIR study. Electrochimica Acta 41 (5):653-659.

Wei H., Shen Q., Zhao Y., Wang D.J. et Xu D.F.
2003. Influence of ployvinylpyrrolidone on the precipitation of calcium carbonate and on the transformation of vaterite to calcite. J. of crystal Growth 250:516-524.

Weiner S. et Addadi L.
1997. Design strategies in mineralized biological materials. J. Mater. Chem. 7:689-702.

Whelan C.M., Smyth M.R., Barnes C.J., Attard G.A. et Yang X.
1999. Surface structural transitions induced by repetitive underpotential deposition of Ag on Au (111). Journal of Electroanalytical Chemistry 474:138-146.

Will T., Dietterle M., Kolb D.M. Gewirth A.A. et Siegenthaler H.
1995. The initial stages of electrolytic copper deposition: An atomistic view, in Nanoscale Probes of the Solid-Liquid Interface. Applied Sciences 288:137.

Wolf F. et Cittadini A.
2003. Chemistry and biochemistry of magnesium. Molecular Aspects of Medicine 24:3-9.

Xing X., Bae I.T. et Scherson D.A.
1995. Solvent effects in metal underpotential deposition on single crystal metal surfaces. Electrochimica Acta 40 (1):29-36.

Yan J.F., White R.E. et Griffin R.B.
1993. Parametrie studies of the formation of calcareous deposits on cathodically protected steel in seawater. J. Electrochim.Soc. 140 (5):1275-1280.

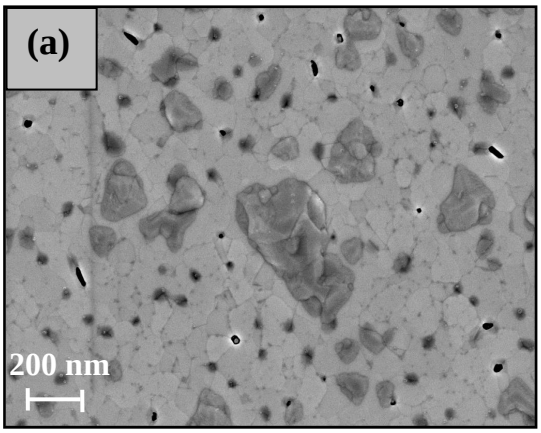
Yu L., Stephenson G.A., Mitchell C.A., Bunnell C.A., Snorek S.V., Bowyer J., Borchardt T.B., Stowell J.G. et Byrn S.R.
2000. Thermochemistry and Conformational Polymorphism of a Hexamorphic Crystal System. J. Am. Chem. Soc. 122:585-591.

Zidoune M.
1996. Contribution à la connaissance des mécanismes d'entartrage par diverses méthodes électrochimiques. Thèse de doctorat, université Paris VI, France.

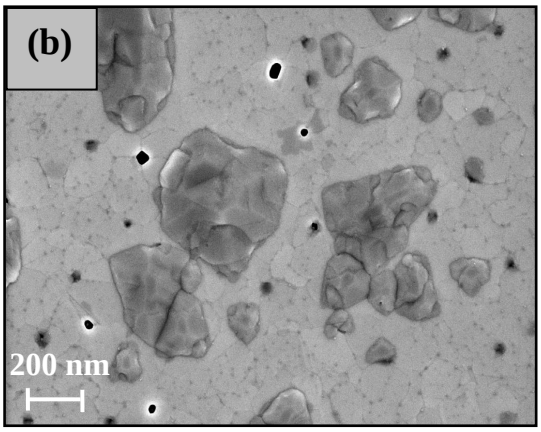
Annexes

Annexe 1

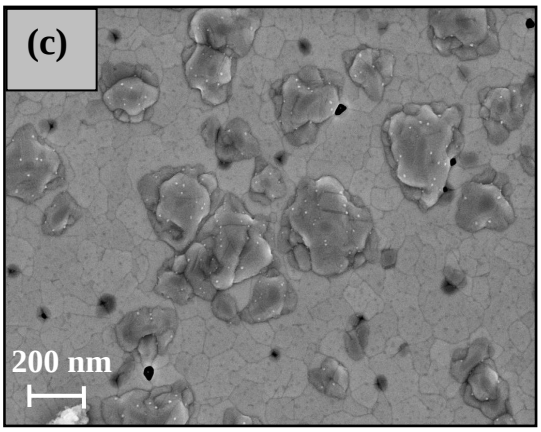
Photos MEB de films d'argent déposés électrochimiquement sur l'or en variant différents paramètres, [Ag_2SO_4], [H_2SO_4], v et nombres de monocouches



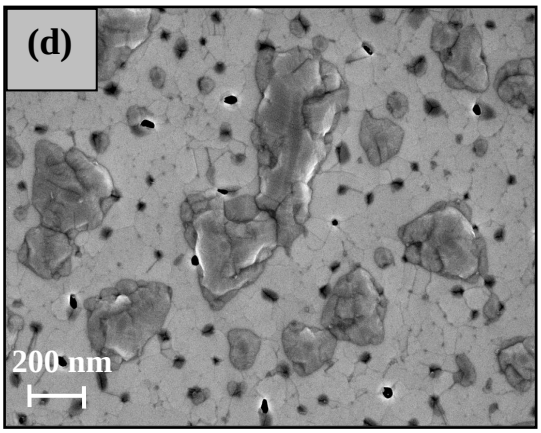
Ag_2SO_4 10 mM + H_2SO_4 0.05 M, v= 1 mV/s



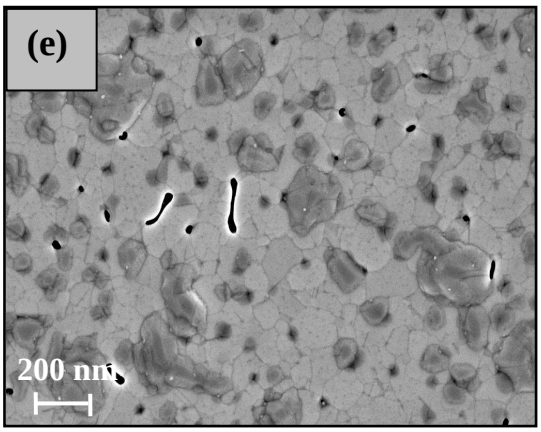
Ag_2SO_4 10 mM + H_2SO_4 0.05 M, v= 10 mV/s



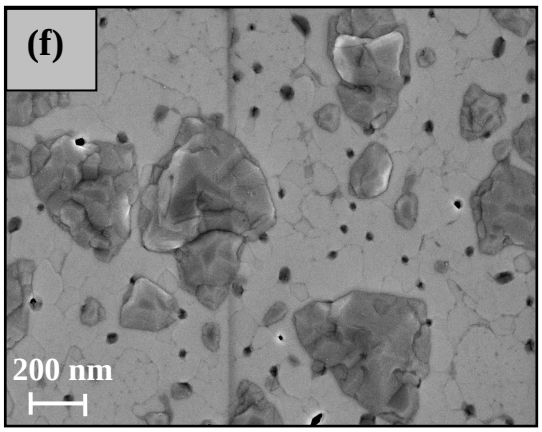
Ag_2SO_4 10 mM + H_2SO_4 0.05 M, v= 50 mV/s



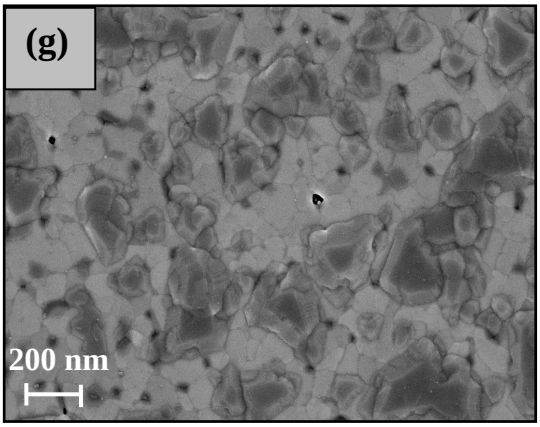
Ag_2SO_4 5 mM + H_2SO_4 0.05 M, v= 10 mV/s



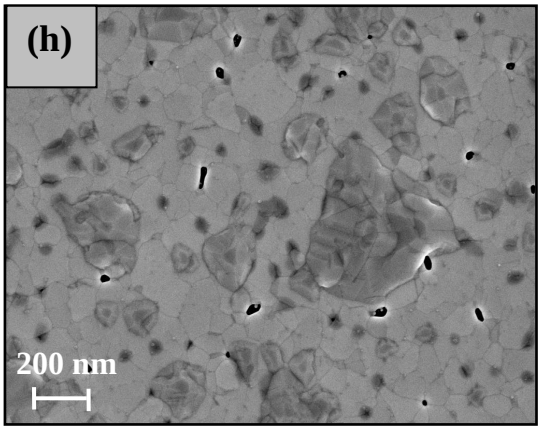
Ag_2SO_4 15 mM + H_2SO_4 0.05 M, v= 10 mV/s



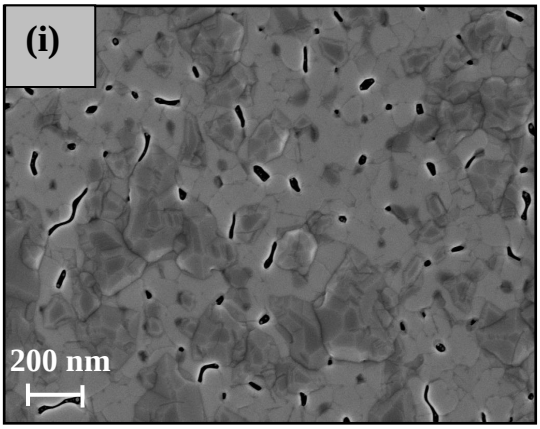
Ag_2SO_4 10 mM + H_2SO_4 0.1 M, v= 10 mV/s



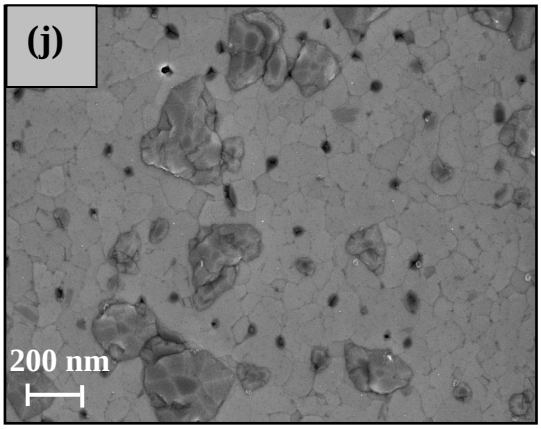
Ag_2SO_4 10 mM + H_2SO_4 0.5 M, v= 10 mV/s



Ag_2SO_4 10 mM + H_2SO_4 0.05 M, v= 10 mV/s, 50 monocouches



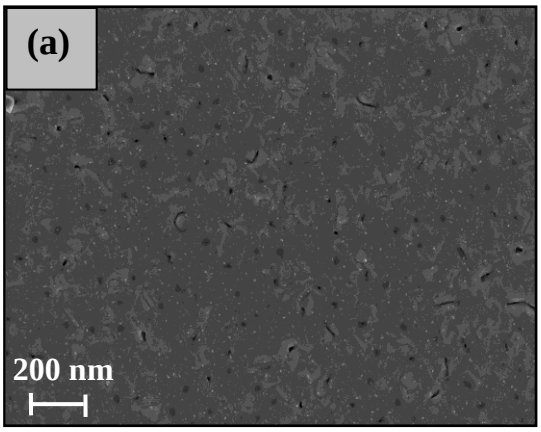
Ag_2SO_4 10 mM + H_2SO_4 0.05 M, v= 10 mV/s, 100 monocouches



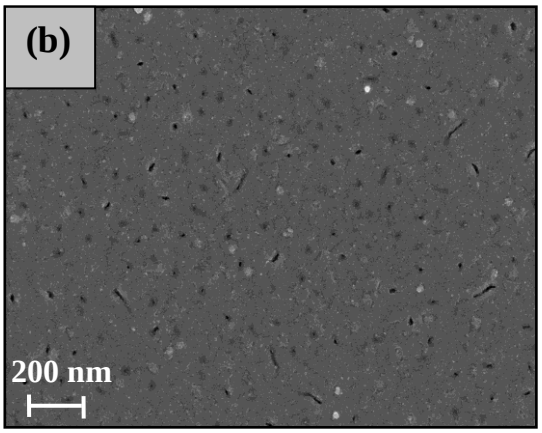
Ag_2SO_4 10 mM + H_2SO_4 0.05 M, v= 10 mV/s, 75 monocouches

Annexe 2

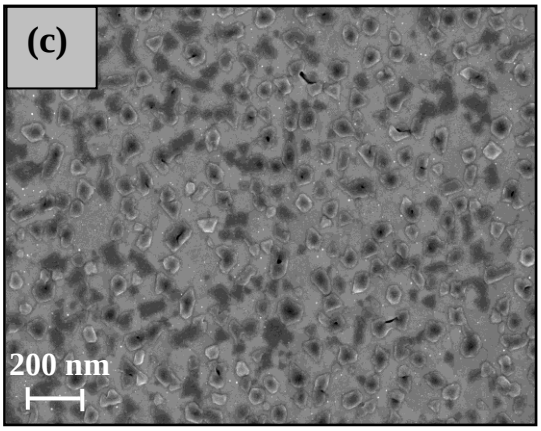
Photos MEB de films de cuivre déposés électrochimiquement sur l'or en variant différents paramètres, [$CuSO_4$], [H_2SO_4], v et E



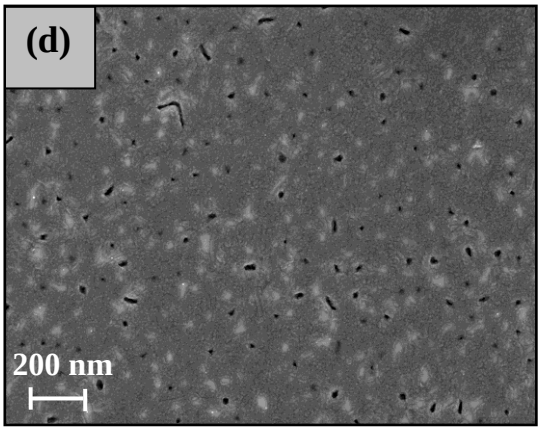
$CuSO_4$ 10 mM + H_2SO_4 0.05 M, v=50 mV/s, E_{dep}>E_{mono}



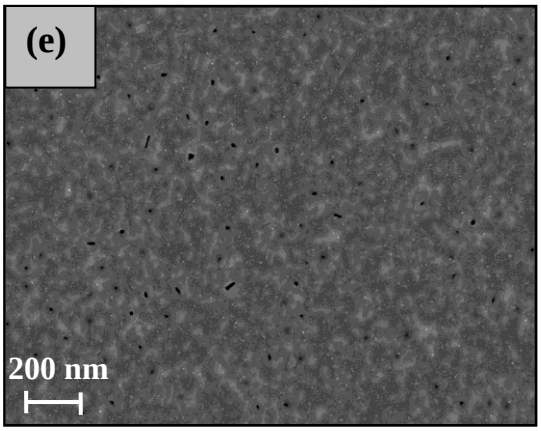
$CuSO_4$ 10 mM + H_2SO_4 0.05 M, v=50 mV/s, E_{dep}>>E_{mono}



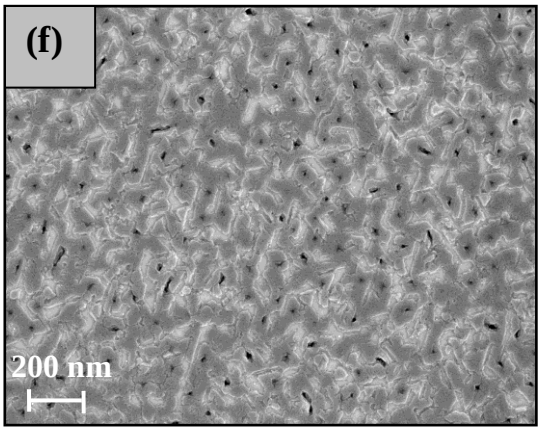
$CuSO_4$ 10 mM + H_2SO_4 0.05 M, v=50 mV/s, E_{dep}=E_{mono}



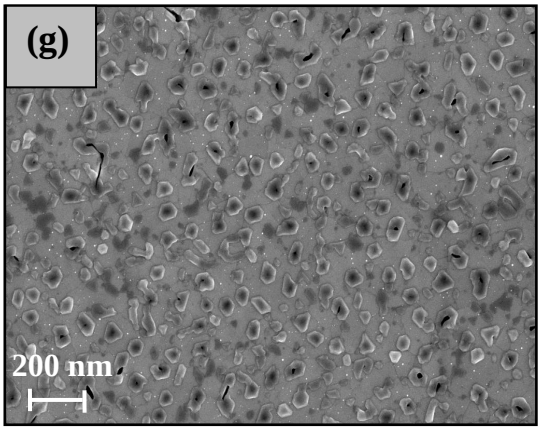
$CuSO_4$ 10 mM + H_2SO_4 0.1 M, v=50 mV/s, E_{dep}>E_{mono}



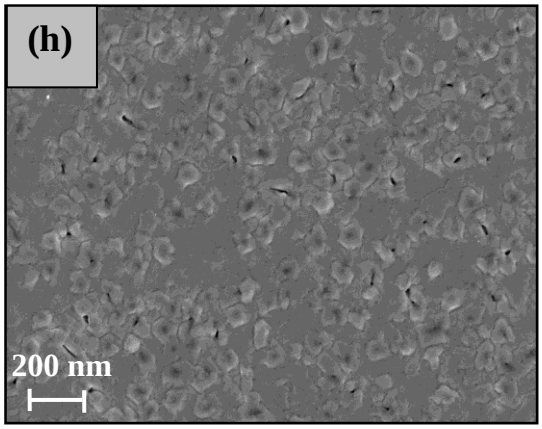
$CuSO_4$ 10 mM + H_2SO_4 0.1 M, v=50 mV/s, E_{dep}>>E_{mono}



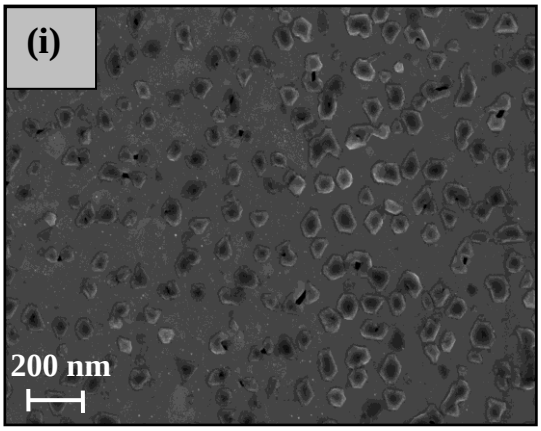
$CuSO_4$ 10 mM + H_2SO_4 0.1 M, v=50 mV/s, E_{dep}=E_{mono}



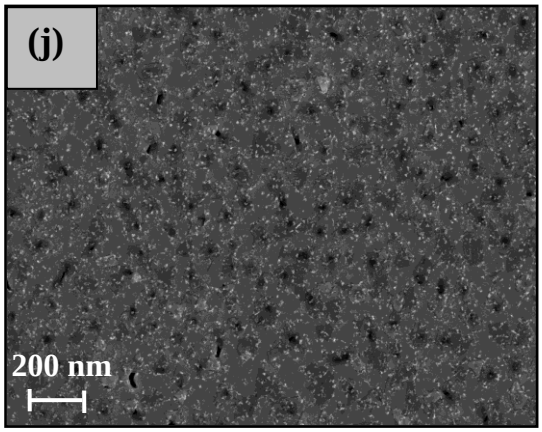
$CuSO_4$ 10 mM + H_2SO_4 0.1 M, v=20 mV/s, E_{dep}>E_{mono}



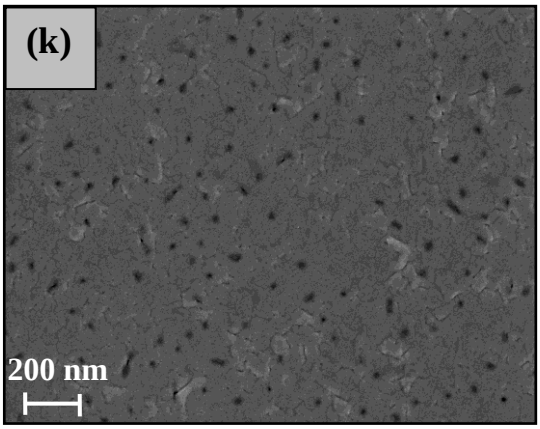
$CuSO_4$ 10 mM + H_2SO_4 0.1 M, v=10 mV/s, E_{dep}>E_{mono}



$CuSO_4$ 10 mM + H_2SO_4 0.1 M, v=5 mV/s, E_{dep}>E_{mono}



$CuSO_4$ 1 mM + H_2SO_4 0.05 M, v=50 mV/s, E_{dep}>E_{mono}



$CuSO_4$ 1 mM + H_2SO_4 0.1 M, v=50 mV/s, E_{dep}>E_{mono}

RESUME en français

L'étude de la cristallisation du carbonate de calcium sur un substrat d'or monocristallin (111) évaporé thermiquement sur du mica présente un grand intérêt pour la recherche de nouveaux matériaux finement accordés. La présente étude a pour but de former par voie électrochimique et d'une manière contrôlée de la calcite épitaxiée sans utilisation de templates. Les dépôts formés sur le cuivre massif et le cuivre, l'argent et l'or orientés sont analysés par la microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à l'analyse élémentaire EDS, la diffraction des électrons rétrodiffusés (EBSD), la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie Raman et la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE). La précipitation du carbonate de calcium est induite par voie électrochimique en imposant le potentiel de réduction de l'oxygène dissous qui permet une augmentation du pH local à l'interface métal/solution. Une formation réussite de calcite épitaxiée est observée sur l'or et l'argent avec une orientation (001) parallèle à la surface des substrats tandis que deux variétés cristallographiques sont observées sur le substrat polycristallin (calcite et vatérite) et seule la calcite est précipitée sur le cuivre monocristallin sous différentes formes rhomboédriques. A la lumière de ces résultats une relation d'épitaxie est établie.
L'effet des ions sulfate, magnésium et phosphate est étudié vis-à-vis de la nucléation-croissance et sur l'orientation de la calcite. Enfin, deux molécules (MEDPHOS et l'acide isonicotinique) sont testées quant à leur pouvoir inhibant sur la cristallisation de la calcite.

TITRE en anglais

Study of controlled crystallization of calcite by electrochemical method. Effect of ions on nucleation-growth of calcite

RESUME en anglais

The study of crystallization of calcium carbonate on gold single-crystal (111) presents a big interest for the research of new materials finely accorded. The aim of the present work is to form by electrochemical way an epitaxial calcite without use any templates. The deposits formed on the massive copper and oriented copper, silver and gold substrates are analyzed by scanning electronic microscopy (SEM) coupled with the elementary analysis EDS, electron backscattered diffraction (EBSD), X-rays diffraction (XRD), spectroscopy Raman and by electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The precipitation of calcium carbonate is induced by electrochemical way by imposing the dissolved oxygen reduction potential which allows an increase of the local pH at the metal/solution interface. A successful crystallization of epitaxial calcite is observed on gold and silver supports with an orientation (001) parallel to the surface of substrates whereas two crystallographic varieties are observed on the polycrystalline substrate (calcite and vatérite) and only the calcite is precipitated on the single-crystal copper under various rhombohedra forms. In the light of these results an epitaxial relation is established.
The effect of sulphate, magnesium and phosphate is studied towards the nucleation-growth and the orientation of the calcite. Finally, two molecules (MEDPHOS and the isonicotinic acid) are tested for their inhibiting power of the crystallization of calcite.

MOTS-CLES

Calcite, Cristallisation contrôlée, Or, Argent, Cuivre

INTITULE et ADRESSE de l'UFR ou du LABORATOIRE

UPR 15, CNRS
Laboratoire Interfaces et Systèmes Electrochimiques (LISE)