



HAL
open science

Croissance électrochimique d'or à l'interface air/liquide

Raphaël Saliba

► **To cite this version:**

Raphaël Saliba. Croissance électrochimique d'or à l'interface air/liquide. Chimie-Physique [physics.chem-ph]. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2001. Français. NNT: . tel-00819707

HAL Id: tel-00819707

<https://theses.hal.science/tel-00819707v1>

Submitted on 2 May 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.

N° d'ordre : 2400

THESE

PRESENTEE A

L'UNIVERSITE BORDEAUX I

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

Par M. SALIBA Raphaël

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPECIALITE : Physico-Chimie de la Matière Condensée

Croissance électrochimique d'or à
l'interface air/liquide

Soutenue le : 12 novembre 2001

Après avis de : M. G. Stremstoerfer
M. D. Lincot

Rapporteurs

Devant la Commission d'examen formée de :

M. C. Vidal, Professeur
Mlle F. Argoul, Directeur de Recherche
M. D. Lincot, Directeur de Recherche
M. C. Mingotaud, Chargé de Recherche
M. S. Ravaine, Maître de Conférence
M. G. Stremstoerfer, Professeur
M. D. R. Talham, Professeur

Président
Rapporteur
Examineurs

A ma petite grand-mère ...

Je remercie Monsieur Vidal d'avoir accepté de présider le jury de ma thèse.

Je remercie également Monsieur Stremsdoerfer et Monsieur Lincot qui ont accepté d'être les rapporteurs de mon manuscrit.

Je tiens à remercier Monsieur D. R. Talham, Professeur à l'université de Floride pour avoir accepté de venir participer au jury de ma thèse.

Je remercie Monsieur Didier Roux, directeur du Centre de Recherche Paul Pascal, pour m'avoir accueilli durant les trois années de ma thèse .

Je remercie Serge Ravaine et Christophe Mingotaud pour leur encadrement et leur aide à l'aboutissement de ce travail.

Je remercie tout particulièrement Françoise Argoul pour son soutien et pour nos discussions très enrichissantes qui ont beaucoup apportées à ce travail.

Je remercie François Nadal, Cédric Vaillant, Jean Delour (qui avec moi constituaient à l'époque les trois autres plus beaux gosses du laboratoire) pour tous les bons moments que nous avons passés.

Je remercie Jean-Christophe pour sa patience durant la rédaction de ce manuscrit pour avoir partagé l'ordinateur de notre bureau durant de longs mois...

Je salue : Gemma, Cristina, Marion, Sylwia, Brigitte, Lydie, Gilles, Antonio, Stéphane, Pierre, Jean-Baptiste, Vincent, David et tous les autres thésards, postdocs et stagiaires du laboratoire. Nos discussions au moment des pauses cigarettes ou du thé vont me manquer.

La bonne humeur de Nadine, Béatrice (dite de l'accueil) et de Marilyne va également me manquer.

Je n'oublie pas l'ensemble des chercheurs, ingénieurs, techniciens et personnels administratifs qui font partie de ce laboratoire et que je salue.

Je remercie mes parents et mes amis pour leur soutien.

Enfin, je remercie tout spécialement ma femme, Anne-Gaëlle, qui m'a supporté, soutenu, encouragé durant toute la durée de ce travail.

Table des matières

Introduction	5
1 Le contrôle de la morphologie des dépôts métalliques	9
BIBLIOGRAPHIE	25
2 Définition du système expérimental choisi	29
A. TECHNIQUES ELECTROCHIMIQUES	29
A.1 Introduction sur les processus électrochimiques	30
A.1.1 Formule de Nernst	30
A.1.2 La densité de courant j	31
A.1.3 Les processus de transport	33
A.2 Les techniques électrochimiques	34
A.2.1 Le dispositif électrochimique	34
A.2.2 Les méthodes impulsionnelles	35
A.2.3 La voltampérométrie cyclique	40
B. LE FILM DE LANGMUIR	43
B.1 Présentation générale	44
B.2 Le choix du système étudié	48
B.2.1 Le choix du type d'interaction	48
B.2.2 Choix du tensioactif et du sel métallique	49
B.3 Interactions entre la monocouche et les ions AuCl_4^- en solution	51
B.3.1 Isothermes de compression	51
B.3.2 Microscopie à l'angle de Brewster	55
B.4 Influence du tensioactif sur la réduction interfaciale des ions AuCl_4^-	60
B.4.1 Réponse voltammétrique de HAuCl_4	60
B.4.2 Etude en présence de tensioactif	61
C. UN DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL PARTICULIER	65
C.1 Le montage	65
C.2 La calibration	67

D. CONCLUSION	69
BIBLIOGRAPHIE	71
3 Elaboration de dépôts d'or à l'interface air/liquide	75
A. L'ELECTRODEPOT POTENTIOSTATIQUE	75
A.1 La formation de dépôt à l'interface air/liquide	77
A.1.1 Expériences préliminaires	77
A.1.2 Rôle du potentiel appliqué	82
A.2 Une croissance contrôlée par le potentiel d'électrolyse	87
A.2.1 Une transition dans le mode de croissance	88
A.2.2 Analyse de la dynamique de croissance	93
A.3 Conclusion	98
B. L'ELECTRODEPOT PAR IMPOSITION DU COURANT	99
B.1 La croissance par voie galvanostatique	100
B.1.1 Une transition au cours de la croissance	100
B.1.2 Influence de l'intensité du courant imposé	103
B.2 Un contrôle de la transition de mode croissance	107
B.2.1 Influence du rayon du dépôt	107
B.2.2 Une croissance stable par imposition d'une rampe de courant	111
B.2.3 Etude des conditions de croissance d'un dépôt à l'interface air/liquide	113
B.2.4 Conclusion	118
B.3 Une croissance bidimensionnelle métastable	119
B.4 Conclusion	124
C. CONCLUSION	125
BIBLIOGRAPHIE	127
4 des dépôts par cémentation à l'interface air/liquide	129
A. LA CEMENTATION	130
A.1 Etude thermodynamique et diagrammes potentiel-pH	130
A.1.1 Prévisions thermodynamiques des réactions de cémentation	130
A.1.2 Détermination générale d'un diagramme potentiel-pH	132
A.1.3 Diagrammes potentiel-pH du Cuivre et du Zinc	134
A.2 Tension mixte et cinétique d'un processus de cémentation	137
B. CEMENTATION LE LONG DE L'INTERFACE AIR/LIQUIDE	140
B.1 Rôle du tensioactif	140
B.1.1 Expériences préliminaires	141

B.1.2 La croissance le long de l'interface air/liquide	146
B.1.3 Effet de l'état d'organisation de la monocouche	149
B.2 Influence de la concentration en sel métallique	154
B.2.1 Dépendance de la vitesse de croissance avec la concentration	155
B.2.2 Variation de l'épaisseur des dépôts avec la concentration	158
B.3 Influence des autres paramètres sur la morphologie des dépôts	162
B.3.1 Influence de la nature de l'électrode	162
B.3.2 Influence de l'ajout d'ions à la sous-phase	165
C UNE SITUATION PARTICULIERE : L'AJOUT D'IONS Cl^-	173
C.1 Mise en évidence du rôle des ions Cl^-	173
C.1.1 Description de la transition morphologique	173
C.1.2 Un phénomène localisé et spécifique à l'électrode de cuivre	175
C.1.3 Etude de la dynamique de croissance	179
C.1.4 La formation des particules d'or	181
C.2 Mécanisme de formation d'un dépôt dentelé	184
C.2.1 Discussion sur le processus d'agglomération des particules à l'interface air/liquide	184
C.2.2 Discussion sur le processus d'agrégation à l'électrode	187
C.3 Conclusion	188
D. CONCLUSION	189
BIBLIOGRAPHIE	191
Conclusion et Perspectives	195
Crédits Photographiques	199

Introduction

Un domaine extrêmement actif et prolifique de la chimie des colloïdes est de trouver des moyens de contrôler la taille et la morphologie d'assemblées de ces objets à une échelle de l'ordre du nanomètre. Cet intérêt est associé au fait que les propriétés physiques et chimiques de la phase cristalline (solubilité, activité catalytique, ...) et les performances du matériau final sont largement définies par la taille et la structure des premières particules le constituant ainsi que par leur organisation au sein de celui-ci. Ainsi, en contrôlant le processus de cristallisation, il doit être possible de réguler les propriétés de ces matériaux.

Historiquement, le contrôle de la cristallisation a été achevé par des méthodes établies empiriquement. Par exemple, la taille, la morphologie, et le polymorphisme de matériaux cristallins peuvent aisément être modulés en changeant la température ambiante, la sursaturation en un composé, la nature du solvant... Cependant, ces méthodes ont montré leurs limites lorsqu'un contrôle spécifique de la texture ou de la morphologie du cristal lui-même est nécessaire.

La chimie interfaciale, en raison des contraintes configurationnelles qu'imposent les interfaces, peut permettre un meilleur contrôle des processus physiques et des réactions chimiques que ceux impliqués dans un milieu tridimensionnel (en solution). En effet, l'interface peut être bidimensionnelle (2-D), lorsque c'est la zone de contact entre deux phases (gaz/liquide ; solide/liquide). Elle peut être unidimensionnelle (1-D) lorsqu'elle est située entre trois phases (gaz/liquide/solide) ou encore adimensionnelle (0-D, un point) par contact entre quatre phases (gaz/liquide/solide 1/solide 2). De plus, la plupart des phénomènes physiques et chimiques rencontrés en solution ont leurs équivalents aux interfaces. En effet, des substances peuvent être dissoutes (épandues) au niveau d'une interface jusqu'à la saturation. Différentes phases peuvent être en équilibre à une interface, telle que les phases condensées ou expansées d'une monocouche organique. Les réactions chimiques qui ont lieu aux interfaces ont la possibilité d'être plus rapides et plus spécifiques que leurs équivalentes en solution puisque la concentration et l'organisation des molécules dans cette zone de la solution sont contrôlables.

Dans ce cadre, l'électrochimie est un domaine de la chimie interfaciale qui étudie les processus se produisant à l'interface entre un liquide et un solide (généralement métallique ou semi-conducteur) ou éventuellement à celle entre deux liquides non-miscibles. En effet, les techniques électrochimiques offrent l'avantage principal de permettre un contrôle de la différence de potentiel au travers de l'interface. Ainsi, l'étude électrochimique d'un système apporte des informations sur la thermodynamique d'une réaction, mais permet également d'analyser une solution par la détermination de traces d'ions métalliques ou de substances organiques. Par ailleurs, l'électrochimie est utilisée pour la conception de nouveaux matériaux par l'électrosynthèse de molécules ou l'électrodépôt de métaux ou de semi-conducteurs. Il a été développé un nombre important de méthodes électrochimiques adaptées à ces objectifs. La simplicité d'utilisation ainsi que le faible coût de ces techniques en font des outils compétitifs dans les domaines de l'analyse chimique, de la microfabrication, des batteries... Ces applications avancées ont été rendues possibles par le développement en parallèle de plusieurs domaines. D'une part, les méthodes électrochimiques, qui dépendent de la mesure du courant ou du potentiel, ont profité des avancées technologiques dans le domaine de l'électronique. D'autre part, les progrès continus de la miniaturisation et de la chimie ont permis l'élaboration d'ultramicroélectrodes et d'électrodes à surface chimiquement modifiée augmentant considérablement l'étendue des applications potentielles des techniques électrochimiques. Enfin, la compréhension théorique des phénomènes électrochimiques se produisant à la surface d'une électrode a énormément progressé, entre autres dans les domaines de la cinétique des réactions, du transport des espèces en solution, et des phénomènes de nucléation et de croissance des dépôts.

Dans le contexte des électrodépôts, la chimie et la physique de la matière condensée continuent à développer des outils expérimentaux et théoriques ayant pour objectif de prévoir la structure, la texture ou la morphologie des matériaux produits électrochimiquement afin de permettre de les relier à leurs propriétés.

Ce travail de thèse s'inscrit dans un tel objectif. Nous avons ainsi décidé d'étudier les conditions formation électrochimique de dépôt de l'or à la surface d'une solution aqueuse sur laquelle a été formée une monocouche de molécules amphiphiles. Nous tenterons dans ce manuscrit de mettre en évidence les paramètres chimiques et physiques qui déterminent la structure et la morphologie des dépôts obtenus.

Dans le premier chapitre, nous replacerons les électrodépôts à l'interface air/liquide dans le contexte général de l'obtention de matériaux métalliques de structure et de morphologie contrôlées.

Le chapitre deux a pour objectif de rappeler au lecteur des concepts de l'électrochimie qui seront utiles par la suite, et d'introduire une description des films monomoléculaires organisés à l'interface air/liquide (films de Langmuir). Nous y définissons également le système expérimental étudié.

Nous utiliserons au chapitre trois, la formation de dépôts par voie potentiostatique et par voie galvanostatique afin d'élaborer des dépôts d'or sous une monocouche de tensioactif et de justifier l'aspect bidimensionnel des dépôts obtenus.

Le dernier chapitre sera consacré à la formation de films métallique à l'interface air/liquide par déplacement chimique de l'or sur le cuivre et le zinc. Nous verrons qu'il est alors possible de contrôler la morphologie du dépôt en ajustant un certain nombre de paramètres expérimentaux. Enfin, nous mettrons en évidence une morphologie et un mode de croissance particulier des agrégats métalliques en présence de fortes concentrations en ions Cl^- dans la solution électrolytique.

Chapitre 1

Le contrôle de la morphologie des dépôts métalliques :

En raison des besoins grandissant de l'industrie en des matériaux ayant des propriétés toujours plus spécifiques, il est nécessaire de trouver des stratégies de synthèse permettant d'en contrôler la taille, la structure et la morphologie. En effet, les applications potentielles de matériaux pour lesquels il serait possible de relier les propriétés physiques et chimiques à la taille, à l'organisation, ou à la forme, sont immenses dans les domaines de l'électronique, de l'optique, de la microfabrication, de la catalyse, ou de la biologie.

Dans ce cadre, les méthodes électrochimiques ou chimiques de réduction d'ions métalliques sont connues depuis longtemps et apparaissent comme étant des outils prometteurs de synthèse de nouveaux micro- ou nano-matériaux ayant une structure et une morphologie contrôlées. En effet, elles permettent d'en maîtriser la composition mais également dans une certaine mesure la forme puisque la réaction peut être localisée à l'interface entre l'électrode et la solution. Ce type de techniques est largement utilisé dans les industries de l'électronique et des microsystèmes pour l'obtention de dépôts [1]. On utilise habituellement des méthodes optiques de lithographie afin de dessiner un masque qui permet de définir la forme du matériau que l'on souhaite déposer [2]. Toutefois, ces procédés lithographiques sont relativement coûteux et sont peu adaptés à la fabrication en série de structures très complexes.

Une méthode alternative pour former directement un dépôt métallique structuré est de le façonner en contraignant sa croissance dans un milieu dont il respectera la structure.

Pour cela, il est possible d'agir sur l'architecture du substrat sur lequel s'effectue la formation du dépôt.

Il suffit, dans ce cas, de former l'électrodépôt dans les pores d'une matrice servant de support au dépôt. C'est le cas lorsque l'on utilise une électrode constituée d'une membrane

poreuse d'oxyde d'aluminium sur laquelle a été déposée un film métallique conducteur. Ce type de membrane s'obtient électrochimiquement par oxydation anodique d'une plaque d'aluminium dans des solutions aqueuses d'acide sulfurique, oxalique ou phosphorique [3-5].

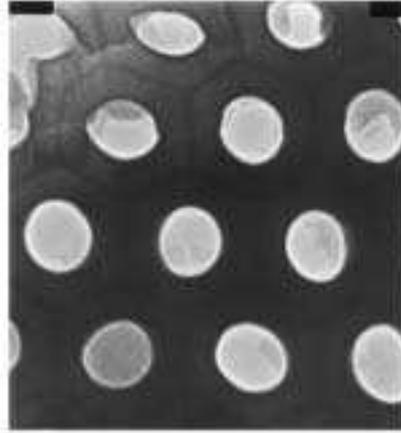


Figure 1.1 : Image en microscopie électronique à transmission de la surface d'une membrane poreuse d'oxyde d'aluminium ayant des pores de 70 nm de diamètre d'après [6]

Comme on peut le voir sur la figure 1.1, ces membranes sont constituées d'un arrangement hexagonal de pores cylindriques de tailles relativement uniformes. Le diamètre de ceux-ci est compris entre 1 et 100 nanomètres en fonction des conditions de synthèse [7]. Cette matrice peut alors être utilisée pour l'obtention de matériaux métalliques structurés en effectuant l'électrodépôt dans le volume des pores [6]. Ainsi, il a été déposé du nickel [8], de l'or [3;9], du cuivre [10], ...

Foss et al. [3] ont, ainsi, préparé des bâtonnets d'or de rayon et de longueur contrôlés par réduction électrochimique du métal dans les pores de ce type d'électrode. Comme le montre la figure 1.2, le rayon des nanocylindres métalliques est déterminé par la dimension des pores de la membrane d'oxyde d'aluminium qui elle-même dépend des conditions d'anodisation (potentiel d'anodisation ou concentration en acide dans la solution). La longueur des particules est quant à elle contrôlée par la quantité d'or électrodéposé.

Il est, par ailleurs, possible d'effectuer des électrodépôts similaires au travers de matrices polymères micro- ou nano-poreuses généralement en polycarbonate ou en polyester. Ces membranes à filtration sont disponibles commercialement et sont appelées membranes "Track-Etch" [7]. Elles présentent un arrangement aléatoire de pores permettant également l'obtention de nano- ou micro-bâtonnets [11;12]

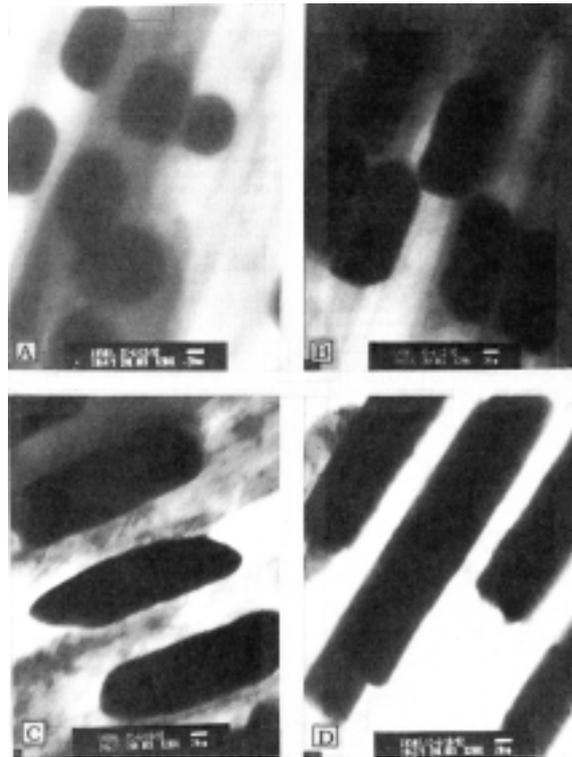


Figure 1.2 : Photographies en microscopie électronique à transmission de particules d'or formées dans une matrice d'oxyde d'aluminium pour des charges de synthèse de plus en plus importantes : (A) 0,2 C ; (B) 0,4 C ; (C) 0,7 C, (D) 1 C
la barre d'échelle vaut 20 nm pour chaque image
(la matrice est préparée par anodisation de l'aluminium à 50 V dans une solution aqueuse à 4% (V/V) d'acide oxalique, diamètre des pores entre 60 et 76 nm)
d'après [3]

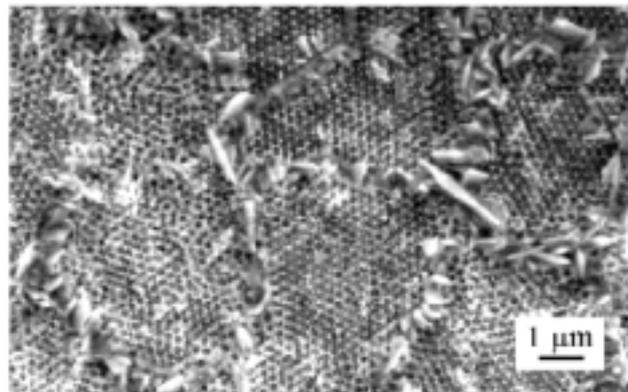


Figure 1.3 : Photographie en microscopie électronique à balayage d'un dépôt poreux (taille des pores \approx 110 nm) d'or formé par réduction électrochimique au travers d'un arrangement compact de micro-billes de silice
d'après [14]

Un autre moyen utilisé pour former une matrice sur l'électrode est la formation d'un agrégat de microbilles de silice ou de latex sur la surface conductrice en utilisant une suspension colloïdale de celles-ci. Elles vont s'organiser suivant une structure cristalline compacte lors de l'évaporation du solvant [13]. On effectue alors la formation de

l'électrodépôt du métal à la surface de ce substrat [14]. La matrice peut en suite être éliminée par des traitements thermiques ou chimiques, engendrant la formation de pores dans le dépôt (cf. fig. 1.3). En effet, la formation de dépôt a lieu dans les interstices entre les micro-billes. Le matériau final a une structure poreuse tridimensionnelle qui respecte la morphologie de l'arrangement cristallin des colloïdes.

La seconde possibilité pour l'obtention de dépôts ayant une structure contrôlée est d'organiser l'environnement (c'est à dire la solution) dans lequel sera effectué la formation de dépôt. Dans ce contexte, les systèmes organiques auto-organisés (micelles, microémulsions, vésicules, phases lyotropes, ...) offrent une grande variété de textures qui peuvent être utilisées comme support structurant à la croissance de nouveaux composés solides. Ils ont ainsi largement été utilisés comme milieux tridimensionnels guidant la formation de matériaux [15].

Ils permettent, en particulier, le contrôle de la morphologie de matériaux à l'état particulaire [16].

Récemment, Pileni et al. [17 ; 18] ont étudié le diagramme de phase d'un mélange ternaire de bis(2-éthylhexyl) sulfosuccinate de cuivre ($\text{Cu}(\text{AOT})_2$), d'isooctane et d'eau afin de contrôler la forme des particules de cuivre obtenues après réduction de l'ion métallique par l'hydrazine. Comme le montre la photographie de la figure 1.4A, en présence d'une phase isotrope contenant du $\text{Cu}(\text{AOT})_2$ en équilibre avec de l'isooctane pur, les particules de cuivre ont une forme en bâtonnet. Par contre, si l'on augmente la concentration en $\text{Cu}(\text{AOT})_2$, pour passer par une phase constituée de micelles inverses interconnectées, les particules sont alors sphériques (cf. fig. 1.4B). Ceci montre qu'il est possible de relier la microstructure d'une phase d'un mélange structuré à la morphologie des particules obtenues.

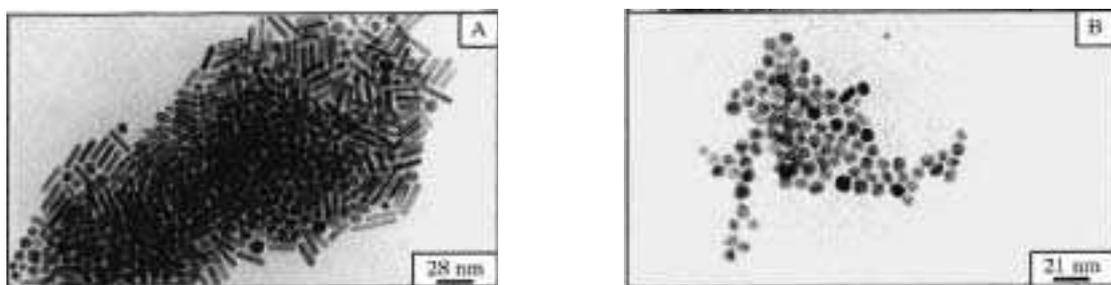


Figure 1.4 : Photographies en microscopie électronique à transmission de particules de cuivre obtenues dans différentes zones du diagramme de phase d'un mélange ternaire de bis(2-éthylhexyl) sulfosuccinate de cuivre ($\text{Cu}(\text{AOT})_2$), d'isooctane et d'eau (A) phase isotrope, $[\text{Cu}(\text{AOT})_2] = 9 \cdot 10^{-2} \text{ M}$; (B) phase micellaire inverse, $[\text{Cu}(\text{AOT})_2] = 1 \cdot 10^{-1} \text{ M}$ d'après [18]

D'autre part, l'utilisation de ces milieux organiques organisés permet l'élaboration de matériaux mésostructurés [19 ; 20]. Ainsi, Bartlett et al. [21 ; 22] ont utilisé les phases lyotropes d'un mélange ternaire d'un tensioactif non-ionique, d'eau et d'acide hexachloroplatinique pour l'élaboration électrochimique de dépôts de platine ayant une porosité structurée et contrôlée (cf. fig. 1.5).

En effet, lorsque le platine est électrodéposé, celui-ci va respecter la structure de la phase cristal liquide du milieu puisque le sel métallique n'est présent que dans les domaines aqueux du mélange. Comme on peut le voir sur la figure 1.5, le matériau obtenu présente une structure poreuse hexagonale régulière. La taille des pores dépend de la longueur de la chaîne carbonée du tensioactif utilisé. Ces auteurs ont par la suite montré qu'il était possible d'utiliser des milieux équivalents pour la formation de dépôt d'autres métaux [23] ou d'alliages métalliques [24].

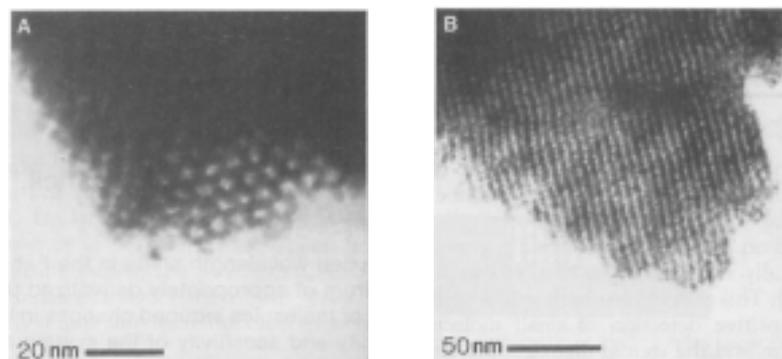


Figure 1.5 : Images en microscopie électronique à transmission de la structure d'un dépôt de platine obtenu à la surface d'une électrode d'or à partir d'une phase cristal liquide hexagonale (A) vue du dessus des pores; (B) vue de côté des pores d'après [21]

Il est également possible d'utiliser une émulsion d'eau dans l'huile dans laquelle le volume d'eau dispersée est supérieur à 75 % comme milieu support à la formation de dépôt chimique [25] ou électrochimique [26 ; 27] de nickel. L'objectif est d'obtenir la formation directe de dépôts métalliques microporeux tridimensionnels. Le fait que la formation de l'électrodépôt se produise, alors que la conductivité de l'émulsion est très faible (cf. fig. 1.6), suggère que des poches interconnectées de solution aqueuse se forment, favorisant le transfert des ions de la phase aqueuse vers l'électrode.

Les dépôts métalliques obtenus, comme on peut le voir sur la figure 1.6, présentent une structure nodulaire irrégulière. Toutefois, ils sont poreux, et ont une surface spécifique relativement importante.

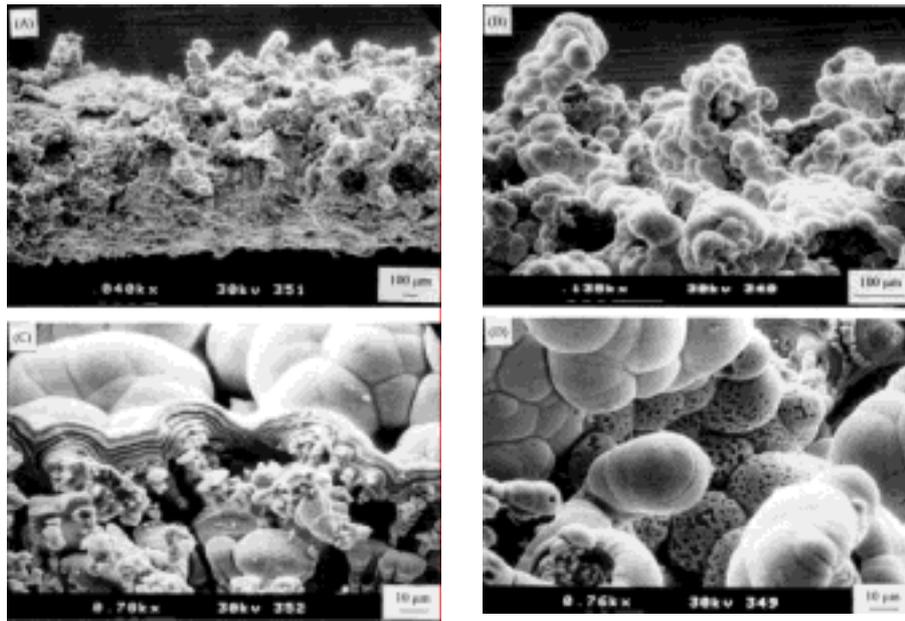


Figure 1.6 : Images en microscopie électronique à balayage d'un dépôt de nickel formé dans une émulsion d'eau dans l'huile par imposition d'un courant de 5 mA. D'après [27]

Les matériaux métalliques obtenus par ce type de contrôle de la morphologie présentent une surface spécifique très importante et ont des applications potentielles dans les domaines de la catalyse, des capteurs ou encore des électrodes pour pile à combustible [28].

L'ensemble des dépôts électrochimiques présentés dans les exemples précédents ont une structure tridimensionnelle organisée. Ils ont été formés en solution sur toute la surface de l'électrode immergée dans la phase liquide. Une autre alternative à la structuration de la solution afin de contrôler la morphologie d'un dépôt est le confinement de la réaction d'électrodépôt par une interface. Celle-ci peut être définie entre deux fluides non-miscibles (air/liquide, liquide/liquide).

Dans les années 70, Sukava et al. [29-31] ont été les premiers à étudier la formation électrochimique d'un disque de cuivre à l'interface air/liquide à partir d'une solution aqueuse acidifiée de sulfate de cuivre en présence d'une petite quantité de norvaline ($C_5H_{11}NO_2$). Les dépôts obtenus sont denses et circulaires. Ces auteurs attribuent la formation de ces dépôts à la probable oxydation de la norvaline ayant lieu le long de la ligne de contact entre l'anode en cuivre, l'air et la solution aqueuse. Le produit de cette réaction est solide et diffuse à la surface de la solution vers la cathode où se produit la réduction du cuivre. Ce réactif intermédiaire

servirait alors de support à la nucléation du cuivre à l'interface air/liquide favorisant la propagation horizontale du dépôt.

Par la suite, Kaneko et al. [32 ; 33] ont étudié la formation de films de zinc le long de l'interface entre deux liquides non-miscibles. Ils ont pour cela amené une électrode de platine en contact avec la surface d'une solution aqueuse de sulfate de zinc recouverte d'acétate de butyle. Ils ont obtenu par imposition du courant et du potentiel, en faisant varier la concentration en $ZnSO_4$ et la température, des dépôts de grandes tailles ayant des morphologies allant de dense à dendritique. Les premières études de Kaneko et al. [32] ont inspiré Matsuchita et al. [34] qui ont choisi d'utiliser cette configuration expérimentale afin de produire et d'étudier des agrégats de zinc. Ainsi, ils ont obtenu des dépôts ayant une structure fractale (cf. fig. 1.7) de dimension $D = 1,66 \pm 0,03$ et ont conclu de ce résultat que la formation des dépôts à l'interface entre les deux liquides non-miscibles suit un processus limité par la diffusion des ions.



Figure 1.7 : Exemple typique de dépôt fractale de zinc formé à l'interface entre deux liquides non-miscibles d'après [34]

C'est également dans ce contexte que Zeiri et al. [35] ont étudié l'électrodépôt d'argent aux interfaces liquide/liquide et air/liquide. Ils ont montré que les différences de textures, de couleurs, d'aspects, et de vitesses de croissance observées (cf. fig. 1.8) étaient principalement reliées à la nature des deux phases de part et d'autre de l'interface. Le contrôle de la morphologie du dépôt d'argent dépend alors de l'angle de contact qui s'établit entre les trois phases (la phase aqueuse, la phase organique et les bords du dépôt d'argent).

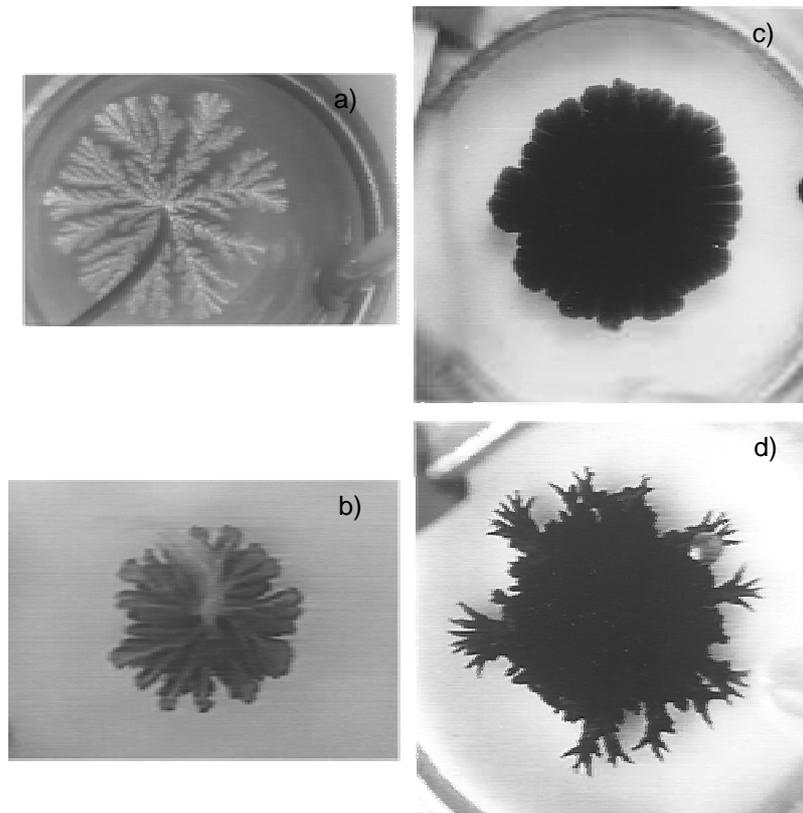


Figure 1.8 : Dépôts d'argent obtenus par imposition de 5V entre l'électrode de travail et la contre électrode à l'interface entre une solution aqueuse de AgNO_3 contenant 0,1 % d'acide anisique et 0,03 % d'un tensioactif et : (a) l'air, (b) le tétrachlorure de carbone (c) le dichlorométhane, (d) le bromobenzène d'après [35]

Cependant, ces auteurs ont par la suite, étudié de façon systématique l'ensemble des paramètres expérimentaux pouvant influencer la morphologie des agrégats d'argent obtenus aux interfaces air/eau et dichlorométhane/eau. Ainsi, ils ont modifié la forme et l'intensité du potentiel imposé, la concentration en sel d'argent dans la phase aqueuse, sa conductivité, sa viscosité, la présence ou non d'un tensioactif dans celle-ci, et la nature des électrodes utilisées [36-39]. Ils ont ainsi mis en évidence différents modes de croissance impliquant une importante diversité de morphologies, en relation avec ces paramètres expérimentaux (cf. fig. 1.9). Afin de comprendre l'ensemble des phénomènes observés, ils ont tenté d'interpréter leurs résultats par l'utilisation d'un nombre de Wagner généralisé intégrant les phénomènes de transport des ions, et la correction de la chute ohmique [40].

Ce nombre de Wagner est défini comme :

$$W = \frac{R_f}{R_s} \quad (1.1)$$

avec R_f résistance Faradique associée à la réaction, R_s résistance ohmique de la solution le long d'une distance caractéristique l . Celle-ci correspond à la distance séparant deux points adjacents sur le dépôt. Elle est arbitraire et détermine la résolution spatiale choisie pour une expérience donnée.

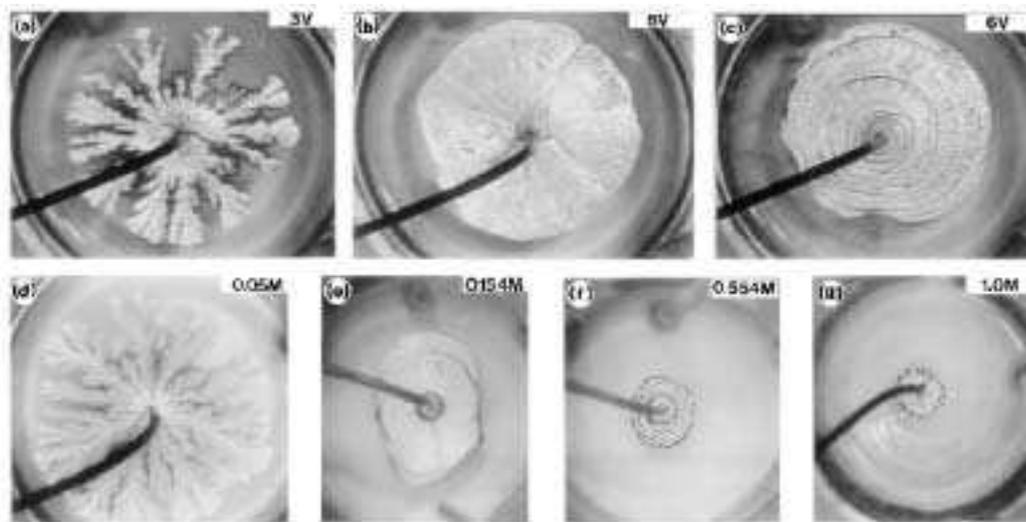


Figure 1.9 : Morphologies observées lors de la formation électrochimique de l'argent à l'interface air/liquide (a)-(c) à force ionique constante pour différents voltages imposés entre l'électrode de travail et la contre électrode et (d)-(g) à 5 V pour différentes forces ioniques d'après [39]

Ainsi, Efrima et al. considèrent, dans le cas de la formation de dépôt à l'interface entre deux fluides différents (gaz/liquide ou liquide/liquide), que l'ordre de grandeur du nombre de Wagner détermine la morphologie générale des dépôts. Ce paramètre, qui peut être estimé à partir des conditions dans lesquelles s'effectue l'expérience, permet une relative prédiction de l'aspect du dépôt mais reste essentiellement qualitatif. Un "petit" nombre de Wagner pour un processus d'électrodépôt donné implique une croissance ramifiée du dépôt. Un "grand" nombre de Wagner indique que le processus de transfert de charge contrôle le processus d'électrodépôt, impliquant la formation d'un dépôt compact.

D'autres auteurs ont exploré des voies différentes de modification de la structure des agrégats. Ainsi, Mitsui et al. [41] ont montré qu'il était possible d'obtenir des films denses d'or (épaisseur $< 1 \mu\text{m}$) par électrolyse à l'interface entre une phase aqueuse de $\text{NaAuCl}_4\text{-CuSO}_4$ et une phase non miscible d'acétate d'héxyle.

Récemment, Nakabayashi et al. [42] ont étudié la formation de dépôts de zinc sous l'effet d'un champ magnétique aux interfaces air/solution aqueuse de ZnSO_4 et 4-méthyl-2-pentanone/solution aqueuse de ZnSO_4 . Ils ont comparé la morphologie des dépôts à celle obtenue en cellule confinée (cf. fig. 1.10). Ainsi, à l'interface liquide/liquide, il semble que

même l'application d'un champ magnétique de forte amplitude n'a aucune influence sur l'aspect du dépôt. Dans les autres situations les dépôts se distordent sous l'effet du mouvement de l'électrolyte par un phénomène magnétohydrodynamique induit par la présence du champ magnétique. Ainsi, ils prennent la forme de spirale.

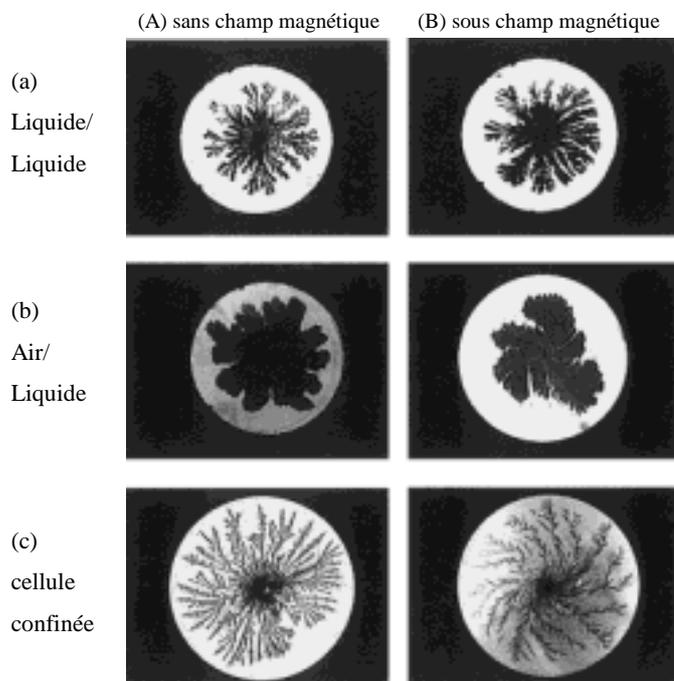


Figure 1.10 : Dépôts fractals bidimensionnels de zinc à
 (a) l'interface 4-methyl-2-pentanone/solution aqueuse de $ZnSO_4$,
 (b) l'interface air/solution aqueuse de $ZnSO_4$ et (c) en cellule confinée.
 (le champ magnétique est respectivement pour (a)-(c) de 1200, 80, 320 G)
 d'après [42]

Parallèlement à ces études, les films de Langmuir qui sont des monocouches de tensioactif épanchées à une interface air/liquide (cf. chap.2 § B.1) se sont révélés être des systèmes modèles pour l'étude et le contrôle de la cristallisation de matériaux organiques et inorganiques [43]. Ainsi, il est possible d'utiliser une monocouche de tensioactif à l'interface air/liquide pour diriger la cristallisation spontanée d'un sel lorsque la solution est très concentrée ou sursaturée en celui-ci. En effet, il peut exister une interaction (par exemple électrostatique, cf. chap. 2 § B.2) entre les têtes polaires du tensioactif et les ions présents en solution provoquant une sur-concentration locale suffisante pour amorcer la cristallisation. A partir de ces germes situés au niveau de la surface, les cristaux vont pouvoir se développer. Par exemple, Landau et al. [44] ont étudié la nucléation cristalline orientée de la glycine à l'interface air/ solution sursaturée de glycine couverte par un film de Langmuir d'acide aminé. Ils ont ainsi mis en évidence que l'organisation des molécules de tensioactif à la surface de la solution avait une influence sur l'orientation des cristaux obtenus.

De la même façon, Letellier et al. [45 ; 46] ont montré le rôle de la nature de monocouches de phospholipides formés à l'interface air/solutions sursaturées d'oxalate de calcium sur l'orientation cristalline et la morphologie des cristaux obtenus. Ainsi, sur la figure 1.11 on peut remarquer une différence de morphologie en comparant les cristaux formés sous des monocouches neutres (cf. fig. 1.11 a) ou zwitterioniques (cf. fig. 1.11 b) et ceux obtenus sous des films de tensioactifs chargés négativement (cf. fig. 1.11 c et d).

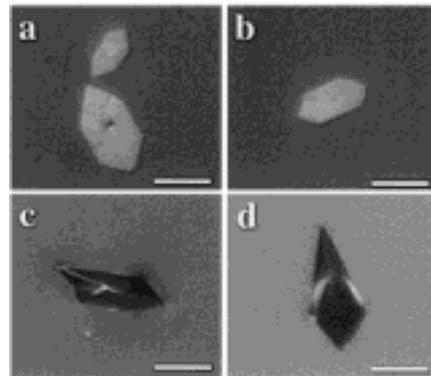


Figure 1.11 : Observation in-situ par microscopie optique de cristaux d'oxalate de calcium formés après 12 à 16 heures sous différents films de Langmuir. (a) eicosanol ($C_{20}\text{-OH}$) ; (b) dimyristoylphosphatidylethanolamine (DMPE); (c) acide eicosanoïque ($C_{20}\text{-COOH}$); (d) acide dimyristoylphosphatidique (DMPA). Barre d'échelle = 10 μm . d'après [45]

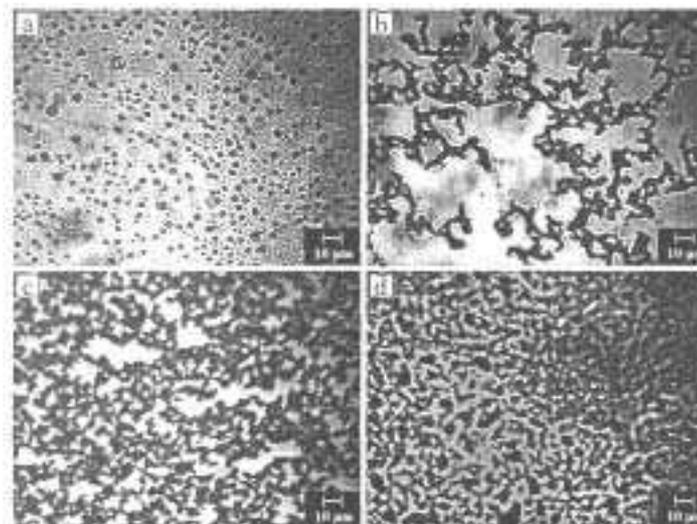


Figure 1.12 : Images en microscopie électronique à transmission de films particuliers d'argent formés sous un film de Langmuir par exposition d'une solution de nitrate d'argent à du formaldéhyde durant (a) 12h ; (b) 4 jours ; (c) 8 jours et (d) 14 jours d'après [47]

Dans le cas de la formation de dépôts métalliques, il est possible d'obtenir une cristallisation à l'interface air/liquide en provoquant une réaction chimique spécifique. Ainsi, Yi et al. ont élaboré des dépôts particuliers d'argent en utilisant une atmosphère réactive [47].

Ils ont, pour cela, placé une solution d'un sel d'argent sur laquelle a été formé un film de Langmuir dans une boîte fermée. Ils ont, ensuite, saturé l'atmosphère à l'intérieur de la boîte hermétique en vapeur de formaldéhyde (HCHO) [47]. Des dépôts poreux et irréguliers qui restent stable à l'interface air/liquide pendant plusieurs jours ont été obtenus(cf. fig. 1.12). Des résultats similaires ont été observé dans le cas de dépôts semi-conducteurs [48].

Masuda et al. [49 ; 50] ont utilisé des films de Langmuir d'acide stéarique, de stéarylamine et de stéarylalcool, comme support à la formation de dépôt d'argent et de plomb à partir de bains de plaquages "électroless". Pour cela, ils ont mélangé le sel métallique avec un agent réducteur. En l'absence de tensioactif à la surface de la solution, seules des particules métalliques en solution apparaissent. Par contre, en présence du tensioactif, ils observent, après 90 minutes, la formation d'un film métallique d'aspect brillant à l'interface air/liquide ayant une épaisseur d'environ $0,7 \mu\text{m}$.

Par ailleurs, la formation de dépôt électrochimique a également été utilisée pour la formation de films métalliques sous une monocouche de tensioactif à l'interface air/liquide.

Zhao et al. [51] ont été les premiers à amener une électrode de platine en contact avec la surface d'une solution aqueuse de nitrate d'argent sur laquelle avait été formé un film de Langmuir (cf. fig 1.13). Lorsqu'une différence de potentiel permettant la réduction des ions Ag^+ est appliquée entre les électrodes, ils observent la formation d'un dépôt d'argent relativement dense et circulaire (cf. fig. 1.14).

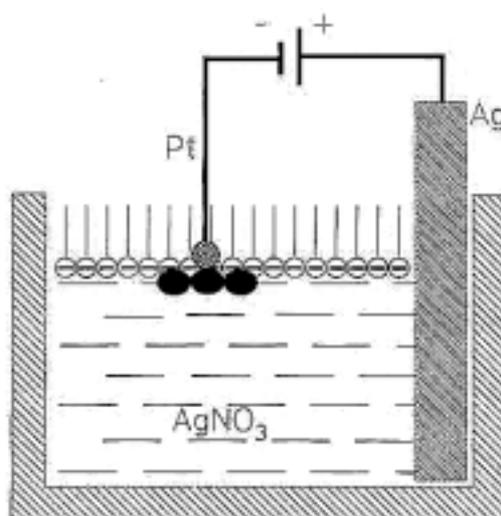


Figure 1.13 : Représentation schématique du montage électrochimique utilisé pour la formation de films particuliers d'argent sous une monocouche de tensioactif d'après [51]

Celui-ci a une structure particulière mais est conducteur, permettant ainsi une croissance régulière du dépôt [52]. Il a été vérifié que la présence d'une monocouche d'un tensioactif chargé négativement est indispensable à la formation de l'agrégat de particules d'argent (le même potentiel appliqué en l'absence de la monocouche n'a aucun effet). Ainsi, c'est la réduction des cations métalliques adsorbés sous le film de Langmuir qui permet la formation de l'agrégat. De plus, il a été mis en évidence le rôle non négligeable joué par l'ajout d'autres ions à la solution sur la croissance d'un dépôt à l'interface air/liquide.

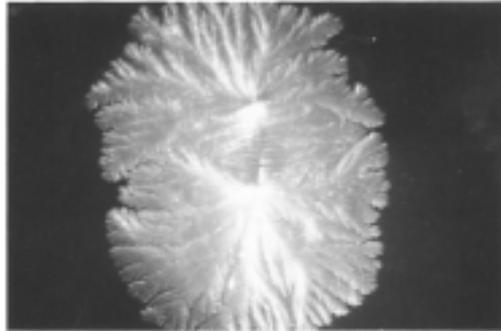


Figure 1.14 : Photographie (vue du dessus) en microscopie optique d'un film particulaire d'argent formé à l'interface air/liquide sous une monocouche de tensioactif après 30 minutes d'application d'un potentiel de 1,8 V entre les électrodes d'après [51]

De la même façon, Luo et al. [53] ont étudié les conditions d'obtention d'un dépôt dendritique bidimensionnel d'argent ou de cuivre, à la surface de solutions aqueuses après formation d'un film de Langmuir d'un polymère cristal liquide. Ainsi, ils ont par exemple remarqué que la brusque diminution du potentiel appliqué entre les électrodes permet l'apparition d'une transition de mode de croissance des agrégats [54] (cf. fig. 1.15). Ceux-ci passent d'un aspect dense à une structure ramifiée ayant une géométrie fractale.

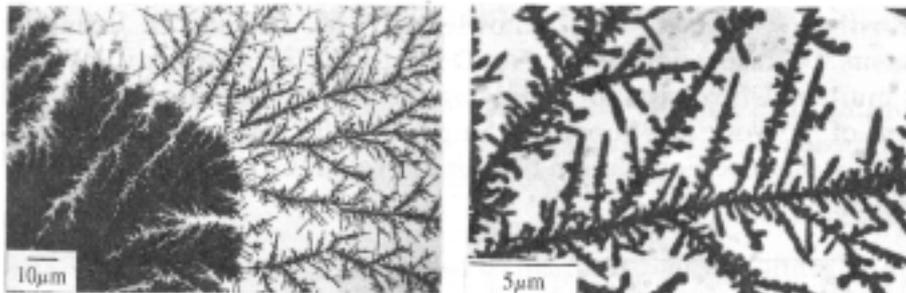


Figure 1.15 : Dépôt dendritique désordonné d'argent formé à l'extrémité d'un film dense d'argent à l'interface air/liquide d'après [54]

Récemment, Ravaine et al. [55] ont également étudié de façon systématique les paramètres influençant l'électrodépôt d'argent sous une monocouche de phosphate de dihexadécyle. Ainsi, ils ont obtenu un diagramme de phase indiquant les différentes morphologies observées pour les agrégats en fonction de la concentration en sel d'argent et de la différence de potentiel appliquée (cf. fig. 1.16). Leur étude a mis en évidence l'influence de la concentration des ions présents en solution sur l'épaississement des dépôts métalliques.

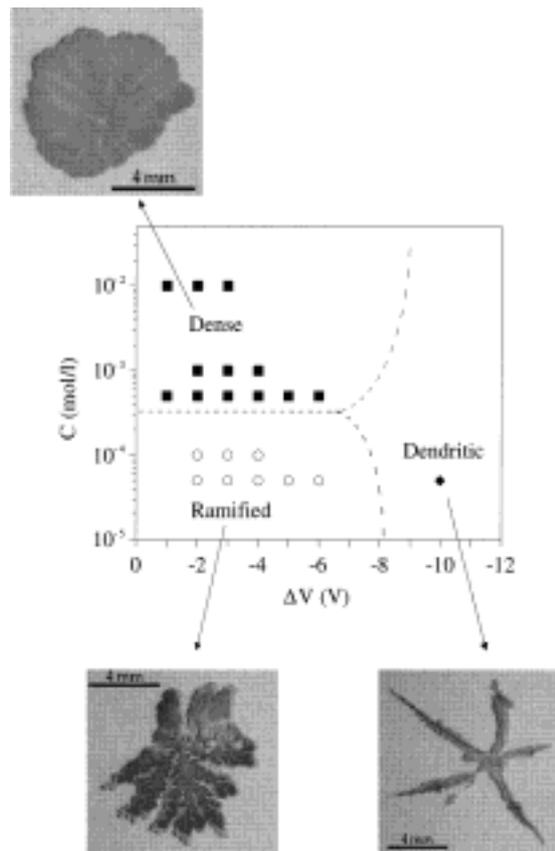


Figure 1.16 : Diagramme de phase montrant les différents types de morphologies observées durant la formation de films d'argent à l'interface air/liquide en fonction de la concentration C en ions Ag^+ en solution et de la différence de potentiel appliquée ΔV d'après [55]

Par ailleurs, Tai et al. [56] ont quant à eux utilisé une base de Schiff complexante pour les ions Ag^+ comme tensioactif, afin d'élaborer par électrochimie des dépôts dendritiques d'argent. Ainsi, ils ont montré que l'interaction chimique qui existe entre les ions métalliques et la monocouche peut également permettre la formation de dépôts à l'interface air/liquide.

L'ensemble de ces études menées sur l'élaboration de dépôts métalliques à l'interface entre deux fluides (air/liquide ou liquide/liquide) a été principalement qualitatif. Elles ont malgré

tout mis en évidence les conditions nécessaires à l'obtention de ce type d'agrégats. Toutefois, il est important de comprendre d'avantage les phénomènes intrinsèques liés à la croissance et à la propagation horizontale de ces dépôts, afin de pouvoir relier la morphologie macroscopique de ces matériaux métalliques aux processus microscopiques associés à leur formation.

Nous présenterons au cours de ce travail de thèse comment par une étude systématique des paramètres de génération d'agrégats "bidimensionnels" d'or, il est possible de relier l'aspect du dépôt aux processus chimiques ou physiques associés à sa croissance. Le troisième chapitre sera axé sur la compréhension des paramètres gouvernant la propagation électrochimique de films d'or à l'interface air/liquide. Enfin, le dernier chapitre permettra d'explorer de nouvelles morphologies par l'élaboration de dépôts par réduction par contact.

BIBLIOGRAPHIE :

1. N. Masuko, T. Osaka, Y. Ito, "*Electrochemical Technology : Innovation and New Developments*", Gordon and Breach Science Publishers S. A., Amsterdam (1996)
2. M. Datta, D. Landolt, *Electrochim. Acta*, **45**, 2535 (2000)
3. C. A. Foss Jr., G. L. Hornyak, J. A. Stockert, C. R. Martin, *J. Phys. Chem*, **98**, 2963 (1994)
4. A. Mozalev, S. Magaino, H. Imai, *Electrochimica Acta*, **46**, 2825 (2001)
5. A.-P. Li, F. Müller, A. Birner, K. Nielsch, U. Gösele, *Adv. Mater.*, **11**, 483
6. C.R. Martin, *Chem. Mater.*, **8**, 1739 (1996)
7. A. Huczko, *Appl. Phys. A*, **70**, 365 (2000)
8. K. Nielsch, F. Müller, A-P. Li, U. Gösele, *Adv. Mater.*, **12**, 582 (2000)
9. S.L. Pan, M. Chen, H.L. Li, *Coll. Surf. A*, **180**, 55 (2001)
10. T. Gao, G.W. Meng, J. Zhang, Y; W. Wang, C. H. Liang, J. C. Fan, L. D. Zhang, *Appl. Phys. A*, **73**, 251 (2001)
11. T. M. Whitney, J. S. Jiang, P. C. Searson, C. L. Chien, *Science*, **261**, 1316 (1993)
12. L. Piraux, J. M. George, J. F. Despres, C. Leroy, E. Ferain, R. Legras, K. Ounadjela, A. Fert, *Appl. Phys. Lett.*, **65**, 2484 (1994)
13. O. D. Velev, A. M. Lenhoff, *Curr. Op. Coll. Interf. Sci.*, **5**, 56 (2000)
14. J. E. G. J. Wijnhoven, S. J. M. Zevenhuizen, M. A. Hendriks, D. Vanmaekelbergh, J. J. Kelly, Willem L. Vos , *Adv. Mater.*, **12**, 888 (2000)
15. W. Meier, *Curr. Opin. Coll. Interf. Sci.*, **4**, 6 (1999)
16. J. H. Adair, E. Suvaci, *Curr. Opin. Coll. Interf. Sci.*, **5**, 160 (2000)
17. M. P. Pileni, J. Tanori, A. Filankembo, *Coll. Surf. A*, **123-124**, 561 (1997)
18. M. P. Pileni, B. W. Ninham, T. Gulik-Krzywicki, J. Tanori, I. Lisiecki, A. Filankembo, *Adv. Mater.*, **11**, 1358 (1999)
19. D. M. Antonelli, J. Y. Ying, *Curr. Opin. Coll. Interf. Sci.*, **1**, 523 (1996)
20. S. Schacht, Q. Huo, I. G. Voigt-Martin, G. D. Stucky, F. Schüth, *Science*, **273**, 768 (1996)
21. G. S. Attard, P. N. Bartlett, N. R. B. Coleman, J. M. Elliott, J. R. Owen, J. H. Wang, *Science*, **278**, 838 (1997)
22. B. Gollas, J. M. Elliott, P. N. Bartlett, *Electrochem. Acta*, **45**, 3711 (2000)

23. P. N. Bartlett, P. N. Birkin, M. A. Ghanem, P. de Groot, M. Sawicki, *J. Electrochem. Soc.*, **148**, C119 (2001)
24. G. S. Attard, S. A. A. Leclerc, S. Maniguet, A. E. Russell, I. Nandhakumar, P. N. Bartlett, *Chem. Mater.*, **13**, 1444 (2001)
25. S. Sotiropoulos, I. J. Brown, G. Akay, E. Lester, *Mat. Lett.*, **35**, 383 (1998)
26. I. J. Brown, D. Clift, S. Sotiropoulos, *Mat. Res. Bull.*, **34**, 1055 (1999)
27. I. J. Brown, S. Sotiropoulos, *Electrochem. Acta*, **46**, 2711, (2001)
28. R. C. Hayward, P. Alberius-Henning, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *Microporous Mesoporous Mater.*, **44-45**, 619 (2001)
29. A. J. Sukava, W. J. Newby, R. A. Dilorio, R. N. Sharma, K. P. Chu, *Nature*, **220**, 574 (1968)
30. R. A. Dilorio, W. J. Newby, A. J. Sukava, *J. Electrochem. Soc.*, **122**, 37 (1975)
31. J. M. Trenouth, R. A. Dilorio, A. J. Sukava, *J. Electrochem. Soc.*, **122**, 43 (1975)
32. R. Tamamushi, H. Kaneko, *Electrochim. Acta*, **25**, 391 (1980)
33. H. Kaneko, H. Taimatsu, H. Sakahara, *Mat. Trans. JIM*, **34**, 732 (1993)
34. M. Matsushita, M. Sano, Y. Hayakawa, H. Honjo, Y. Sawada, *Phys. Rev. Lett.*, **53**, 286 (1984)
35. L. Zeiri, S. Efrima, M. Deutsch, *Langmuir*, **12**, 5180 (1996)
36. L. Zeiri, S. Efrima, *Langmuir*, **13**, 4722 (1997)
37. L. Zeiri, O. Younes, S. Efrima, M. Deutsch, *J. Phys. Chem. B*, **101**, 9299 (1997)
38. O. Younes, L. Zeiri, S. Efrima, M. Deutsch, *Langmuir*, **13**, 1767 (1997)
39. L. Zeiri, O. Younes, S. Efrima, M. Deutsch, *Phys. Rev. Lett.*, **79**, 4685 (1997)
40. S. Efrima, *Langmuir*, **13**, 3550 (1997)
41. T. Mitsui, H. Kaneko, *J. App. Electrochem.*, **27**, 1100 (1997)
42. S. Nakabayashi, R. Aogaki, A. Karantonis, U. Iguchi, K. Ushida, N. Nawa, *J. Electroanal. Chem.*, **473**, 54 (1999)
43. B. R. Heywood, In " *Biomimetic Materials Chemistry*" ed. S. Mann, VCH Publishers, Inc., New York (1996)
44. E. M. Landau, S. Grayer Wolf, M. Levanon, L. leiserowitz, M. Lahav, J. Sagiv, *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 1436 (1989)
45. S. R. Letellier, M. J. Lochhead, A. A. Campbell and V. Vogel, *Biochim. Biophys. Acta (BBA), General subjects*, **1380**, 31 (1998)
46. M. J. Lochhead, S. R. Letellier, V. Vogel, *J. Phys. Chem. B*, **101**, 10821 (1997)
47. K. C. Yi, Z. Horvölgyi, J. H. Fendler, *J. Phys. Chem.*, **98**, 3872 (1994)

48. J. H. Fendler, F. C. Meldrum, *Adv. Mater.*, **7-8**, 607 (1995)
49. H. Masuda, J-D Zhang, N. Baba, *Chem. Lett.*, **2109** (1991)
50. H. Masuda, N. Baba, *Chem. Lett.*, **12**, 2007 (1993)
51. X. K. Zhao, J. H. Fendler, *J. Phys. Chem.*, **94**, 3384 (1990)
52. N. A. Kotov, M. E. Darbello Zaniquelli, F. C. Meldrum, J. H. Fendler, *Langmuir*, **9**, 3710 (1993)
53. G. P. Luo, Z. M. Ai, J. J. Hawkes, Z. H. Lu, Y. Wei, *Phys. Rev. B*, **48**, 15337 (1993)
54. G. P. Luo, Z. M. Ai, Z. H. Lu, Y. Wei, *Phys. Rev. E*, **50**, 409 (1994)
55. S. Ravaine, C. Breton, C. Mingotaud, F. Argoul, *Mat. Sci. Eng. C*, **8-9**, 437 (1999)
56. Z. Tai, G. Zhang, X. Qian, S. Xiao, Z. Lu, Y. Wei, *Langmuir*, **9**, 1601 (1993)

Chapitre 2

Définition du système expérimental :

Dans ce chapitre, nous discuterons les méthodes que nous avons développées pour favoriser la croissance de dépôts à l'interface air/liquide. En effet, pour élaborer ce type de film métallique il est nécessaire de confiner les processus d'électrocristallisation dans cette zone interfaciale. Nous nous attacherons dans la section B de ce chapitre à démontrer qu'il est possible de modifier et de moduler l'interaction entre l'interface air/liquide et les ions métalliques en solution. Ainsi, nous montrerons que le système que nous avons choisi permet de créer un excès de concentration locale en ions métalliques. Enfin, nous décrirons le dispositif expérimental particulier que nous avons élaboré pour étudier la croissance de nos agrégats.

Pour guider le lecteur non spécialiste, nous commencerons par introduire l'ensemble des techniques électrochimiques qui ont été utilisées au cours de ce travail. Cette présentation permettra la compréhension et l'interprétation de la plupart des résultats expérimentaux.

A. TECHNIQUES ELECTROCHIMIQUES

Nous allons au cours de cette section présenter un aperçu des différentes techniques électrochimiques que nous avons utilisées au cours de ce travail. Pour ce faire nous ferons d'abord un rapide et synthétique rappel des termes et concepts permettant la formalisation de ces techniques.

A.1 Introduction sur les processus électrochimiques :

A.1.1 Formule de Nernst [1] :

Un système électrochimique constitué par une solution, une électrode, et un système rédox donne lieu à l'établissement d'un équilibre que l'on schématise par l'équation générale suivante :



Avec A_i symbolisant la $i^{\text{ème}}$ espèce chimique. Le coefficient stoechiométrique v_i est pris positif pour le réducteur du couple redox et négatif pour l'oxydant. Le nombre n d'électrons (e^-) provenant de l'électrode est pris positif.

La condition thermodynamique de l'état d'équilibre, $dG_{T,P} = 0$ s'exprime en faisant intervenir les potentiels électrochimiques μ^* au lieu des potentiels chimiques habituels.

$$\sum_i v_i \mu^*(A_i) + n \mu^*(e^-) = 0 \quad (2.2)$$

μ^* est la somme d'un terme purement électrique et du potentiel chimique de l'espèce considérée :

$$\mu^* = \mu + zF\Phi^\alpha \quad (2.3)$$

avec Φ^α potentiel interne dans la phase α , F constante de Faraday, et z charge de l'espèce considérée.

On notera $E^{e/s}$ la différence de potentiel interfacial (ddp) entre l'électrode (e) et la solution (s) comme la différence entre les potentiels des deux phases :

$$E^{e/s} = \Phi^e - \Phi^s \quad (2.4)$$

Pour mesurer la tension d'une électrode, il faut introduire dans la solution une sonde de potentiel inactive vis à vis des réactions électrochimiques. En effet, on ne peut mesurer la ddp qu'entre deux conducteurs électroniques. On appelle potentiel d'électrode $E^{e/ref}$ la différence de potentiel entre l'électrode et la sonde choisie comme référence :

$$E^{e/ref} = \Phi^e - \Phi^{ref} = E^{e/s} - E^{ref/s} \quad (2.5)$$

L'ensemble des ddp interfaciales autres que celles entre l'électrode et la solution sont supposées invariables dans le temps. Donc, si l'équilibre électrochimique (2.1) est réalisé à la surface de l'électrode, le potentiel d'équilibre E_{eq} sera lié, à une constante près qui dépend du

choix de l'électrode de référence, par la loi de Nernst aux activités a_{A_i} des espèces électroactives A_i .

$$E_{eq} = E'^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln\left(\prod_i a_{A_i}^{v_i}\right) \quad (2.6)$$

E'° étant le potentiel du couple rédox par rapport à l'électrode utilisée comme référence.

Si l'on impose un potentiel E_{imp} entre la sonde et l'électrode, différent du potentiel d'équilibre E_{eq} , cela va entraîner une modification de la composition du système au contact de l'électrode, pour tenter de retrouver la relation :

$$E_{imp} = E'^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln\left(\prod_i a_{A_i}^{v_i}\right) \quad (2.7)$$

avec a'_{A_i} activités des réactifs et des produits A_i à l'équilibre après la réaction.

Dans la suite de ce travail, nous considérerons afin de simplifier que les activités des produits et des réactifs sont assimilables à leurs concentrations.

La production d'une réaction électrochimique va donc d'un point de vue thermodynamique entraîner une modification des concentrations des réactifs et des produits à l'interface électrode/solution. La vitesse de ce processus dépend quant à elle des paramètres cinétiques de la réaction. En effet, elle assure le déplacement de charges entre l'électrode (conducteur électronique) et la solution (conducteur ionique) et se traduit par la circulation d'une densité de courant.

A.1.2 La densité de courant j :

Densité de courant faradique :

Dans le cas d'une réaction de simple transfert de charges en régime stationnaire :



On appelle densité de courant faradique $j_f(t)$, la densité de courant qui traduit la vitesse v du processus à l'électrode suivant l'équation [2]:

$$v = -\frac{j_f(t)}{nF} = k_r C_{Ox}(0, t) - k_o C_{Red}(0, t) \quad (2.9)$$

avec :

$C_{Ox}(0,t)$: concentration de l'oxydant (Ox) à la surface de l'électrode au temps t

$C_{Red}(0,t)$: concentration du réducteur (Red) à la surface de l'électrode au temps t

k_o : constante de vitesse de l'oxydation

k_r : constante de vitesse de la réduction

F : constante de Faraday

Les constantes de vitesse k_o et k_r dépendent du potentiel de l'électrode suivant les équations [2] :

$$k_o = k^\circ \exp\left[+ \frac{(1 - \alpha)nF}{RT} (E - E^\circ) \right] \quad (2.10)$$

$$k_r = k^\circ \exp\left[- \frac{\alpha nF}{RT} (E - E^\circ) \right] \quad (2.11)$$

k° étant la constante standard de vitesse de transfert électronique que nous supposons égale pour les deux processus, et α étant le coefficient de transfert ($\alpha \leq 1$).

Il en découle que la densité de courant faradique s'écrit :

$$j_f(t) = nFk^\circ \left[- C_{Ox}(0, t) \exp\left(- \frac{\alpha nF}{RT} (E - E^\circ) \right) + C_{Red}(0, t) \exp\left(\frac{(1 - \alpha)nF}{RT} (E - E^\circ) \right) \right] \quad (2.12)$$

Cette équation porte le nom d'équation de Butler-Volmer [2]. Elle permet de relier les paramètres cinétiques et le potentiel à la densité de courant faradique. Cependant, cette équation ne représente qu'une partie de la densité de courant total traversant la cellule électrochimique.

Densités de courant capacitif et de courant total :

Même en l'absence de réaction, il se forme à l'interface électrode/électrolyte une double couche électrochimique. En effet, la région immédiatement en contact avec l'électrode voit une accumulation d'ions d'un seul signe et une déplétion des ions de signe opposé. La polarisation de l'électrode aux ions aboutit à une accumulation de porteurs de charges mobiles (électrons ou trous) dans le métal. Cette zone interfaciale peut être schématisée comme un condensateur de double couche de capacité C_{dc} . Il existe donc en parallèle avec le transfert de charge interfacial, un phénomène de charge ou de décharge de ce condensateur. Cela implique l'existence d'une densité de courant capacitif j_{dc} qui s'écrit :

$$j_{dc}(t) = C_{dc} \frac{dE(t)}{dt} \quad (2.13)$$

On admet généralement pour simplifier que la densité de courant total $j(t)$, lorsqu'une réaction électrochimique a lieu, est la somme de la densité de courant faradique et de la densité de courant capacitif [1] :

$$\vec{j}(t) = j_{dc}(t) + j_f(t) \quad (2.14)$$

Nous avons vu dans cette partie, que le fait de faire passer un courant au travers de la cellule électrochimique implique une variation des concentrations des espèces chimiques à l'interface de l'électrode. De plus, l'existence d'un champ électrique au sein de la solution va attirer ou repousser les ions vers l'interface du métal. Ces phénomènes vont se traduire par l'établissement de processus de transport des ions au sein de la solution.

A.1.3 Les processus de transport :

Le transport des ions en solution peut résulter de la convection, de la migration, et de la diffusion. La migration est un transport d'espèces chargées créé par un gradient de potentiel électrique. La diffusion est un déplacement d'espèces chargées ou non sous l'effet d'un gradient de potentiel chimique. La convection est un déplacement forcé ou naturel du fluide.

Dans le cas d'une solution diluée, la densité de flux (en moles par unité de surface et de temps) d'une espèce chargée i s'exprime donc [3] par :

$$\vec{J}_i = -z_i u_i F C_i \vec{\nabla} E - D_i \vec{\nabla} C_i + C_i \vec{v} \quad (2.15)$$

avec :

z_i : charge de l'ion i

u_i : mobilité de l'ion i

C_i : concentration de l'ion i

E : le potentiel électrique en un point donné de la solution

D_i : coefficient de diffusion de l'espèce i

\vec{v} : vitesse du fluide

Cette équation peut se simplifier dans certains cas. En effet, il est possible de négliger le terme de convection si l'on se place par exemple dans une cellule de faible épaisseur [4]. Le terme de migration peut également être rendu négligeable par l'ajout d'un électrolyte indifférent en grande quantité à la solution [5].

D'autre part, la densité de flux de courant dans la solution dépend du mouvement des espèces chimiques suivant la relation :

$$\vec{j} = F \sum_i z_i \vec{J}_i \quad (2.16)$$

En l'absence de réaction en phase volumique, la conservation de la matière au sein de la solution implique :

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -\vec{\nabla} \cdot \vec{J}_i \quad (2.17)$$

Enfin, on peut considérer que la solution est électriquement neutre en dehors de la double couche et qu'au sein de celle-ci on a l'égalité :

$$\sum_i z_i C_i = 0 \quad (2.18)$$

Ces quatre équations (2.15, 2.16, 2.17, 2.18) décrivent de façon complète le processus de transport dans les solutions électrolytiques. Elles permettent de relier le courant faradique aux concentrations interfaciales en espèces électroactives. Toutefois, leur résolution nécessite la connaissance d'un nombre important de paramètres tels que la géométrie du système et la cinétique des réactions afin de définir des conditions limites.

A.2 Les techniques électrochimiques :

Un processus électrochimique peut être mis en évidence en soumettant le système à toutes sortes de contraintes en courant ou en potentiel. La réponse de celui-ci sera plus ou moins aisément exploitable et dépendra fortement de la contrainte imposée.

Nous allons au cours de cette section présenter un certain nombre de techniques électrochimiques. Elles peuvent être utilisées autant pour l'étude des mécanismes réactionnels mis en jeu lors d'un processus d'électrodépôt que pour la formation du dépôt lui-même.

Nous avons principalement utilisé des méthodes électrochimiques impulsives et voltampérométriques. Nous commencerons par introduire le dispositif électrochimique à trois électrodes qui est généralement utilisé avec ces techniques.

A.2.1 Le dispositif électrochimique :

Le dispositif électrochimique généralement utilisé peut être schématisé comme le montre la figure 2.1.

Ce type de montage peut-être utilisé dans les expériences à potentiel contrôlé ou à courant contrôlé.

Dans le premier cas, on utilise la fonction potentiostat du potentiostat/galvanostat. Elle va permettre d'ajuster la différence de potentiel U imposée entre la contre électrode et l'électrode de travail de façon à fixer celle entre l'électrode de travail et l'électrode de référence ($E_{ET}-E_{ER}$), afin qu'elle s'ajuste à la valeur désirée par l'expérimentateur. Ce montage permet de s'affranchir des réactions parasites qui pourraient avoir lieu à la contre-électrode et qui causeraient une dérive de la différence de potentiel imposée. On enregistre l'évolution en fonction du temps du courant $i(t)$ qui circule entre l'électrode de travail et la contre électrode.

Dans le deuxième cas, on utilise la fonction galvanostat de l'appareil. On impose l'intensité du courant i qui circule entre l'électrode de travail et la contre-électrode. On mesure la différence de potentiel entre l'électrode de travail et l'électrode de référence ($E_{ET}-E_{ER}$). Bien que l'asservissement en courant ne nécessite pas l'utilisation d'une électrode de référence, il est préférable de lire le potentiel par rapport à celle-ci afin de pouvoir comparer des expériences différentes. En effet, l'électrode de référence nous donne un repère en potentiel.

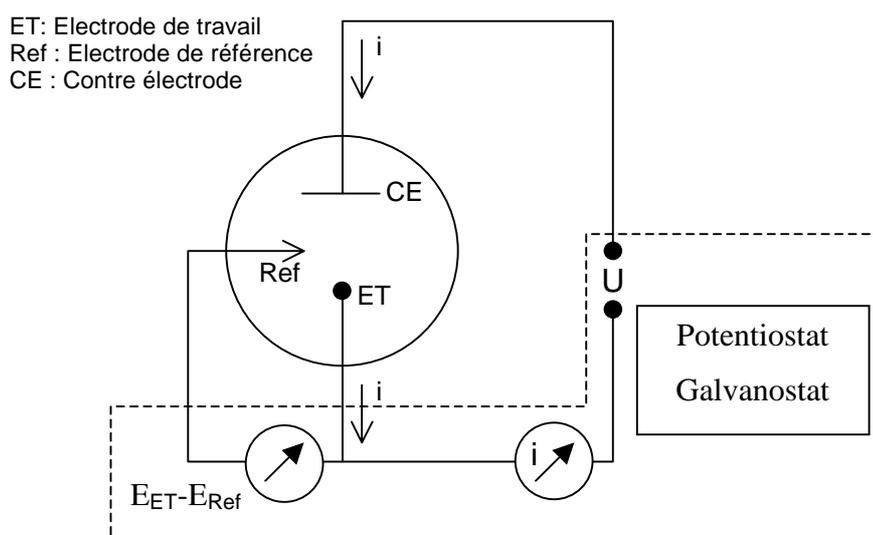


Figure 2.1: Schéma de principe d'un circuit d'étude électrochimique

A.2.2 Les méthodes impulsionnelles :

D'une façon générale, on distingue en électrochimie deux types de méthodes impulsionnelles : celles où l'on impose le courant (méthodes galvanostatiques), et celles où l'on impose le potentiel (méthodes potentiostatiques). Lorsqu'un système électrochimique est soumis à une variation brutale (impulsion) du courant ou du potentiel, il va produire une réponse dépendante des phénomènes électrochimiques se déroulant à l'électrode.

Méthode galvanostatique :

La chronopotentiométrie ou méthode galvanostatique consiste à soumettre un système électrochimique à un créneau de courant de durée t . On enregistre alors la variation de la différence de potentiel $E(t)$ entre l'électrode de travail et l'électrode de référence.

Considérons le cas d'une solution diluée contenant uniquement le composé Ox à la concentration C_{Ox}^* . Celui-ci est susceptible de subir une réaction de simple transfert de charge à l'électrode :



L'électrode d'aire A est immobile dans la solution au repos (pas de convection forcée). Nous négligeons les phénomènes de migration par ajout d'un électrolyte support et la convection naturelle.

Comme on l'a vu dans la section précédente, et étant dans des conditions de diffusion pure on a :

$$\frac{\partial C_{Ox}(x,t)}{\partial t} = D_{Ox} \left(\frac{\partial^2 C_{Ox}(x,t)}{\partial x^2} \right) \quad (2.20)$$

$$\frac{\partial C_{Red}(x,t)}{\partial t} = D_{Red} \left(\frac{\partial^2 C_{Red}(x,t)}{\partial x^2} \right) \quad (2.21)$$

D_{Ox} et D_{Red} sont les coefficients de diffusion des espèces Ox et Red .

On pose comme conditions limites :

$$\text{Pour } t = 0; x \geq 0 \text{ et pour } t > 0; x \rightarrow \infty : C_{Ox} = C_{Ox}^*; C_{Red} = 0 \quad (2.22)$$

De plus, en supposant qu'il n'y a pas de phénomène d'adsorption à la surface de l'électrode, l'égalité des flux de matière entre l'espèce consommée et celle produite au niveau de l'électrode impose que :

$$\text{Pour } t > 0 \text{ et } x = 0 : D_{Ox} \left(\frac{\partial C_{Ox}(x,t)}{\partial x} \right)_{x=0} + D_{Red} \left(\frac{\partial C_{Red}(x,t)}{\partial x} \right)_{x=0} = 0 \quad (2.23)$$

Lorsque l'on impose un courant $i(t)^*$ connu aux bornes de la cellule électrochimique, le flux de matière à l'électrode est donné par (cf. eq. 2.16) :

$$\frac{i(t)}{nFA} = -D_{Ox} \left(\frac{\partial C_{Ox}(x,t)}{\partial x} \right)_{x=0} \quad (2.24)$$

* On parle ici en courant $i(t)$ imposé par le galvanostat et non en densité de courant $j(t)$. Celle-ci étant égale au rapport entre $i(t)$ et l'aire A de l'électrode.

Afin de connaître les profils de concentration dans la solution, il faut résoudre les équations (2.20) et (2.21). Cette résolution se fait par l'utilisation de la transformation de Laplace [2]. L'expression pour $x = 0$ des concentrations à l'électrode s'écrit alors :

$$C_{Ox}(0, t) = C_{Ox}^* - \frac{2it^{1/2}}{nFAD_{Ox}^{1/2}\pi^{1/2}} \quad (2.25)$$

$$C_{Red}(0, t) = \frac{2it^{1/2}}{nFAD_{Red}^{1/2}\pi^{1/2}} \quad (2.26)$$

La figure 2.2 représente la forme des profils de concentration de l'espèce Ox en fonction de la distance x à l'électrode. On constate d'après l'équation (2.25), et aux vues de ces courbes, qu'il existe un temps τ pour lequel la concentration à l'interface s'annule.

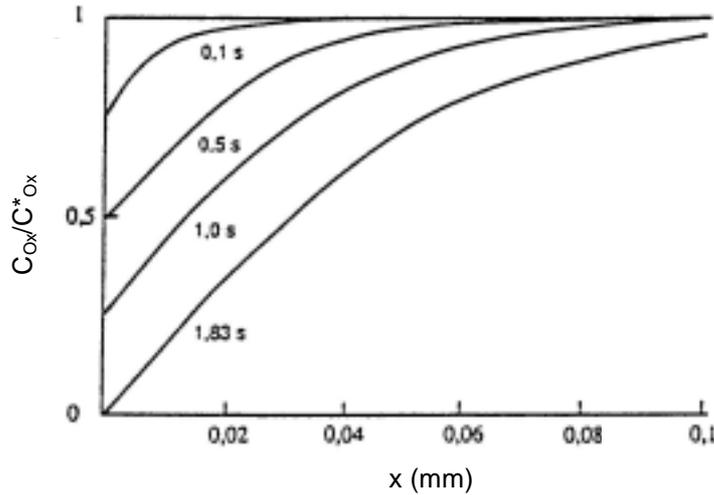


Figure 2.2 : Profil de concentration en fonction de la distance x à l'électrode et son évolution en fonction du temps pour une substance Ox réduite à l'électrode. Paramètres : $j/n = 10^{-2} \text{ A.cm}^{-2}$; $C_{Ox}^* = 5.10^{-2} \text{ M}$; $D_{Ox} = 10^{-5} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ d'après [5]

Ce temps τ est appelé temps de SAND et a pour expression :

$$\tau = \frac{\pi(nFA)^2 D_{Ox} C_{Ox}^{*2}}{4i^2} \quad (2.27)$$

Cette équation nous permet d'écrire que :

$$C_{Ox}(0, t) = C_{Ox}^* \left(1 - \sqrt{\frac{t}{\tau}} \right) \quad (2.28)$$

$$C_{Red}(0, t) = C_{Ox}^* \left(\sqrt{\frac{D_{Ox} t}{D_{Red} \tau}} \right) \quad (2.29)$$

On peut alors déterminer, à partir des expressions (2.28) et (2.29), la forme de la réponse en potentiel du système étudié en fonction des paramètres cinétiques. Toutefois, on remarque qu'à partir du temps τ , le flux de l'espèce Ox vers la surface de l'électrode ne sera plus suffisant pour consommer le courant $i(t)$ imposé. Il se produira alors une variation brutale du potentiel qui correspondra à la production d'une autre réaction électrochimique permettant la consommation du courant $i(t)$.

Nous allons donner ici, sans le détailler, le calcul de l'expression des variations du potentiel en fonction du temps pour deux cas extrêmes.

Le système est rapide :

Un système rapide sera défini comme étant un système dans lequel le processus de transfert de charge entre l'électrode et les espèces électroactives est beaucoup plus rapide que le processus de transport des espèces du sein de la solution vers la surface de l'électrode.

Dans ce cas, la loi de Nernst s'applique, il suffit de remplacer dans celle-ci les concentrations interfaciales par leurs expressions (2.28) et (2.29). On obtient :

$$E(t) = E^{\circ} - \frac{RT}{2nF} \ln\left(\frac{D_{Ox}}{D_{Red}}\right) + \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{\tau^{1/2} - t^{1/2}}{t^{1/2}}\right) \quad (2.30)$$

Le système est lent :

A l'inverse de la situation précédente, un système sera considéré comme lent lorsque le transfert de charge est lent par rapport au transport des espèces.

Ici, la loi de Nernst ne peut être utilisée. On utilise la relation courant/potentiel (2.12) modifiée du fait que la concentration de l'espèce Red n'intervient pas (réaction de réduction seule).

On a alors :

$$i = nFk^{\circ}A \left[-C_{Ox}(0,t) \exp\left(-\frac{\alpha nF}{RT}(E - E^{\circ})\right) \right] \quad (2.31)$$

de même que précédemment, on remplace $C_{Ox}(0,t)$ par son expression (2.28). On obtient :

$$E(t) = E^{\circ} + \left(\frac{RT}{\alpha nF}\right) \ln\left(\frac{2k^{\circ}}{(\pi D_{Ox})^{1/2}}\right) + \left(\frac{RT}{\alpha nF}\right) \ln(\tau^{1/2} - t^{1/2}) \quad (2.32)$$

La figure 2.3 représente la forme théorique des chronopotentiogrammes dans les deux cas présentés ci-dessus.

La forme de ces deux courbes est relativement similaire. Cependant, on voit que pour le système lent on assiste à un décalage de la courbe vers les potentiels plus négatifs. Enfin, la

divergence du potentiel lorsque $t = \tau$ correspond au fait que nous n'avons pas introduit dans nos calculs un autre couple rédox permettant de consommer les charges injectées par l'imposition du courant i .

Cette technique électrochimique semble relativement simple à interpréter dans le cas de la diffusion semi-infinie. Toutefois, elle présente un certain nombre de contraintes expérimentales. Ainsi, la variation continue du potentiel durant l'expérience entraîne une variation du courant de charge de la double couche (cf. eq. 2.14). De ce fait, le courant i total imposé ne reste pas constant au cours du temps. Par ailleurs, la chute ohmique liée à la résistance de la solution peut également fausser la lecture du potentiel.

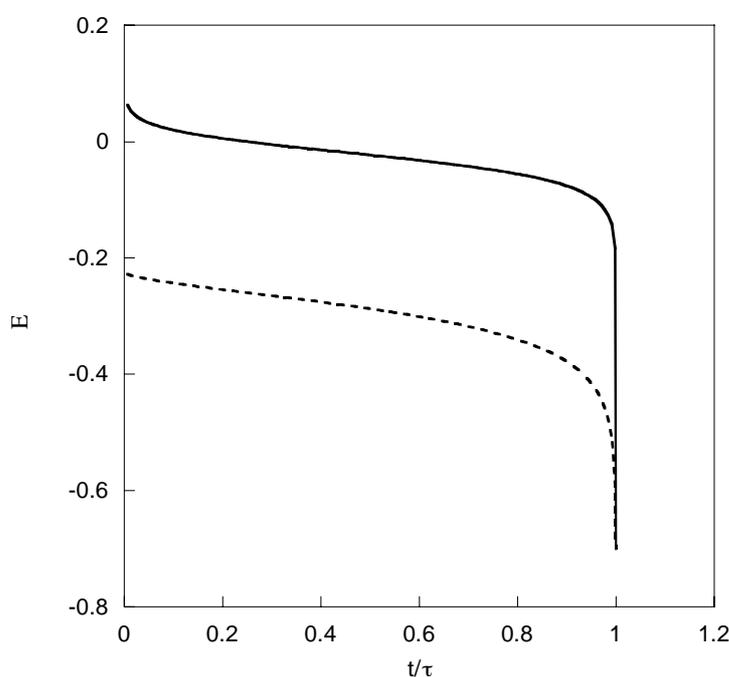


Figure 2.3 : Chronopotentiogrammes théoriques relatifs à :
 (—) un système rapide : $k^\circ = 1 \text{ cm.s}^{-1}$
 (---) un système lent : $k^\circ = 10^{-5} \text{ cm.s}^{-1}$
 Paramètres : $D_{\text{Ox}} = D_{\text{Red}} = 10^{-5} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$; $C_{\text{Ox}}^* = 10^{-3} \text{ M}$; $C_{\text{Red}}^* = 0 \text{ M}$;
 $\alpha = 0,5$; $i = 7 \text{ }\mu\text{A}$; $A = 0,1 \text{ cm}^2$

Méthode potentiostatique :

Dans le cas de la chronoampérométrie ou méthode potentiostatique, on impose à un système électrochimique un saut de potentiel durant un temps t , et on enregistre le courant i traversant la cellule.

Afin d'interpréter la réponse obtenue, on utilise la relation (2.12) reliant le courant au potentiel, et les équations de transport de matière (cf. § A.1.3). Toutefois, ces calculs sont dans la plupart des cas délicats et nécessitent des résolutions numériques ou des

approximations. Cependant, il est possible de se placer dans des conditions expérimentales permettant la simplification du problème.

Une situation classique est d'imposer un échelon de potentiel de forte amplitude à une électrode plongée dans une solution contenant une seule espèce Ox. Dans ce cas, la concentration de l'espèce électroactive est proche de zéro au voisinage de l'électrode. Le courant est alors contrôlé uniquement par les processus de transport.

On résout l'équation de diffusion (eq. 2.20) avec comme conditions limites :

$$\text{Pour } t = 0; x \geq 0 \text{ et pour } t > 0; x \rightarrow \infty : C_{Ox} = C_{Ox}^*; C_{Red} = 0 \quad (2.33)$$

$$\text{Et pour } t > 0 : C_{Ox}(0,t) = 0 \quad (2.34)$$

En appliquant la transformation de Laplace et en utilisant les conditions limites, il est possible d'exprimer le profil de concentration de l'espèce Ox à l'électrode en fonction du temps [2]. L'équation (2.24) nous permet alors de déterminer la relation entre le courant $i(t)$ et le temps.

$$i(t) = \frac{nFAD_{Ox}^{1/2}C_{Ox}^*}{\sqrt{\pi t}} \quad (2.35)$$

Cette relation porte le nom d'équation de Cottrel. Dans ce type d'expérience, si l'expression (2.35) est valable, il est possible d'exprimer le courant de façon indépendante du potentiel imposé. Cette technique est ainsi très utilisée en électrochimie puisqu'elle permet de déterminer de façon relativement simple certains paramètres du système étudié.

A.2.3 La voltampérométrie cyclique :

La voltampérométrie à balayage en tension ou voltammétrie est une technique d'étude du comportement dynamique d'un système électrochimique [1]. L'objectif est d'étudier la réponse en courant d'un système soumis à l'application d'un potentiel variable responsable de la production de processus électrochimiques. La forme de la courbe courant-potentiel (voltampérogramme) obtenue nous fournit des informations sur les réactions mises en jeu durant le balayage en potentiel. Il s'agit dans le cas de la voltampérométrie cyclique d'imposer une variation en fonction du temps de la tension d'électrode $E(t)$ suivant le système (cf. fig. 2.4) :

$$\begin{cases} E(t) = E_i + v_b t & (0 < t \leq \lambda) \\ E(t) = E_i + 2v_b \lambda - v_b t & (\lambda < t \leq 2\lambda) \end{cases} \quad (2.36)$$

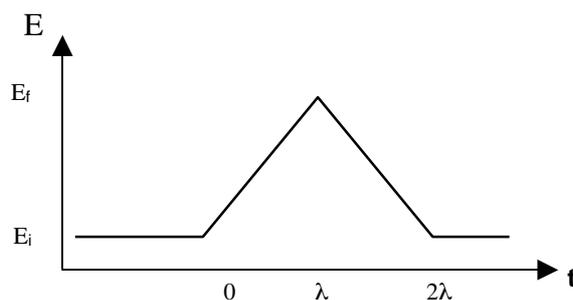


Figure 2.4 : Rampes de potentiel en voltampérométrie à balayage triangulaire en tension

La modélisation des voltampérogrammes n'est pas évidente. En effet, elle met en jeu un nombre important de paramètres tels que la vitesse de balayage en tension (v_b), le potentiel d'inversion du sens de balayage sans compter ceux de la réaction électrochimique elle-même. L'étude théorique de ce type de courbe nécessite la résolution des équations de diffusion par des méthodes intégrales utilisant des transformées de Laplace et des produits de convolution. Cette résolution n'est pas le propos de cette thèse et ne sera donc pas développée ici.

Toutefois, la forme générale des voltampérogrammes peut être discutée afin d'en extraire les processus électrochimiques mis en jeu durant le balayage en potentiel. En effet, lors du balayage allé ($E_i < E(t) < E_f$), des réactions électrochimiques vont se produire. Elles vont développer des courants faradiques qui seront symbolisés par l'apparition de pics en courant sur le voltampérogramme (cf. fig. 2.5). On va ainsi former une certaine quantité de produit au voisinage de l'électrode. Lors du balayage retour ($E_f < E(t) < E_i$), il va y avoir inversion du sens des réactions électrochimiques. Ainsi, il est possible reformer le réactif initial si celui-ci n'a pas subi de réactions chimiques irréversibles couplées au processus électrochimique. Cela va s'exprimer par l'apparition ou non de pics durant l'inversion du sens de balayage. On peut ainsi identifier les processus mis en jeu. Par ailleurs, le contrôle de la vitesse de balayage en potentiel nous permet de caractériser la cinétique du système. En effet, si le système est lent, aucun pic n'apparaîtra pour des balayages plus rapides que sa cinétique. Par contre, dans un système rapide composé d'étapes successives, celles-ci pourront être séparées par un balayage plus rapide que leur cinétique.

La figure 2.5 représente les aspects des voltampérogrammes obtenus pour différents systèmes. Le sens de balayage en potentiel est représenté par des flèches sur les graphiques.

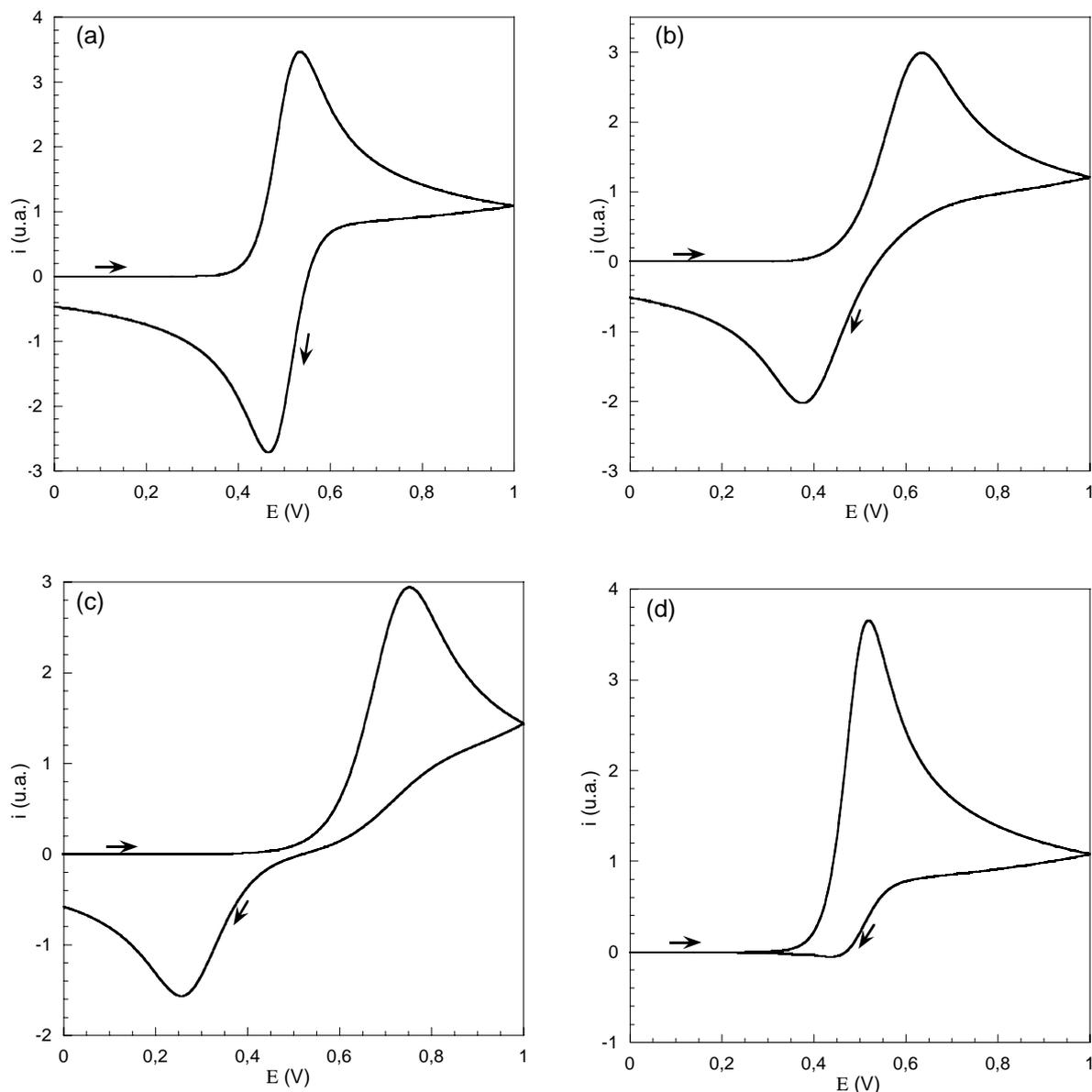


Figure 2.5 : Différents aspects des voltampérogrammes cycliques* selon la rapidité du système.
 (a) Cas d'un système "rapide", (b) Cas d'un système "quasi-rapide", (c) cas d'un système "lent",
 (d) Cas d'une réaction chimique rapide couplée à la réaction électrochimique.
 (les flèches sur les graphiques indiquent le sens du balayage en potentiel)

De l'observation des courbes de la figure 2.5, il est possible de constater que pour un système "rapide" l'écart entre le pic anodique et le pic cathodique est moins important que dans les cas des systèmes plus lents. Dans le cas du système où le produit de la réaction de transfert de charge subit une transformation rapide par réaction chimique, on voit que lors du balayage retour, aucun pic cathodique n'apparaît. En effet, l'espèce produite durant le

* simulations réalisées à l'aide du logiciel ESP v. 2.4 : http://lem.ch.unito.it/chemistry/esp_manual.html

balayage aller ne peut pas subir la réaction inverse puisqu'elle a déjà été transformée par la réaction chimique.

La voltampérométrie cyclique est donc une technique électrochimique relativement simple à mettre en œuvre. Elle apporte des informations sur les processus réactionnels en électrochimie. Dans le cadre de notre étude, nous avons utilisé cette technique de façon qualitative afin de mettre en évidence certains paramètres expérimentaux.

Nous avons introduit ici un certain nombre de notions générales qui seront utiles à la compréhension des processus électrochimiques mis en jeu lors des phénomènes de formation d'électrodépôts métalliques. Néanmoins, nous allons au cours de ce travail nous intéresser à la formation de films métalliques le long de l'interface air/liquide. La croissance de ces dépôts nécessite la discrimination des mécanismes de transport et d'agrégation ayant lieu à la surface de la solution par rapport à ceux se produisant au sein de celle-ci. Dans ce contexte, l'élaboration de monocouches organisées (films de Langmuir) à la surface d'une solution est connue pour avoir joué un rôle important sur la compréhension des phénomènes chimiques aux interfaces [6]. En effet, ce procédé est bien maîtrisé et permet un contrôle précis des caractéristiques structurales de la couche. Le film monomoléculaire pouvant avoir une affinité particulière pour les espèces en solution, il semble possible par ce moyen de conférer des propriétés différentes entre l'interface et la solution.

Nous allons, dans la section suivante, présenter rapidement les différents aspects de l'élaboration d'un film de Langmuir. Puis, nous indiquerons le complexe métallique et le tensioactif avec lesquels nous avons travaillé. Enfin, nous montrerons l'existence d'une interaction entre le film de Langmuir et le complexe choisi qui doit favoriser la formation d'électrodépôts le long de l'interface.

B. LE FILM DE LANGMUIR :

Depuis la constatation faite au cours de la seconde moitié du 18^{ème} siècle par B. Franklin qu'une faible quantité d'huile s'étalait instantanément sur une très grande surface d'eau, les monocouches à l'interface gaz/liquide ont fait l'objet d'un très grand nombre d'études

expérimentales et théoriques [7,8]. C'est à partir de 1917 que les travaux d'Irving Langmuir ont posé les bases des connaissances scientifiques sur les films monomoléculaires et plus généralement sur la chimie de surface. Il obtint d'ailleurs le Prix Nobel de Chimie en 1932 pour ses recherches [9]. Les cuves qui permettent d'obtenir ce type de films ainsi que les films eux-mêmes portent son nom.

B.1 Présentation générale :

Les films de Langmuir sont des couches monomoléculaires organisées, formées le long de l'interface air/liquide. Le liquide étant généralement une solution aqueuse.

Afin d'obtenir ces films moléculaires à la surface d'une solution aqueuse, on utilise principalement des molécules organiques présentant un caractère amphiphile. Elles comportent deux parties d'affinités contraires avec l'eau. La première est une partie hydrophobe ou apolaire, généralement une chaîne hydrocarbonée. La seconde est une partie hydrophile ou polaire, par exemple une fonction acide carboxylique ou ammonium.

Ces molécules déposées à la surface d'une solution aqueuse vont alors s'orienter spontanément à l'interface gaz/solution. La balance des interactions hydrophile/hydrophobe va permettre de créer une seule couche moléculaire à la surface du liquide.

L'obtention d'un film de Langmuir s'effectue en deux étapes successives : l'épandage et la compression.

On utilise pour cela une cuve de Langmuir munie de barrières mobiles et d'un capteur de pression superficielle [10]. En effet, la présence d'une monocouche moléculaire à la surface d'une solution aqueuse de tension superficielle γ_0 abaisse celle-ci à une valeur γ . La pression de surface π est alors définie par :

$$\pi = \gamma_0 - \gamma \quad (2.37)$$

1^{ère} étape : l'épandage :

Pour effectuer l'épandage qui est l'étape de dépôt des molécules le long de l'interface air/liquide, on utilise une solution diluée (de concentration connue) du composé à étudier. Le solvant de dilution est choisi afin qu'il ne soit pas miscible à la sous-phase, qu'il s'étale de façon homogène sur l'eau, et qu'il soit relativement volatil [10]. On épand à la surface du bain

cette solution. Le solvant s'évapore laissant les molécules plus ou moins dispersées le long de l'interface (cf. fig. 2.6).

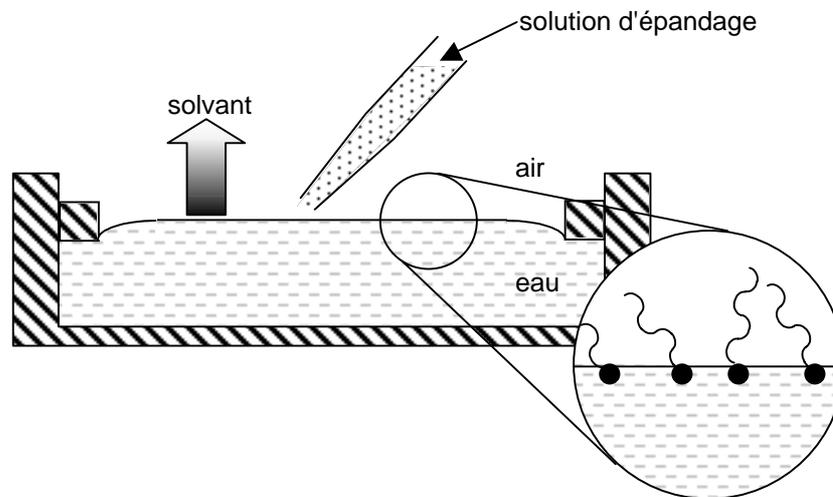


Figure 2.6 : Représentation schématique de l'étape d'épandage lors de la formation d'un film de Langmuir

2^{ème} étape : la compression

Il est possible de passer d'un état peu dense et faiblement organisé de la monocouche moléculaire, vers un état plus dense à l'aide de la compression. Cette étape s'effectue par déplacement des barrières mobiles le long de la surface de la solution (cf. fig. 2.7). Celles-ci vont alors réduire l'aire moyenne allouée pour chaque molécule augmentant ainsi la densité moléculaire du film de Langmuir.

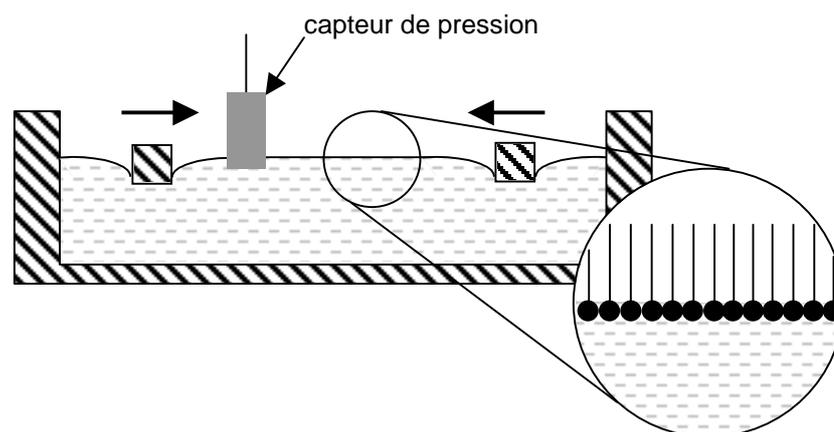


Figure 2.7 : Représentation schématique de l'étape de compression lors de la formation d'un film de Langmuir

Deux modes de compressions sont généralement utilisés :

- Le mode continu : les barrières avancent avec une vitesse constante, on enregistre alors l'évolution de la pression de surface. Ce mode permet d'étudier des monocouches différentes sous des conditions de compression identiques.
- Le mode pas-à-pas : le film est comprimé jusqu'à ce que la pression atteigne une valeur π_0 préalablement fixée ; en principe cette méthode permet d'être à chaque pas très proche de l'équilibre thermodynamique.

Durant la compression et pour une température fixée, le tracé de la mesure de l'évolution de la pression de surface π en fonction de l'aire moyenne laissée à chaque molécule donne lieu à une courbe (appelée isotherme) qui apporte d'importantes informations. Les isothermes permettent de décrire l'état dans lequel se trouve la monocouche à une aire moléculaire donnée. Ils dépendent du type de molécule étudiée mais également de la nature de la sous-phase (pH, concentration éventuelle en un soluté...) [11]. Leur étude permet d'obtenir les premiers renseignements thermodynamiques concernant le film à l'interface air/solution. Ils ont donc fait l'objet d'un nombre important de modélisations [12-17].

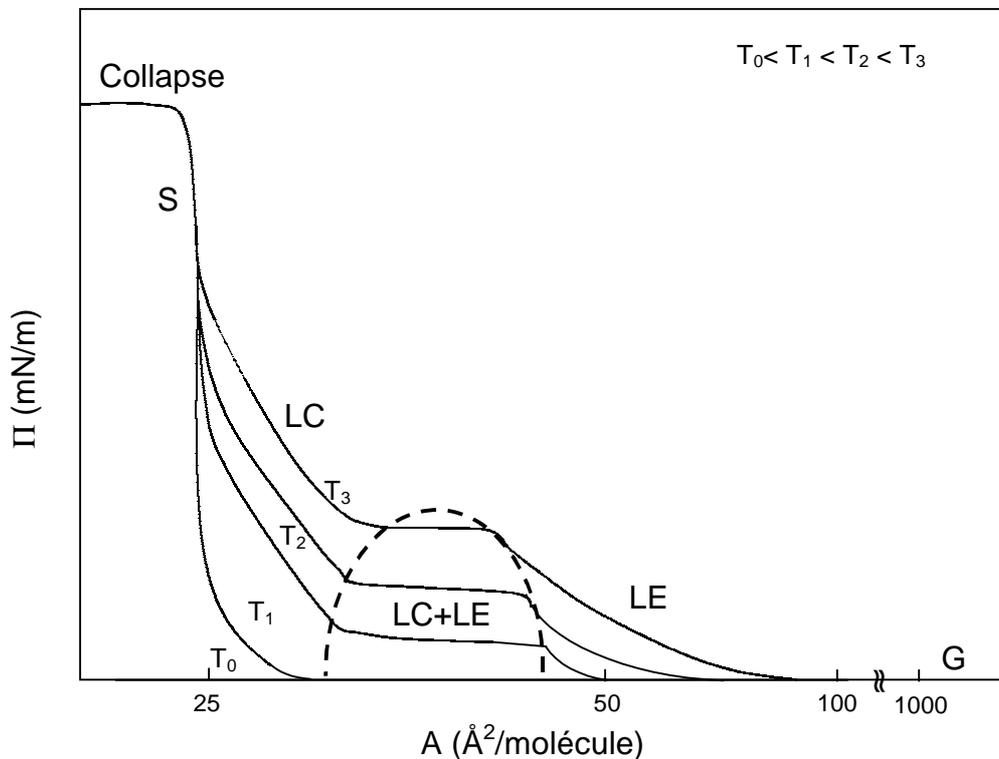


Figure 2.8 : Représentation schématique des isothermes de compression d'un acide gras à différentes températures sur l'eau (les aires moléculaires ne sont données qu'à titre indicatif)

Nous avons choisi pour illustrer l'étude de ce type de diagramme, de représenter schématiquement sur la figure 2.8 les caractéristiques générales des isothermes de compression d'un acide gras pour différentes températures. Comme on peut le voir ces isothermes présentent différentes zones qui dépendent de la température [18].

Pour les très grandes aires moléculaires (cf. zone G), les molécules sont dans un état très peu dense. On considère généralement qu'elles développent peu d'interactions entre elles. Cette phase est appelée la phase gaz (G) par analogie aux systèmes tridimensionnels [19].

Lorsque l'aire moléculaire diminue, on observe une augmentation appréciable de la pression surfacique (cf. zone LE). La monocouche passe alors dans une phase dite liquide expansé (LE). Les molécules sont alors dans un état intermédiaire entre la phase gaz et une phase plus condensée [18]. On considère généralement qu'après l'épandage on se trouve dans une zone de coexistence des phases LE et G.

Si on continue à comprimer le film moléculaire à l'interface air/eau, apparaît alors un plateau correspondant à une transition dépendante de la température (cf. zone LC+LE). Cette zone est le domaine de coexistence de la phase liquide expansé et de la phase liquide condensé (LC). Après cette transition, la phase LC (cf. zone LC) est caractérisée par une moins grande compressibilité que la phase LE. En effet, les chaînes hydrophobes des molécules organiques ont généralement un ordre orientationnel à courte distance mais leurs têtes polaires ne sont pas orientées [10].

Si on avance encore les barrières afin de diminuer d'avantage l'aire moléculaire, on assiste à une rupture de pente (cf. zone S). Celle-ci est liée à un nouveau changement de phase. C'est le passage de la phase LC à la phase dite solide (S). Celle-ci est caractérisée par un agencement compact des molécules le long de l'interface.

Enfin, toute compression supplémentaire des molécules implique alors une déstabilisation de la pression superficielle (cf. zone Collapse). Ce phénomène est couramment appelé "collapse". Il correspond à l'expulsion de molécules hors de la monocouche, et donc à la perte du caractère purement bidimensionnel (formation de multicouches, d'agrégats, dissolution dans la sous-phase,...).

B.2 Le choix du système étudié :

Comme nous l'avons indiqué au début de cette section, nous souhaitons pouvoir discriminer les processus localisés à l'interface air/liquide de ceux situés dans le reste de la solution. Pour cela, nous avons choisi d'élaborer des films de Langmuir afin de conférer à l'interface des propriétés particulières. Notre objectif principal est de réussir à créer un excès de concentration locale en ions métalliques au niveau de la surface de la solution pour favoriser la formation des dépôts long de celle-ci. Il faut donc qu'il existe une interaction attractive entre les ions en solution et la monocouche organique.

Afin de définir notre système d'étude, nous commencerons par déterminer le type d'interaction que nous souhaitons développer entre la monocouche et les ions en solution. Ce choix nous aidera ensuite à déterminer le tensioactif et le sel métallique.

B.2.1 Le choix du type d'interaction :

Depuis de nombreuses années, un certain nombre d'équipes ont cherché à développer des interactions entre les ions dissous en sous-phase et le film monomoléculaire pour les trois principaux objectifs suivants :

1. Afin de changer les propriétés de la monocouche et pour favoriser son transfert sur un substrat solide (films de Langmuir-Blogett) [19-22], ou pour introduire dans la monocouche des ions ayant des propriétés particulières (optiques, magnétiques ou électriques) [23-27].
2. Pour utiliser les films de Langmuir comme des membranes biomimétiques, ou pour induire des phénomènes de biominéralisation ou de cristallisation (formation de cristaux métalliques ou semi-conducteurs) sous la couche organique [28-38].
3. Afin d'élaborer des monocouches sensibles à certains ions (capteurs chimiques) [39-40].

Dans ce contexte, les ions métalliques ont fait l'objet d'un nombre important d'études [21]. En effet, ils sont susceptibles de développer des interactions chimiques [41] (complexation) ou électrostatiques [24] avec le film monomoléculaire.

Les interactions électrostatiques semblent relativement simples à mettre en place avec l'utilisation de monocouches chargées, et évitent de créer d'autres espèces réactives à l'interface. Dans ce cas, il est possible d'épandre des molécules amphiphiles dont le groupe hydrophile peut s'ioniser au contact de la sous-phase aqueuse comme les acides carboxyliques à longue chaîne ($C_nH_{2n+1}-COOH$) ou les amines à longue chaîne ($C_nH_{2n+1}-NH_2$). On peut également utiliser des sels de tensioactifs ayant par exemple des têtes pyridinium, ammonium, ou sulfonium qui vont se dissocier. La couche monomoléculaire est alors comparable à une surface chargée, et un champ électrique macroscopique se développe en sous-phase. Ce champ va agir sur les ions de charges opposées au film de Langmuir. Ils seront attirés par la surface, entraînant une augmentation de leur concentration locale au voisinage de l'interface air/solution. Ainsi, Bloch et al. [25] ont mesuré in-situ par diffraction des rayons X à l'interface air/liquide l'adsorption d'ions manganèses sous une monocouche d'acide stéarique. Ils ont mis en évidence qu'un certain nombre d'ions métalliques étaient attirés vers la surface de la solution par le film moléculaire chargé.

Zhao et al. [43] et Kotov et al. [44] ont montré, dans le cas de la formation de films d'argent sous une monocouche de tensio-actif, qu'il n'est possible de former des dépôts le long de l'interface que si la monocouche présente une charge de signe opposée à celle du complexe métallique en sous-phase. On peut alors penser qu'il est nécessaire de développer une interaction électrostatique entre la monocouche et les ions en solution pour l'obtention de dépôts à l'interface air/liquide. Cela aurait pour effet d'accroître la concentration en sel métallique près de la surface de la solution, favorisant la croissance des agrégats métalliques. Ainsi, il faut que le tensioactif et les ions métalliques que nous choisirons portent des charges de signes opposés.

B.2.2 Choix du tensioactif et du sel métallique :

Un certain nombre d'études, mettant en jeu des interactions électrostatiques entre la monocouche et les ions métalliques présents en sous-phase, ont été réalisées en utilisant des molécules amphiphiles chargées négativement [39]. Toutefois, l'utilisation de ce type de molécules organiques impose un contrôle précis des conditions de pH durant l'expérience, le proton pouvant neutraliser la monocouche (si le pH est acide). Cependant, elles ont servi à l'élaboration des films monomoléculaires dans l'ensemble des études d'électrodépôts à l'interface air/solution. D'ailleurs, Kotov et al. [44] ont montré que la taille des dépôts formés

à la surface de la solution était très dépendante du pH. Dans ces études, les métaux électrodéposés ont été l'argent, le cuivre et le zinc qui peuvent se présenter sous la forme de cations en solution. Or, ces métaux sont peu nobles et les réactions de réduction de ces cations métalliques dépendent également du pH de la solution électrolytique. En effet, ceux-ci peuvent facilement former des hydroxydes ou des oxydes. Enfin, les dépôts obtenus sont relativement sensibles à la corrosion. Nous avons donc pensé qu'il fallait choisir un système tensioactif-ion métallique différent, ne présentant pas ce type de contraintes.

Dans un tout autre contexte, Clemente-Leon et al. [42] ont utilisé une méthode "semi-amphiphile" basée sur les interactions électrostatiques entre une monocouche chargée positivement et des anions polyoxometalates en solution. Ils ont mis en évidence qu'il était possible de transférer les ions adsorbés le long de l'interface chargée sur un support solide. Il leur a été ainsi possible de former des films multicouches contenant des ions inorganiques ayant des propriétés magnétiques intéressantes [27]. Pour cela, ils ont utilisé le dimethyldioctadecylammonium (DODA) (cf. fig. 2.9) comme tensioactif cationique, et des anions inorganiques en sous-phase. L'utilisation de ce tensioactif pour l'élaboration de monocouches à l'interface air/solution aqueuse est avantageuse car il est très peu soluble dans l'eau. Il permet la formation de films de Langmuir très stables dans le temps [45]. De plus, il est insensible aux conditions de pH acide puisque sa tête polaire chargée positivement est composée d'un ammonium quaternaire tétraméthylé.



Figure 2.9 : Dimethyldioctadecylammonium (DODA)

Par ailleurs, Elliot et al. [46 ; 47] ont constaté qu'il était possible à l'aide de ce tensioactif de transférer des complexes chlorés du platine, du palladium et de l'or sur des supports solides et ensuite de former des particules métalliques par voie chimique [46 ; 47] ou photochimique [47]. De la même façon, Fujihira et al [48] ont utilisé des monocouches de DODA afin de transférer des ions PtCl_6^{2-} sur la surface d'une électrode de graphite, pour ensuite les réduire par voie électrochimique afin d'élaborer des agrégats.

Ces études ont montré que ce tensioactif peut être utilisé avec des complexes métalliques anioniques afin de favoriser l'attraction de ces ions vers l'interface air/solution. Nous avons donc choisi d'utiliser le DODA pour former des films de Langmuir à la surface des solutions électrolytiques.

L'utilisation du platine, du palladium et de l'or pour la formation de matériaux structurés présente un nombre important d'applications potentielles dans les domaines de la catalyse, de l'optique et de la microélectronique. De plus, comme ce sont des métaux relativement nobles, ils sont peu sensibles au phénomène de corrosion, et sont donc extrêmement stables dans le temps.

Ainsi, nous avons décidé de déposer de l'or le long de l'interface air/liquide à partir de l'acide tetrachloroaurique (HAuCl_4). Compte tenu de la dissociation totale de cet acide en solution aqueuse observée expérimentalement et du potentiel rédox élevé du couple $\text{AuCl}_4^-/\text{Au}$, l'utilisation de ce sel métallique permet la croissance de dépôts sans générateur extérieur, par cémentation sur un nombre important d'autres métaux (zinc, cuivre, fer, argent...). De plus, il permet d'éviter la limitation des processus de cristallisation par un trop grand dégagement gazeux lié à la réduction du proton. Enfin, en raison de ses nombreuses applications, l'or a fait l'objet d'un nombre d'études important en électrocristallisation.

Ainsi, nous avons choisi un système tensioactif-complexe métallique dans le but de créer un excès de concentration locale en ions AuCl_4^- à l'interface air/liquide, et donc de favoriser la croissance d'un dépôt d'or le long de celle-ci. Nous nous attacherons dans la suite de cette section, à montrer qu'une interaction électrostatique a bien lieu entre les ions tétrachloroaurates et le film de DODA.

B.3 Interactions entre la monocouche et les ions AuCl_4^- en solution :

Nous allons dans cette partie, étudier l'effet de la présence des ions AuCl_4^- en sous-phase sur la monocouche de DODA. Si une interaction a lieu entre le film de Langmuir et le complexe métallique, celle-ci doit probablement influencer sur la façon dont s'organisent les molécules amphiphiles présentes à la surface de la solution.

B.3.1 Isothermes de compression

La figure 2.10 présente les isothermes de compression du DODA enregistrés sur eau bidistillée de résistivité égale à $18.2 \text{ M}\Omega$ et pour une concentration de 10^{-6} M en HAuCl_4 en

sous-phase. Ces isothermes ont été obtenus par compression continue à une vitesse de $2 \text{ \AA}^2/\text{molécule}/\text{minute}$, et à une température de 20°C .

Tout d'abord, on peut constater que l'isotherme du DODA sur l'eau pure à 20°C ne présente pas de plateau caractéristique de la transition entre la phase liquide expansé et la phase liquide condensé. Le collapse a lieu pour des pressions supérieures à 45 mN/m . Ainsi, seules deux zones sont visibles sur l'isotherme à cette température comme cela a été observé par Taylor et al. [49]. La première, correspondant à la coexistence de la phase gaz et de la phase liquide expansé (zone G/LE), se situe à des aires moléculaires supérieures à $140 \text{ \AA}^2/\text{molécule}$. La seconde, correspondant à la présence d'une phase liquide, correspond à des aires comprises entre 140 et $50 \text{ \AA}^2/\text{molécule}$. En raison de l'absence de l'apparition d'un plateau dans l'isotherme, il est impossible de discerner la phase LE de la phase LC. Ce phénomène, comme l'ont décrit Marra [50] et Elliot et al. [46], est lié aux fortes répulsions électrostatiques existantes entre les parties ammoniums quaternaires du tensioactif (cf. fig. 2.9) en contact avec la solution. En effet, les molécules de DODA sont totalement dissociées et la concentration en contre-ions Br^- dans la solution est négligeable immédiatement après l'épandage [51]. Ainsi, les répulsions entre les têtes polaires ne permettent pas au film de passer de façon nette à une phase plus condensée. Il semble alors, comme l'ont indiqué Souza et al. [52] qu'il y ait coexistence des phases LE et LC tout au long de l'isotherme dès que la pression devient non nulle.

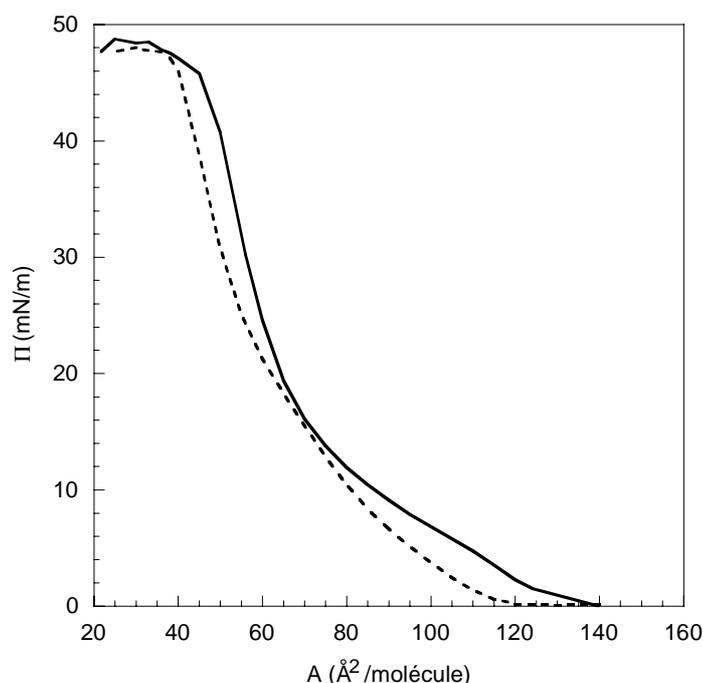


Figure 2.10 : Isothermes de compression du DODA en fonction de la nature de la sous-phase : (—) eau bidistillée ; (---) $\text{HAuCl}_4 10^{-6} \text{ M}$ paramètres : $T = 20 \pm 1^\circ\text{C}$; $v = 2 \text{ \AA}^2/\text{molécule}/\text{minute}$

Nous pouvons observer que la présence des anions tétrachloroaurates induit un déplacement de l'isotherme vers des aires par molécule plus petites dès 10^{-6} M (décalage d'environ $10 \text{ \AA}^2/\text{molécule}$ pour le passage zone G/LE à la phase liquide). Un tel phénomène a déjà été observé par Clemente-Leon et al. [42] et par Kozarac et al. [53] et a été associé à une interaction électrostatique entre les ions en solution et la monocouche. Ainsi, on peut penser que des anions tétrachloroaurates s'adsorbent le long du film de DODA. Ils vont ainsi partiellement écranter les charges des têtes polaires du tensioactif, et favoriser un arrangement plus compact de la monocouche. Dans ces conditions, il semble que le collapse ait lieu après le passage par une phase liquide condensé. En effet, si l'on mesure l'aire par molécule de DODA correspondant à une pression de 47 mN/m (avant collapse), celle-ci est de l'ordre de $40 \text{ \AA}^2/\text{molécule}$. Cette valeur est proche de celle de la section d'un ammonium quaternaire ayant deux chaînes aliphatiques (en considérant une orientation verticale des chaînes alkyl). Toutefois, la transition LE/LC n'est toujours pas visible en présence des ions AuCl_4^- (cf. fig. 2.10) mais comme l'ont montré Ahuja et al. [51], l'apparition d'une telle transition sur l'isotherme est fortement dépendante de la nature de l'ion présent en sous-phase. Il est possible que le passage LE/LC soit progressif durant la compression comme l'ont mis en évidence Cuvillier et al. [54] dans le cas de polyanions en sous-phase.

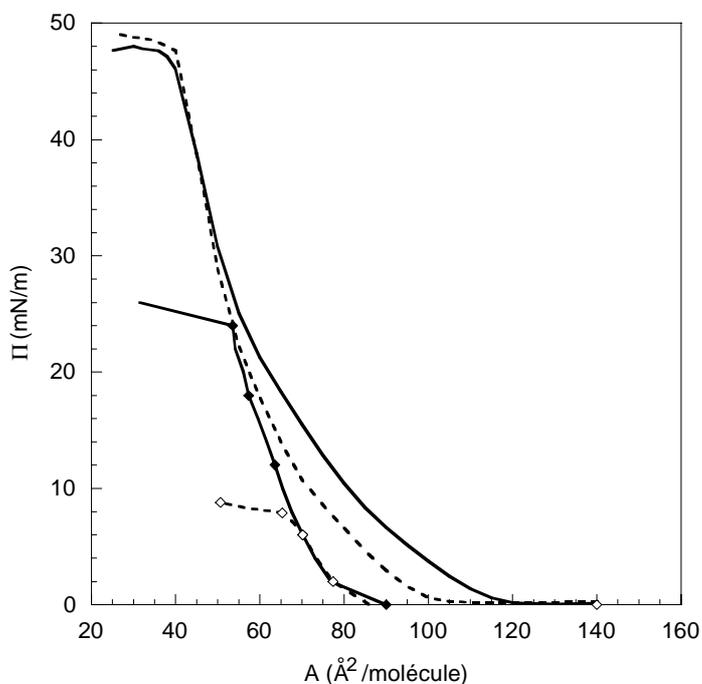


Figure 2.11 : Isothermes de compression du DODA en fonction de la concentration en $\text{H[AuCl}_4]$:
 (—) 10^{-6} M ; (---) 10^{-5} M ; (—●—) 10^{-4} M ; (—◇—) 5.10^{-4} M
 paramètres : $T = 20 \pm 1^\circ\text{C}$; $v = 2 \text{ \AA}^2/\text{molécule}/\text{minute}$

La figure 2.11 nous permet de comparer les isothermes de compression du DODA en fonction de la concentration en HAuCl_4 en sous-phase. On peut supposer que l'augmentation de la concentration en tétrachloroaurate dans la sous-phase influence les transitions de phases de la monocouche. En effet, on observe que pour les concentrations allant jusqu'à 10^{-4} M, l'augmentation notable de la pression superficielle commence à des aires moléculaires de plus en plus petites. Ce phénomène pourrait être dû à une contraction de plus en plus importante du film monomoléculaire à l'interface air/liquide, induisant une transition entre la zone G/LE et la zone LC de plus en plus rapide. Ainsi, pour les concentrations en anions égales ou supérieures à 10^{-4} M, il n'y a plus de décalage de la transition de phase. Cela nous permet d'envisager l'hypothèse qu'à ces concentrations le passage de la zone de coexistence G/LE à la phase LC se fait directement.

Par contre, on assiste alors à une décroissance importante de la pression de collapse comme cela a déjà été observé par Elliot et al. [47] sur le même système, sans qu'aucune explication n'ait été donnée. En effet, il n'est pas évident d'interpréter un processus de collapse dépendant de la concentration en anions par la simple observation des isothermes de compression. Nous ne pouvons pas déterminer si celui-ci est dû à une dissolution en sous-phase de la monocouche ou à la formation de multicouches.

D'autre part, afin de confirmer que ces changements au niveau de l'isotherme de compression étaient bien dus à la charge du tensioactif, nous avons épandu des tensioactifs non chargés et anioniques à la surface d'une solution d'acide tétrachloroaurique.

Ainsi, la figure 2.12a représente les isothermes enregistrés à 25°C de l'alcool béhénique ($\text{C}_{22}\text{H}_{46}\text{O}$; BeOH), un tensioactif non chargé, sur de l'eau à $18,2 \text{ M}\Omega$ et sur une solution aqueuse de HAuCl_4 à 10^{-4}M . Comme on peut l'observer, la présence d'anions AuCl_4^- en sous-phase ne modifie pas l'isotherme obtenu.

La même constatation peut être faite à la vue des isothermes enregistrés dans des conditions similaires après épandage de l'hydrogène dihexadécylphosphate ($\text{C}_{32}\text{O}_3\text{POH}$; DHP), un tensioactif ionisable (cf. fig. 2.12b).

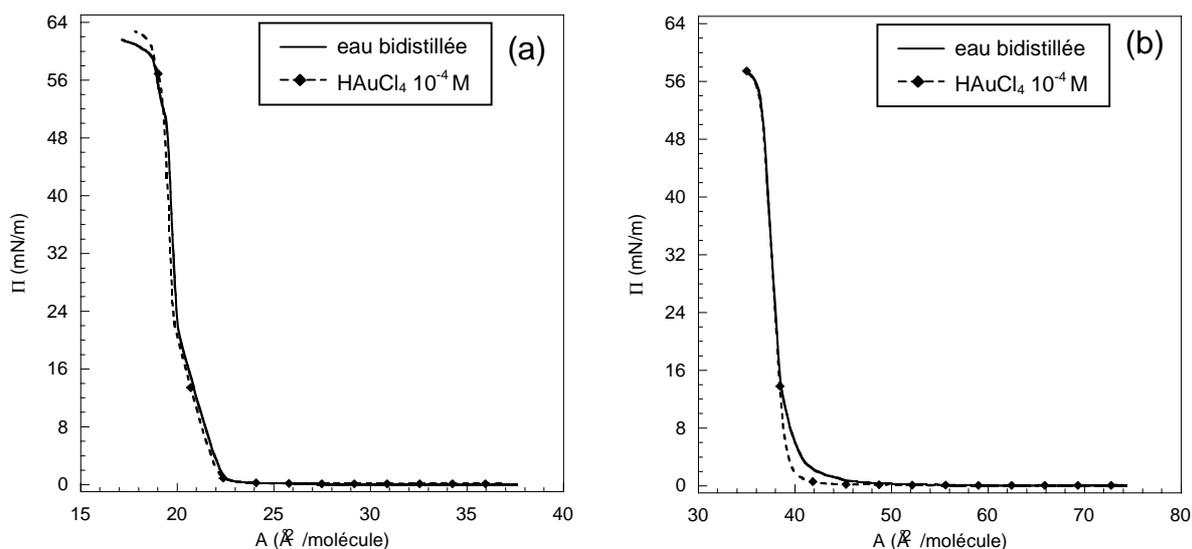


Figure 2.12 : Isothermes de compression sur eau à 18,2 M Ω et sur une solution aqueuse de HAuCl_4 10^{-4} M de : (a) BeOH et (b) DHP
paramètres : $T = 25^\circ\text{C}$; $v = 2\text{\AA}^2/\text{molécule}/\text{minute}$

Ces deux expériences nous indiquent bien que l'interaction entre les ions AuCl_4^- présents dans la solution et le DODA est de nature électrostatique puisqu'elle dépend de la charge du tensioactif. Il faut noter qu'aucun de ces trois tensioactifs (DODA, BeOH, DHP) ne peut réagir chimiquement avec le complexe métallique.

De l'observation de ces isothermes, nous pouvons conclure qu'il existe une interaction électrostatique entre la monocouche de DODA et les anions tétrachloroaurates. Celle-ci favorise les transitions de phases durant la compression, et induit une déstabilisation en pression de la monocouche. Afin de mettre en évidence de façon plus précise l'effet des ions AuCl_4^- sur le film de Langmuir, nous avons observé par microscopie à l'angle de Brewster la morphologie des films de DODA sur eau pure et en présence d'ions AuCl_4^- dans la sous-phase.

B.3.2 Microscopie à l'angle de Brewster

La microscopie à l'angle de Brewster est une technique optique qui permet de connaître in situ la morphologie à l'échelle microscopique d'un film de Langmuir.

Le principe de cette technique est d'envoyer un faisceau de lumière monochromatique polarisée p sur la surface de la solution étudiée, avec un angle d'incidence correspondant à l'extinction de la réflectivité (angle de Brewster θ_B). Cet angle dépend des indices des

différents milieux rencontrés par le faisceau lumineux. Si l'on épand des molécules à l'interface air/eau, l'indice optique au voisinage de celle-ci va changer par rapport à celui de la solution avant l'épandage. L'intensité lumineuse récupérée va alors dépendre de l'épaisseur et de l'état d'organisation du film moléculaire. Ainsi, il est possible d'enregistrer à l'aide d'une caméra une image de la surface de la solution, et d'en déduire l'état de la monocouche à l'interface air/liquide. En effet, une image sombre sera caractéristique d'une phase diluée, et une image claire sera associée à une phase condensée.

Nous avons représenté sur la figure 2.13 le schéma de principe d'un microscope à l'angle de Brewster. Celui que nous avons utilisé pour nos mesures a été conçu et réalisé au laboratoire, la description technique de son fonctionnement est donnée dans la référence [54].

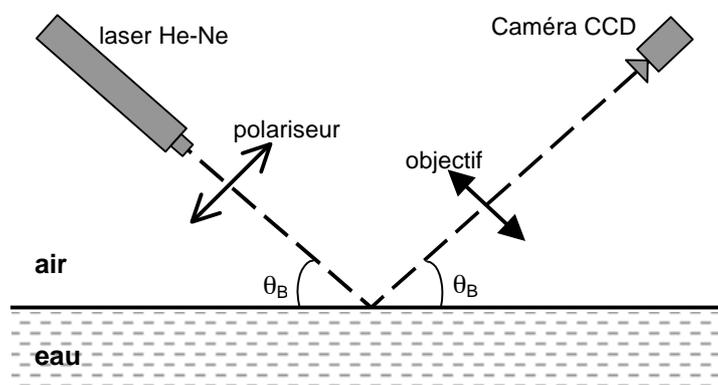


Figure 2.13 : Schéma de principe du microscope à l'angle de Brewster utilisé au laboratoire

La figure 2.14 présente différentes photographies prises en microscopie à l'angle de Brewster durant la compression d'une monocouche de DODA à la surface d'une solution aqueuse de HAuCl_4 10^{-4} M. La première image indique que dès l'épandage du DODA sur la sous-phase il y a coexistence de deux phases.

En effet, on peut voir que la monocouche présente des domaines clairs (phase liquide) sur un fond sombre (phase gaz) (cf. fig. 2.14a). La forme circulaire des domaines liquides indique que la tension de ligne de l'interface entre ceux-ci et les domaines gazeux est importante. Ce phénomène a déjà été observé en présence de polyanions en sous-phase par Cuvillier et al. [54]. Les têtes chargées des molécules de DODA et les contre-ions AuCl_4^- forment des dipôles orientés perpendiculairement à l'interface et peuvent induire le fait que les domaines liquides subissent entre eux des forces dipolaires répulsives à longue portée. Ainsi, lorsqu'il y a coexistence des phases gaz et liquide, les zones denses n'ont pas de raison de fusionner spontanément entre elles, formant de petits domaines.

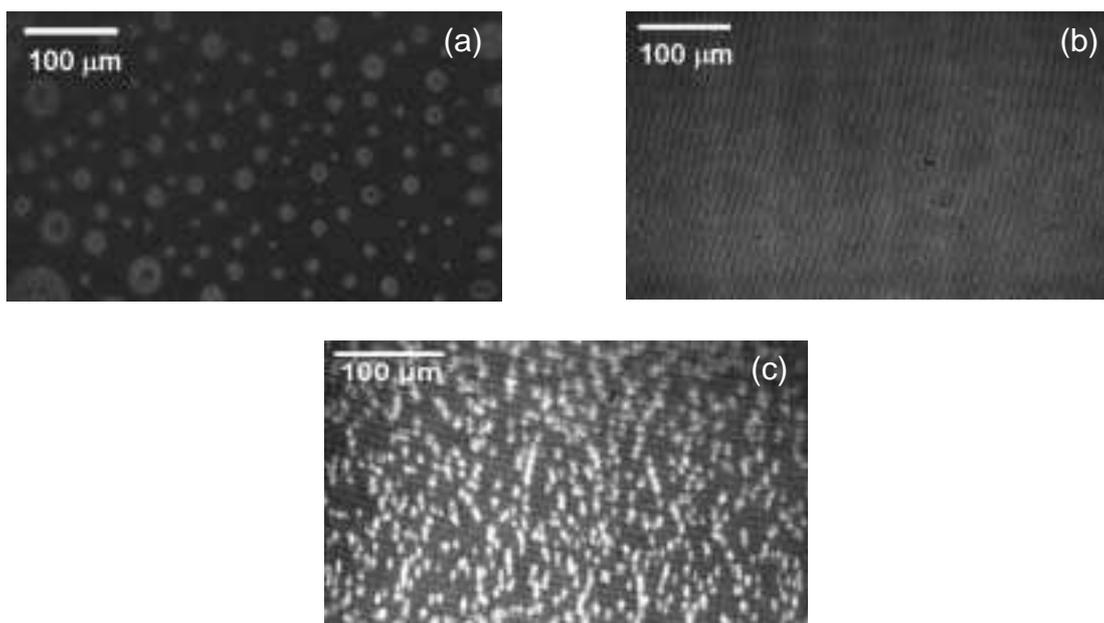


Figure 2.14 : Images obtenues par microscopie à l'angle de Brewster d'un film de DODA épanché sur une solution aqueuse de HAuCl_4 10^{-4}M à différents taux de compression
 (a) $\Pi = 0$ mN/m, $A = 150 \text{ \AA}^2/\text{molécule}$; (b) $\Pi = 16$ mN/m, $A = 60 \text{ \AA}^2/\text{molécule}$;
 (c) collapse, $A = 50 \text{ \AA}^2/\text{molécule}$
 Paramètres : $T = 25^\circ\text{C}$; $v = 2 \text{ \AA}^2/\text{molécule}/\text{minute}$

On peut observer que lorsque l'aire allouée aux molécules de DODA est réduite, ces domaines vont recouvrir l'ensemble de l'interface air/liquide. L'image présente alors une intensité uniforme (cf. fig. 2.14b), caractéristique de la présence d'une seule phase. Ahuja et al. [51] ont montré que la nature de l'ion en sous-phase avait un rôle sur l'obtention de ce type de morphologie. De plus, il n'y a pas d'autre transition de phase observable durant le reste de la compression jusqu'au collapse.

Au moment du collapse, on voit apparaître des points très lumineux sur l'image (cf. fig. 2.14c) qui indiquent que les molécules expulsées hors de l'interface gaz/liquide ont tendance à former des multicouches. Ce processus pourrait expliquer l'augmentation de l'instabilité en pression de la monocouche avec la concentration en complexe métallique. En effet, le fait que les anions AuCl_4^- soient adsorbés sous les têtes polaires du DODA peut favoriser la formation de bicouches de tensioactif à l'interface air/liquide. Les molécules de DODA entraînent leur contre-ion hors de la solution et s'organisent alors en multicouches. Plus la force ionique de la solution augmente, moins les têtes polaires du tensioactif seront ancrées dans la solution puisque la portée des interactions électrostatiques diminue.

D'autre part, nous avons cherché à démontrer que pour une concentration égale à 10^{-4}M en anions tétrachloroaurates, il y avait bien une transition directe de la zone de coexistence

gaz/liquide à une phase liquide condensé. En effet, un tel phénomène serait le signe que la monocouche peut s'organiser de façon très compacte en présence d' AuCl_4^- . Cela indiquerait que l'interaction électrostatique entre les ions tétrachloroaurates et les têtes polaires du tensioactif est très importante [54].

Nous présentons sur la figure 2.15 deux images de microscopie à l'angle de Brewster d'un film de DODA à $85 \text{ \AA}^2/\text{molécule}$ lorsque la sous-phase est de l'eau bidistillée à $18,2 \text{ M}\Omega$ et lorsqu'elle est une solution aqueuse de HAuCl_4 à 10^{-4} M . On constate que la photographie prise sur l'eau (cf fig. 2.15a) est sombre et présente des petites zones plus claires. La pression superficielle étant de 10 mN/m (absence de domaine gazeux), les points clairs correspondent à des domaines liquide condensé et les zones sombres à des domaines liquide expansé. Cette morphologie, déjà observée par Ahuja et al. [51], fait apparaître comme nous l'avions indiqué durant l'étude des isothermes, qu'il y a coexistence des phases LE et LC tout au long de la compression de la monocouche.

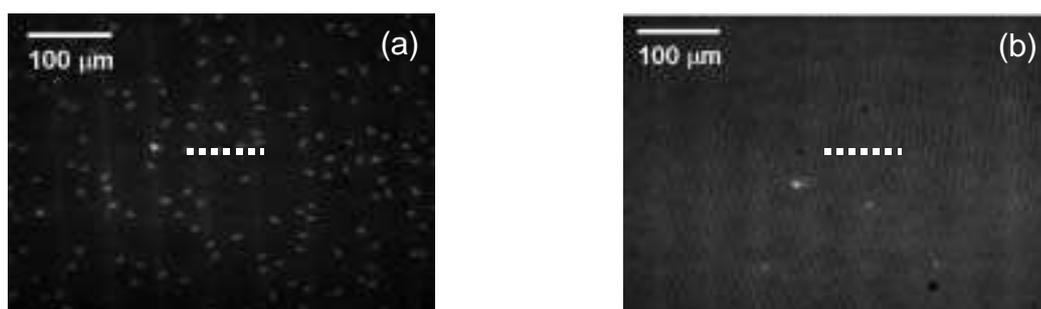


Figure 2.15 : Images par microscopie à l'angle de Brewster d'un film de DODA.
 (a) sur eau bidistillée , $\Pi = 10 \text{ mN/m}$; (b) sur une solution de HAuCl_4 à 10^{-4} M , $\Pi = 1 \text{ mN/m}$
 (les traits en pointillés sur les photos correspondent aux zones dont ont été tirés les profils de la Figure 2.16)
 Paramètres : $A = 85 \text{ \AA}^2/\text{molécule}$, $T = 25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$

Par contre, en présence d'ions AuCl_4^- (cf. fig. 2.15b), l'image de la monocouche présente une intensité uniforme alors que la pression n'est que de 1 mN/m . Ce changement de morphologie indique la présence d'une seule phase dès que la pression superficielle est non nulle. Il semble donc que les ions tétrachloroaurates favorisent une transition de phase rapide. Toutefois, afin de confirmer que celle-ci a lieu vers une phase liquide condensé, nous avons à l'aide d'un logiciel de traitement d'images déterminé les profils en intensité lumineuse des zones en pointillés sur les photos de la figure 2.15. Les images prises par le microscope sont codées en 255 niveaux de gris. Aussi, les zones claires des photographies auront une valeur proche de zéro, et les zones sombres auront une valeur proche de 255. La figure 2.16 indique

la variation de l'intensité lumineuse pour les deux images précédentes en fonction de la position sur la zone analysée.

On remarque que sur l'eau pure, le profil en intensité présente des pics. Ceux-ci correspondent aux zones liquide condensé de l'image, le reste du profil correspond aux zones liquide expansé. On constate que sur la courbe obtenue sur HAuCl_4 10^{-4} M, on a une intensité relativement constante et légèrement inférieure à celle des domaines LC sur l'eau. On peut en conclure que la phase présente dès le début de la montée de la pression superficielle est une phase liquide condensée. Le léger écart entre le profil sur la solution de HAuCl_4 et les minimums de celui sur l'eau peut être attribué à la présence d'une couche d'anions adsorbés sous le film de Langmuir. Ceci laisse envisager que la présence du tensioactif chargé positivement permet la formation d'un excès de concentration locale en anions métalliques.

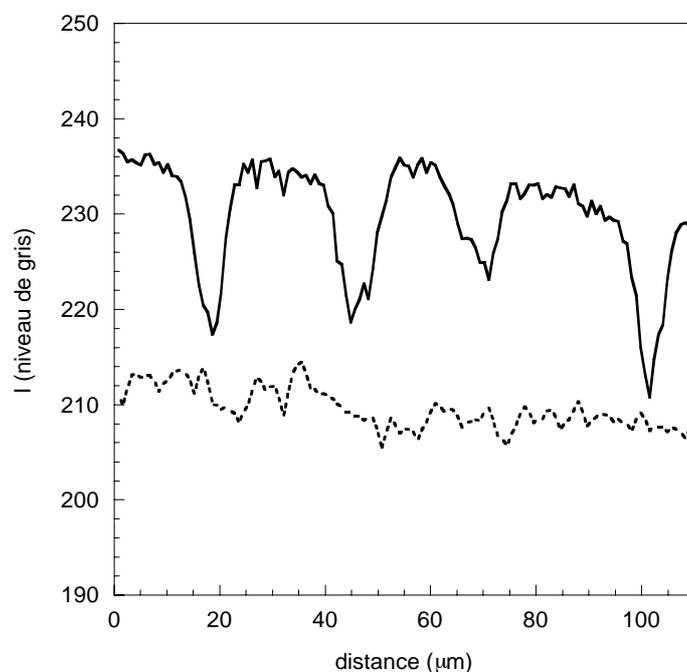


Figure 2.16 : Variation de l'intensité réfléchie sur une zone des images de la figure 2.15 (—) sur l'eau bidistillée (fig. 2.15a) ; (---) sur une solution de HAuCl_4 à 10^{-4} M (fig. 2.15b).

En conclusion, les études par microscopie à l'angle de Brewster du film de DODA en présence d'ions AuCl_4^- ont montré qu'il existe une interaction forte entre les anions et la monocouche chargée. Cette interaction électrostatique modifie les propriétés du film moléculaire par la formation d'une phase liquide condensé dès que la pression superficielle est non nulle. Toutefois, il reste à montrer que l'interaction permet également d'obtenir un excès de concentration locale en anions métalliques. Pour cela, nous allons dans la section suivante étudier l'influence du tensioactif sur la réduction interfaciale des ions AuCl_4^- .

B.4 Influence du tensioactif sur la réduction interfaciale des ions AuCl_4^- :

Nous avons étudié par voltampérométrie à balayage triangulaire en tension l'influence du tensioactif sur la réduction des ions tétrachloroaurates. Le montage électrochimique utilisé est équivalent à celui décrit dans la section A.2.1. Nous avons utilisé comme électrode de travail un fil de platine de 0,2 mm de diamètre scellé dans du verre de façon à ce que seule la section cylindrique du métal soit en contact avec la solution. L'électrode a été polie entre chaque utilisation à l'aide d'une suspension diamantée de 0,25 μm jusqu'à présenter une finition miroir. Elle peut donc être considérée comme un disque plan de 200 μm de diamètre (i.e. $A_{\text{électrode}} = 0,03 \text{ mm}^2$). L'électrode est amenée à l'interface air/liquide à l'aide d'un micromoteur permettant un positionnement à $\pm 0,6 \mu\text{m}$ (voir section C). L'électrode de référence est une électrode au calomel saturée (ECS) et la contre électrode est un fil d'or de 0,5 mm de diamètre plongé directement dans la solution.

B.4.1 Réponse voltammétrique de HAuCl_4

En premier lieu, nous allons analyser la réponse voltampérométrique d'une électrode de platine au contact d'une solution aqueuse de tétrachloroaurate sur laquelle il n'a pas été épandu de DODA (cf. fig. 2.17). Cette courbe a été obtenue par enregistrement de la réponse en courant de l'électrode soumise à un balayage en potentiel (le sens de balayage est indiqué sur la figure par des flèches), après avoir été mise en contact avec l'interface d'une solution de tétrachloroaurate à 10^{-3} M en l'absence d'électrolyte support.

Le voltampérogramme présente un pic cathodique aux alentours de 0.70 V/ECS durant le balayage aller et un pic anodique vers 1.1V/ECS durant le balayage retour. Cela nous indique que les processus de réduction et d'oxydation se produisent tous les deux en une seule étape. Le premier correspond à la réduction des ions AuCl_4^- qui est la forme prédominante dans nos conditions expérimentales [55,56]. Le second correspond à l'oxydation du dépôt d'or formé durant le balayage allé, et donc à la redissolution de celui-ci. Le plateau observé après le premier pic est attribué au fait que le processus de réduction est probablement limité par la diffusion des ions tétrachloroaurate de la solution vers la surface de l'électrode [57;58].

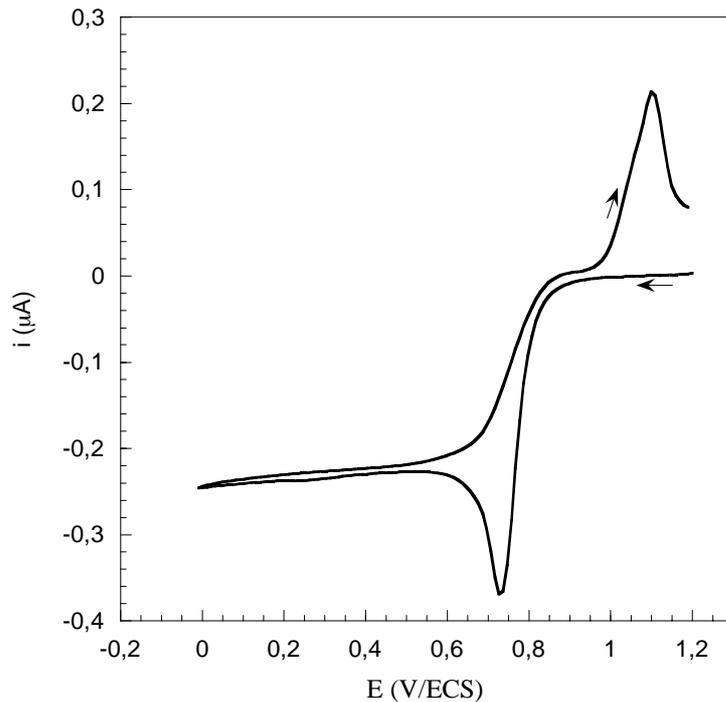


Figure 2.17 : Voltampérométrie d'une solution de H[AuCl₄]⁻
 Paramètres : [H[AuCl₄]⁻] = 10⁻³M, v_b = 0,1 V/s
 Ref. : ECS ; CE : Au ; ET. : Pt ; A_{électrode} = 0,03 mm²

On peut donc considérer que le processus électrochimique de formation d'un dépôt d'or métallique à partir d'une solution de tétrachloroaurate suit le mécanisme suivant :



L'écart important entre les pics nous indique que le processus est relativement lent (voir § A2.2). Il peut y avoir deux explications possibles d'un tel phénomène.

La première est liée à la surtension de cristallisation qu'il est nécessaire de fournir pour permettre le dépôt d'un métal sur un autre. Celle-ci décale le pic de réduction des ions AuCl₄⁻ au balayage aller donnant l'impression que le système est plus lent [5].

La seconde est liée au fait que nous réduisons un anion métallique à la surface de l'électrode. Ainsi, lorsque l'électrode devient polarisée négativement cela implique l'existence de champs électriques dans la couche de diffusion qui vont s'opposer à l'arrivée des anions et donc ralentir le processus de réduction.

B.4.2 Etude en présence de tensioactif :

Nous voulons amener notre électrode de travail en contact avec la surface d'une solution de tétrachloroaurate sur laquelle a été formé un film de tensioactif. Cependant, il ne faut pas que

le caractère hydrophile du verre entourant le disque de platine de l'électrode repousse (par la formation d'un ménisque) les molécules amphiphiles présentes à l'interface air/solution. Afin d'éviter cela, nous avons rendu le verre constituant le support de l'électrode hydrophobe par silanisation [19]. Il est important de noter qu'entre chaque mesure, l'électrode a été maintenue à 1.2V/ECS pendant 5 minutes pour s'assurer que tout l'or déposé durant l'expérience a été dissous et qu'il n'y a pas de modification de la surface de l'électrode.

La figure 2.18 montre l'influence de la présence et de l'état d'organisation du film de DODA sur les voltampérogrammes. On remarque que plus la densité surfacique en molécules de DODA est importante, plus les pics cathodiques et anodiques des voltampérogrammes augmentent. Or en voltampérométrie cyclique, la hauteur du courant du pic est liée à la concentration en espèces électroactives au niveau de l'électrode [2]. En conséquence, la croissance de la hauteur des pics avec la compression du film de Langmuir indique que la concentration en ions tétrachloroaurates augmente au voisinage de l'électrode. Il semble donc que l'interaction électrostatique qui existe entre les molécules de DODA et les ions AuCl_4^- favorise leur confinement le long de l'interface air/liquide. Ainsi, on peut supposer que le fait de rendre plus importante la densité surfacique en molécules de tensioactif entraîne également une augmentation de celle des anions AuCl_4^- associés à la monocouche.

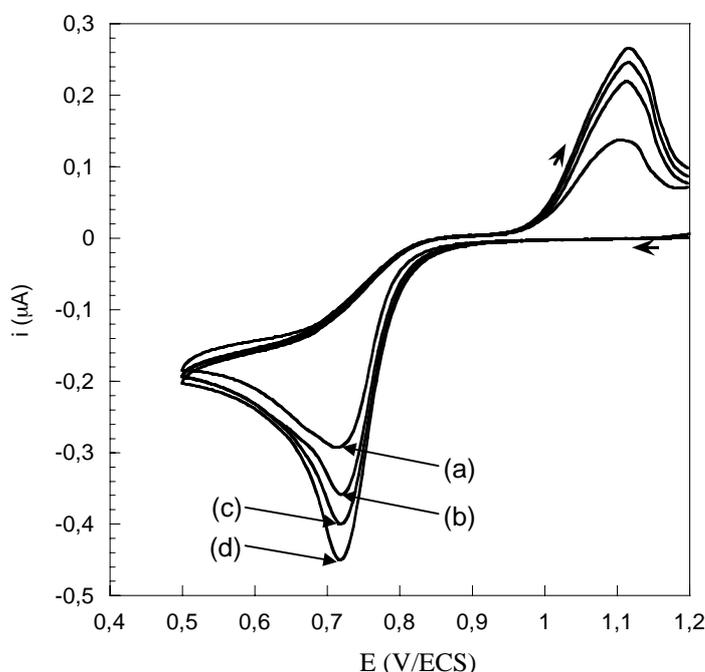


Figure 2.18 : Réponse en voltampérométrie cyclique d'un disque de platine en contact avec la surface d'une solution aqueuse de HAuCl_4 10^{-3}M sur laquelle est formé un film moléculaire de DODA à : a) 140 ; b) 80 ; c) 72 ; et d) $67 \text{ \AA}^2/\text{molécule}$. Paramètres : $v = 0,1 \text{ V/s}$; Ref. : ECS, C.E. : Au

Cette hypothèse est confirmée par la figure 2.19 qui représente l'évolution du courant du pic cathodique (i_c) en fonction de la densité surfacique en molécules de DODA. Afin de pouvoir comparer différentes expériences, le courant de pic a été normalisé par division par le courant enregistré en l'absence de tensioactif (i_c°).

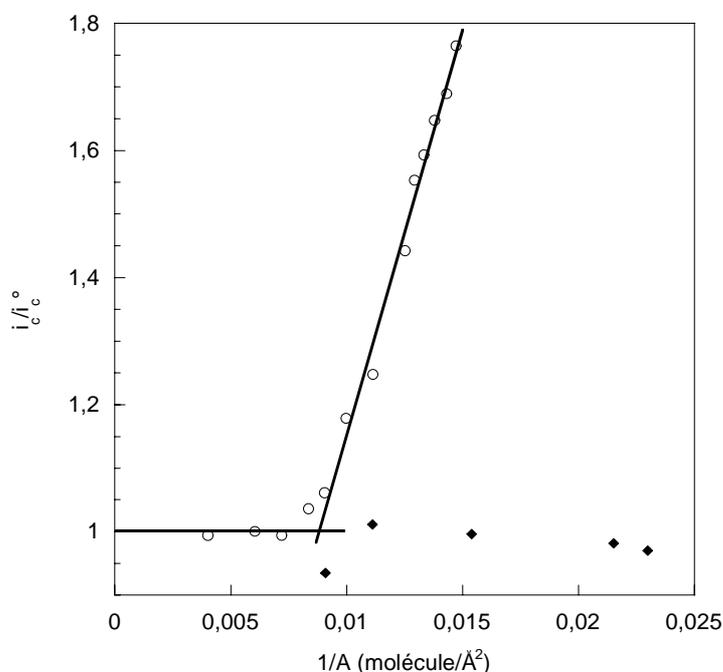


Figure 2.19 : Représentation du rapport des courants du pic cathodique enregistrés en présence (i_c) et en l'absence (i_c°) de tensioactif à la surface d'une solution aqueuse de HAuCl_4 10^{-3}M en fonction de l'inverse de l'aire moléculaire pour deux tensioactifs : (O) DODA ; (◆) DHP

On observe, tout d'abord, sur la figure 2.19 un plateau puis une augmentation linéaire du pic de courant dès que la densité surfacique ($1/A$) en DODA devient importante. On peut supposer qu'il est nécessaire que le film de tensioactif soit dans un état relativement organisé pour que la couche d'ions adsorbés soit uniforme sous l'électrode. En effet, comme nous l'avons vu lors de l'étude par microscopie à l'angle Brewster (cf. fig. 2.14a), la monocouche de DODA est pour les grandes aires moléculaires dans un état biphasique, présentant à la fois une phase liquide (dense) et une phase gaz (peu dense). Il est probable que lors de la mise en contact de l'électrode avec l'interface air/liquide, ce sont les zones peu denses qui se retrouvent sous le disque de platine de l'électrode. En effet, l'arrivée mécanique de l'électrode va perturber la surface de la solution et repousser les molécules de DODA si elles ne sont pas toutes dans un état dense. Ce phénomène peut expliquer que l'on ne voit pas de variation du courant de pic tant que la densité en molécules de DODA n'est pas suffisante pour que celles-ci forment une seule phase. Par contre, lorsque l'aire moléculaire est telle que la pression

superficielle commence à augmenter ($\approx 85 \text{ \AA}^2/\text{mol.}$), nous avons vu que la monocouche était alors dans un état liquide condensé (cf. fig. 2.14b) correspondant à une répartition uniforme des molécules le long de l'interface air/solution. Celles-ci restent donc sous l'électrode, permettant la réduction des anions associés à la monocouche. Dès lors, toute augmentation de la densité surfacique des molécules organiques permet de réduire une quantité croissante d'anions adsorbés.

La figure 2.19 confirme qu'il existe un lien entre la densité surfacique en ions AuCl_4^- et l'état d'organisation du film de DODA. On peut en déduire que la présence de la monocouche chargée permet bien de créer un excès de concentration locale en complexe métallique le long de l'interface air/solution.

Par ailleurs, si l'on effectue la même expérience à la surface d'une solution de HAuCl_4 couverte d'une monocouche de DHP (tensioactif chargé négativement), on n'observe aucune augmentation du rapport i_C/i_C° durant la compression du film moléculaire. Dans ce cas, i_C reste proche de la valeur obtenue en l'absence de tensioactif ($i_C/i_C^\circ \approx 1$). Cela démontre également que l'interaction ions AuCl_4^- /couche chargée est spécifique à un film de tensioactif chargé positivement. Ainsi, l'augmentation du rapport i_C/i_C° pour une monocouche de DODA est en accord avec l'idée que les ions tétrachloroaurates neutralisent la densité de charges positives du film organique.

Nous montrons ici que l'interaction entre le film de Langmuir et les anions tétrachloroaurates va permettre une augmentation significative de la réponse électrochimique de ces ions. Cette augmentation est spécifique à la charge du tensioactif, et est liée à l'état d'organisation de la monocouche. Ainsi, plus la densité surfacique en molécule de DODA est importante, plus la quantité d'ions AuCl_4^- disponibles pour la réaction électrochimique est grande. On met ainsi en évidence le rôle du tensioactif sur le confinement des anions métalliques le long de l'interface air/liquide.

Nous avons au cours de cette partie défini un système tensioactif/sel métallique ayant pour but d'accroître la concentration locale en ions le long de l'interface air/liquide. Les études par microscopie à l'angle de Brewster et des isothermes de compression ont mis en évidence l'existence d'une interaction électrostatique entre les molécules de DODA et les anions tétrachloroaurates. Celle-ci favorise la formation d'une seule phase liquide condensé. Enfin, l'étude par voltampérométrie cyclique a montré qu'il existe effectivement un excès local d'anions sous le film de Langmuir chargé. Il semble que le système choisi réponde bien aux

contraintes que nous nous étions imposées. Il faut donc maintenant présenter les différents éléments constituant le dispositif expérimental que nous avons élaboré afin de pouvoir étudier la croissance de films métalliques à la surface d'une solution.

C. UN DISPOSITIF EXPERIMENTAL PARTICULIER :

Le dispositif expérimental élaboré au laboratoire devait répondre à un certain nombre de contraintes. En effet, le contenant de la solution électrolytique devait permettre l'élaboration d'une monocouche organique à sa surface. La réaction de formation d'un dépôt devant se produire à l'interface air/liquide, il fallait pouvoir amener une électrode en contact avec celle-ci de façon précise et reproductible. De plus, il était important de pouvoir observer la croissance des dépôts le long de l'interface air/liquide. Enfin, l'ensemble des systèmes de mesures et permettant la formation des électrodépôts devait être intégré au dispositif expérimental.

C.1 Le montage :

Nous avons donc réalisé le montage représenté schématiquement par la figure 2.20 et dont nous rapportons une photographie sur la figure 2.21.

Nous avons utilisé comme contenant pour la solution électrolytique une cuve de Langmuir commerciale de la firme KSV dont le fond est munie d'une fenêtre de verre, permettant ainsi l'observation des croissances interfaciales.

Un système d'éclairage constitué d'une lampe halogène KL 150 permet d'illuminer par le dessus un objectif de microscope (X4). Le dispositif optique est relié à une caméra CCD qui permet l'acquisition d'images et de séquences vidéo qui sont ainsi numérisées puis traités à l'aide d'un micro-ordinateur (Power Macintosh 8200/120) avec le logiciel NIH Image.

Les expériences électrochimiques sont pilotées par un potentiostat/galvanostat Autolab PGSTAT 20 de la firme Eco Chemie lui-même contrôlé par un micro-ordinateur avec le logiciel GPES Software. Le montage électrochimique que nous utilisons pour effectuer les

électrodépôts est un montage à trois électrodes comme il a été décrit dans la section A.2.1 (une électrode de référence ER, une contre électrode CE, et une électrode de travail ET). L'électrode de travail sera celle au niveau de laquelle la formation des dépôts métalliques s'effectuera. L'ET est amenée à l'interface air/solution à l'aide d'un micro-moteur M150 de la firme Physik Instrumente ayant un pas de $0.6 \mu\text{m}$.

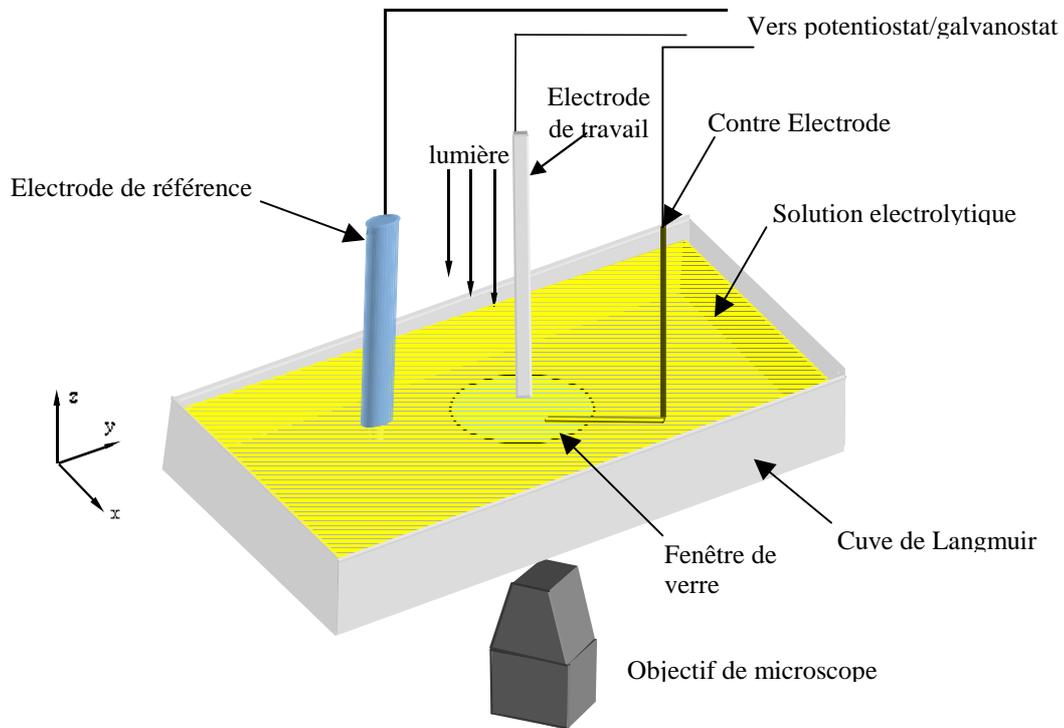


Figure 2.20 : Schéma simplifié du montage expérimental.

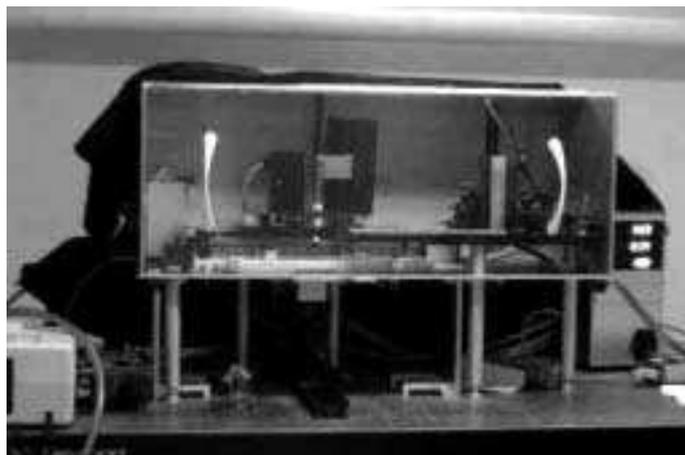


Figure 2.21 : Photographie du montage expérimental conçu au laboratoire

C.2 La calibration :

La principale contrainte expérimentale à laquelle nous avons du faire face était d'amener de façon précise et reproductible l'électrode de travail à l'interface air/solution. En effet, comme nous cherchons à limiter le processus de dépôt à la zone interfaciale, il faut nous assurer que les réactions au sein de la solution n'influencent pas trop la réponse électrochimique enregistrée à l'électrode de travail. Pour cela, nous utilisons comme électrodes de travail des fils cylindriques en différents métaux (or, platine, cuivre, zinc...). Ces fils sont gainés dans un tube de verre de manière à ce qu'ils en dépassent de quelques millimètres. L'ensemble est placé sur le micro-moteur piloté par un micro-ordinateur. Toutefois, en raison d'un phénomène de mouillage de l'électrode (formation d'un ménisque autour de celle-ci), le contrôle de la profondeur du contact avec la solution est limité.

Afin d'estimer la profondeur d'immersion de l'électrode de travail, nous avons réalisé une courbe de calibration. Celle-ci a été obtenue par mesure du courant (i_p) correspondant au pic de réduction $\text{Au}^{\text{III}} \rightarrow \text{Au}^0$ sur une électrode d'or ($r = 0,1 \text{ mm}$) en voltampérométrie cyclique pour différentes profondeurs d'immersion. La solution aqueuse utilisée est de concentration 10^{-3} M en HAuCl_4 . En effet, l'intensité du courant mesurée durant une expérience électrochimique est proportionnelle à la surface de l'électrode immergée dans la solution [5]. Ainsi, la hauteur de ce pic dépend linéairement de l'aire de l'électrode (A_e) en contact avec la solution ($i_p \propto A_e$). Notre électrode étant cylindrique son aire est de la forme :

$$A_e = 2\pi r h + \pi r^2 \quad (2.39)$$

avec r rayon de l'électrode, h profondeur d'immersion.

Le courant de pic i_p mesurée sera de la forme :

$$i_p = 2\pi r h j_l + \pi r^2 j_s \quad (2.40)$$

où j_l est la densité de courant latérale sur les côtés du cylindre et j_s est la densité de courant à la surface du disque sous l'électrode.

On peut donc supposer que si $h \gg r$, la part du courant de pic liée à la réaction au niveau de la section de l'électrode cylindrique devient négligeable par rapport à celle liée à la réaction au niveau des côtés de l'électrode. Le courant devient alors proportionnel à la profondeur d'immersion de l'électrode.

La profondeur d'immersion "zéro" est fixée au moment du contact électrode/solution. En effet, tant que l'électrode ne touche pas la solution, son potentiel varie aléatoirement. Dès le

contact, le potentiel se stabilise. Nous approchons donc très lentement l'électrode de l'interface air/liquide ($v < 3 \mu\text{m}/\text{sec.}$) jusqu'à la stabilisation du potentiel. La profondeur d'immersion est ensuite estimée par décompte du nombre de pas du micro-moteur. Comme nous l'avons précisé précédemment et afin de ne pas faire une trop grande erreur, nous mesurons des profondeurs relativement importantes.

Ainsi, comme le montre la figure 2.22, on obtient une relation linéaire entre la profondeur d'immersion et la hauteur du pic de réduction de Au^{III} . La relation de proportionnalité (2.40) est donc vérifiée. Il nous est alors possible d'estimer la profondeur d'immersion de notre électrode de travail au cours de nos expériences de formation des dépôts. Pour cela, nous mesurons le courant au pic de réduction en voltampérométrie cyclique avant chaque expérience, et nous le reportons sur la courbe de la figure 2.22.

Ainsi, nous avons pu estimer que la profondeur d'immersion de notre électrode de travail lors de sa mise en contact avec la solution correspondait en moyenne à : $h = 70 \pm 20 \mu\text{m}$.

Il est raisonnable de penser que la courbe de la figure 2.22 n'est valable que dans les conditions décrites ci-dessus. Cependant, elle démontre que notre méthode d'approche de l'électrode de travail est relativement précise et reproductible.

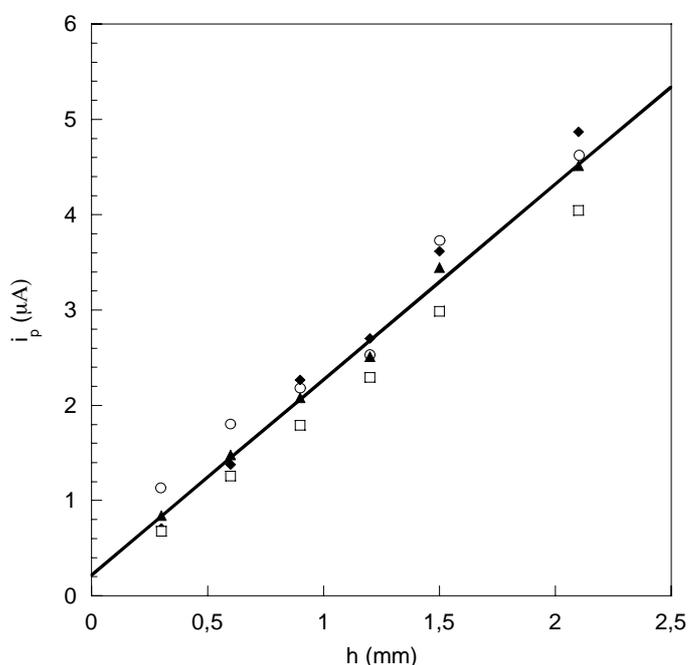


Figure 2.22 : Courbe de calibration de la profondeur d'immersion.
 par mesure de i_p en fonction de h (voir texte)
 (chaque symbole représente une expérience différente)
 Paramètres : $[\text{HAuCl}_4] = 10^{-3} \text{ M}$; ET : Pt ; Ref : ECS

Nous avons présenté un dispositif expérimental qui nous permet d'élaborer des monocouches organiques à la surface de la solution électrolytique. Nous avons également montré que ce montage permet de mettre en contact de façon reproductible une électrode avec l'interface air/liquide. Enfin, celui-ci rend possible l'observation par microscopie optique de la croissance des dépôts métalliques le long de l'interface.

D. CONCLUSION :

Nous avons au cours de ce chapitre introduit l'ensemble des notions d'électrochimie qui seront nécessaires à la compréhension de nos résultats expérimentaux. Nous avons également décrit le système choisi pour favoriser la croissance de dépôts métalliques le long de l'interface air/liquide par l'élaboration d'un film de Langmuir à la surface d'une solution électrolytique. En effet, nous avons mis en évidence l'existence d'une interaction électrostatique entre une monocouche de tensioactif chargé positivement (le DODA) et un sel anionique de l'or (le tétrachloroaurate). L'étude des isothermes de compression nous a montré que cette interaction modifie le comportement du film de Langmuir le long de l'interface air/liquide. En effet, la compressibilité et la pression de collapse du film organique dépendent de la concentration en anions AuCl_4^- dans la sous-phase. La microscopie à l'angle de Brewster nous a permis de mettre en évidence que la couche d'ions tétrachloroaurates adsorbés le long du film organique favorise la formation d'une seule phase. Nous avons déterminé que cette phase était une phase liquide condensé, indiquant clairement que la présence des anions permet une neutralisation des charges positives portées par les têtes polaires du tensioactif.

Enfin, nous avons mis en évidence à l'aide de la voltampérométrie cyclique que plus la densité surfacique en tensioactif augmente, plus le courant du pic cathodique correspondant à la réduction de Au (III) vers Au(0) est important. Par ailleurs, nous avons montré que la présence d'un tensioactif neutre ou anionique ne favorise pas la réaction de réduction des ions tétrachloroaurates le long de l'interface air/liquide. Ainsi, l'interaction entre les ions métalliques et la monocouche organique dépend bien de la charge du tensioactif.

Le fait de former un film de Langmuir chargé positivement à la surface d'une solution d'un sel anionique de l'or permet d'accroître la concentration en anions le long de l'interface. Nous avons mis en place un système qui doit permettre d'élaborer des dépôts métalliques le

long de l'interface air/liquide. Nous allons maintenant étudier les différents paramètres qui permettent d'obtenir et qui influencent la croissance métallique le long de l'interface. Dans le chapitre suivant, nous allons nous consacrer à la formation d'électrodépôts (par voie potentiostatique et galvanostatique. Enfin, nous examinerons la formation de dépôts par cémentation.

BIBLIOGRAPHIE

1. J.-P Diard, B. Le Gorrec, C. Montella, "*Cinétique électrochimique*", Hermann, Paris (1996)
2. A. J. Bard, L. R. Faulkner, "*Electrochimie principe, méthodes et applications*", Masson, Paris (1983)
3. J. S. Newman, "*Electrochemical System*", 2nd ed., Prentice Hall, New Jersey (1991)
4. J. Huth, H. L. Swinney, W. D. McCormick, A. Kuhn, F. Argoul, *Phys. Rev. E*, **51**, 3444 (1995)
5. B. Trémillon, "*Electrochimie Analytique et Réactions en solution*", Tome 2, Masson, Paris (1993)
6. F. MacRitchie, "*Chemistry at Interface*", Academic Press, Inc, London (1989)
7. C. H. Giles, *Chemistry and Industry*, **8 Nov.**, 1616 (1969)
8. C. H. Giles, S. D. Forrester, *Chemistry and Industry*, **17 Jan.**, 80 (1970)
9. C. H. Giles, S. D. Forrester, *Chemistry and Industry*, **9 Jan.**, 80 (1971)
10. G. L. Gaines Jr, "*Insoluble Monolayers at Liquid-Gas Interface*", 1^{ère} ed., Interscience, New-York (1966)
11. A.-F. Mingotaud, C. Mingotaud, L. K. Patterson, "*Handbook of Monolayers*", Vol. 1 et 2, Academic Press, San Diego (1993)
12. G. L. Gaines Jr, *J. Chem. Phys.*, **69**, 924 (1978)
13. G. L. Gaines Jr, *J. Chem. Phys.*, **69**, 2627 (1978)
14. D. H. Wolfe, H. L. Brockman, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **85**, 4285 (1988)
15. J. M. Smaby, H. L. Brockman, *Langmuir*, **7**, 1031 (1991)
16. V. B. Fainerman, D. Vollhart, V. Melzer, *J. Phys. Chem. B*, **100**, 15478 (1996)
17. V. B. Fainerman, D. Vollhart, *J. Phys. Chem. B*, **103**, 145 (1999)
18. A. W. Adamson, "*Physical Chemistry of Surfaces*", 3^{ème} ed., John Wiley and Sons, New York (1976)
19. A. Ulman, "*An Introduction to Ultrathin Organic Films From Langmuir-Blodgett Self-Assembly*", Academic Press, San Diego (1991)
20. K. B. Blodgett, *J. Am. Chem. Soc.*, **57**, 1007 (1935)
21. G. Roberts, *Langmuir-Blodgett Films*, Plenum Press, New York (1990)
22. M. Puggelli, G. Gabrielli, *Colloid Polym. Sci.*, **263**, 879 (1985)
23. G. Gabrielli, M. Puggelli, E. Ferroni, G. Carubia, L. Pedocchi, *Coll. Surf.*, **41**, 1 (1989)

24. R. Ricceri, L. Dei, M. F. Ottaviani, D. Grando, G. Gabrielli, *Langmuir*, **12**, 5869 (1996)
25. J. M. Bloch, W. B. Yung, X. Yang, M. Ramanathan, P. A. Montano, C. Capasso, *Phys. Rev. Lett.*, **26**, 2941 (1988)
26. M. Clemente-Leon, C. Mingotaud, B. Agricole, C. J. Gomez-Garcia, E. Coronado, P. Delhaes, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **36**, 1114 (1997)
27. M. Aiai, J. Ramos, C. Mingotaud, J. Amiell, P. Delhaes, A. Jaiswal, R. A. Singh, B. Singh, B. P. Singh, *Chem. Mater.*, **10**, 728 (1998)
28. C. Mingotaud, C. Lafuente, J. Amiell, P. Delhaes, *Langmuir*, **15**, 289 (1999)
29. B. R. Heywood, *"Biomimetic Materials Chemistry"*, ed. S. Mann, VCH, New York (1996)
30. E. M. Landau, S. Grayer Wolf, M. Levanon, L. Leiserowitz, M. Lahav, J. Sagiv, *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 1436 (1989)
31. S. R. Letellier, M. J. Lochhead, A. A. Campbell, V. Vogel, *Biochimica et Biophysica Acta*, **1380**, 31 (1998)
32. S. Wang, R. M. Leblanc, *Biochimica et Biophysica Acta*, **1419**, 307 (1999)
33. S. Ravaine, G. E. Fanucci, C. T. Seip, J. H. Adair, D. R. Talham, *Langmuir*, **14**, 708 (1998)
34. G. B. Khomutov, S. A. Yakovenko, T. V. Yurova, V. V. Khanin, E. S. Soldatov, *Supramol. Sci.*, **4**, 349 (1997)
35. J. Yang, J. H. Fendler, *J. Phys. Chem. B*, **99**, 5505 (1995)
36. S. X. Ji, C. Y. Fan, F. Y. Ma, X. C. Chen, L. Jiang, *Thin Solid Films*, **242**, 16 (1994)
37. L. F. Chi, S. Rakers, M. Hartig, H. Fuchs, G. Schmid, *Thin Solid Films*, **327-329**, 520 (1998)
38. B. Li, Y. Bai, N. Lu, W. Pang, R. Xu, *Surf. Sci.*, **441**, 436 (1999)
39. G. Gabrielli, G. Caminati, M. Puggelli, *Adv. Coll. Interf. Sci.*, **87**, 75 (2000)
40. T. Hianik, M. Fajkus, P. Tomcik, I. Rosenberg, P. Kois, J. Cirak, J. Wang, *Monatsheft für Chemie*, **132**, 141 (2001)
41. P. J. Werkman, A. J. Schouten, *Thin Solid Films*, **284-85**, 24 (1996)
42. M. Clemente-Leon, B. Agricole, C. Mingotaud, C. J. Gomez-Garcia, E. Coronado, P. Delhaes, *Langmuir*, **13**, 2340 (1997)
43. X. K. Zhao, J. H. Fendler, *J. Phys. Chem.*, **94**, 3384 (1990).
44. N. A. Kotov, M. E. Darbello Zaniquelli, F. C. Meldrum, J.H. Fendler, *Langmuir*, **9**, 3710 (1993)

45. P. Dynarowicz, N. V. Romeu, J. M. Trillo, *Coll. Surf. A*, 131, 249 (1998)
46. D. J. Elliot, D. N. Furlong, T. R. Gengenbach, F. Grieser, R. S. Urquhart, C. L. Hoffman, J. F. Rabolt, *Coll. Surf. A*, 103, 207, 1995
47. D.J. Elliot, D. N. Furlong, F. Grieser, P. Mulvaney, M. Giersig, *Coll. Surf. A*, 129-130, 141, 1997
48. M. Fujihira, S. Poosittisak, *J. Electroanal. Chem.*, 199, 481 (1986)
49. D. M. Taylor, Y. Dong, C. C. Jones, *Thin Solid Films*, 284-285, 130 (1996)
50. J. Marra, *J. Phys. Chem.*, 90, 2145 (1986)
51. R. C. Ahuja, P.-L. Caruso, D. Mobius, *Thin Solid Films*, 242,195 (1994)
52. S. M. B. Souza, H. Chaimovich, J. Politi, *Langmuir*, 11, 1715 (1995)
53. Z. Kozarac, B. Cosovic, R. C. Ahuja, D. Mobius, W. Budach, *Langmuir*, 12, 5387 (1996)
54. N. Cuvillier, R. Bernon, J.-C. Doux, C. Mingotaud, P. Delhaès, *Langmuir*, 14, 5573 (1998)
55. U. C. Schmidt, J. G. Osteryoung, *J. Electrochem. Soc.*, 144, 3091 (1997)
56. U. C. Schmidt, J. G. Osteryoung, *J. Electrochem. Soc.*, 144, 2013 (1997)
57. J. A. Harrison, J. Thompson, *Electroanal. Chem. Interf. Electrochem.*, 59, 273 (1975)
58. H. Martin, P. Carro, A. Hernandez Creus, S. Gonzalez, R. C. Salvarezza, A. J. Arvia, *Langmuir*, 13, 100 (1997)

Chapitre 3

Elaboration de dépôts d'or à l'interface air/liquide

Dans le chapitre précédent, nous avons décrit un système particulier constitué d'une solution aqueuse d'un sel métallique anionique sur laquelle est formée une monocouche d'un tensioactif chargé positivement. Nous avons alors mis en évidence qu'il existe une interaction entre le film de Langmuir de DODA et les ions tétrachloroaurates. Notre objectif était de démontrer que cette surface modifiée de la solution électrolytique a des propriétés différentes du reste de la solution.

Nous allons, au cours de ce chapitre, étudier les phénomènes qui se produisent lorsqu'un courant traverse la cellule électrochimique, et que la réaction d'électrodépôt a lieu à l'interface air/liquide en présence de la monocouche de DODA. Nous verrons comme cela a été constaté par un certain nombre d'auteurs [1-6] que la configuration expérimentale choisie permet l'obtention de dépôts métalliques ayant un caractère bidimensionnel marqué.

Nous allons tenter au cours de cette partie de relier la morphologie et le mode de croissance macroscopique de ces films d'or aux mécanismes microscopiques mis en jeu dans le processus de formation du dépôt.

A. L'ELECTRODEPOT POTENTIOSTATIQUE :

Nous allons au cours de cette section étudier la formation de dépôts d'or à l'interface air/liquide par imposition d'une différence de potentiel entre l'électrode de travail et celle de

référence. Comme nous l'avons vu au chapitre 2, nous enregistrons durant ces expériences la variation du courant.

L'ensemble des expériences de formation des dépôts effectuées dans ce chapitre ont été réalisées à l'aide d'une électrode de travail constituée d'un fil d'or (\varnothing 0,2 mm) polycristallin. Celui-ci est amené, perpendiculairement à l'interface air/liquide à l'aide du micromoteur, au contact des solutions aqueuses de tétrachloroaurate. La contre électrode est un fil d'or (\varnothing 0,5 mm) immergé dans la solution avant l'épandage du tensioactif. Enfin, l'électrode de référence est une électrode au calomel saturé (ECS).

L'objectif de ce chapitre étant principalement de comprendre l'ensemble des phénomènes électrochimiques qui pourraient justifier de la formation d'un dépôt à l'interface air/liquide, nous avons uniquement utilisé des solutions de HAuCl_4 à 10^{-3}M sans l'ajout d'un électrolyte indifférent. Cette concentration a été choisie car elle permet l'obtention d'une réponse électrochimique suffisante sans que les problèmes liés à la chute ohmique ne soient trop importants. De plus, l'absence d'un électrolyte support est associée au fait que nous voulons être certains que l'interaction entre la monocouche de DODA et les anions AuCl_4^- ne soit pas perturbée. Cependant, il faut garder en mémoire que dans ce cas les phénomènes de migration des ions (cf. Chap. 2 § A.1.3) ne sont pas négligeables.

Enfin, l'ensemble des études présentées dans cette section ont été réalisées en présence d'un film de Langmuir de DODA dont l'aire moléculaire est comprise entre 75 et 70 $\text{\AA}^2/\text{molécule}$ (i.e. : $\Pi \approx 4 \text{ mN/m}$). En effet, nous avons montré au chapitre précédent que l'effet de la monocouche sur la réponse électrochimique des anions AuCl_4^- est importante dans ces conditions.

A.1 La formation de dépôts à l'interface air/liquide :

A.1.1 Expériences préliminaires :

Détermination du domaine de potentiel exploitable :

Afin de délimiter le domaine de potentiel dans lequel nous allons élaborer les dépôts, nous avons effectué une étude préliminaire par voltampérométrie cyclique.

Cette étude a été faite à l'aide de l'électrode d'or que nous avons utilisée lors de la formation des films métalliques. L'électrode est positionnée à la surface d'une solution aqueuse d'ions tétrachloroaurates à 10^{-3} M, et en l'absence d'un film de tensioactif.

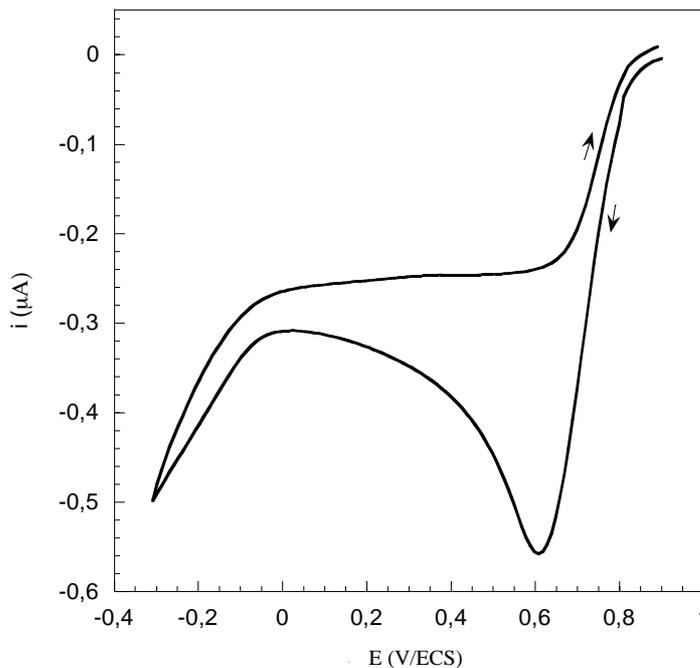


Figure 3.1 : Voltampérogramme cyclique enregisté à la surface d'une solution d'ions tétrachloroaurates
Paramètres : $[\text{HAuCl}_4] = 10^{-3}\text{M}$; ET = Au (\varnothing 0,2mm) ; CE = Au ; Ref = ECS
 $E_{\text{eq}} = 0,9$ V/ECS ; $v_b = 0,1$ V/sec.
(les flèches sur le graphique indiquent le sens du balayage en potentiel)

Nous avons démarré le balayage en potentiel en partant du potentiel d'équilibre ($E_{\text{eq}} = 0,9$ V/ECS ; $i = 0$ A) et en direction des potentiels cathodiques. Comme nous pouvons le voir sur la figure 3.1, lorsque le potentiel devient inférieur à 0,9 V/ECS, il apparaît un pic de réduction des anions AuCl_4^- au balayage aller autour de 0,6 V/ECS. Cette vague de réduction correspond à la réduction des ions tétrachloroaurates et à la nucléation de l'or [7;8] à la

surface de l'électrode. Par la suite, l'intensité du courant diminue progressivement, jusqu'à atteindre un minimum indiquant que le processus devient limité par le transport des ions tétrachloroaurates dans la couche de diffusion autour de l'électrode [7]. Toutefois, lorsque le potentiel devient inférieur à $-0,1$ V/ECS, on constate que la courbe courant-potential présente une autre vague abrupte vers les courants négatifs. Celle-ci est associée à la réduction du solvant (i.e. réduction des cations H^+). Ce phénomène influencera la réponse en courant que nous mesurons, car en deçà de $-0,1$ V/ECS, il y aura compétition entre la réduction des anions $AuCl_4^-$ et celle des protons.

En conséquence, nous pouvons estimer que le domaine de potentiel dans lequel seule la réduction de l'or a lieu est compris entre $0,6$ V/ECS et $-0,1$ V/ECS.

Mise en évidence de la croissance à l'interface air/liquide :

Afin de mettre en évidence le rôle du film de Langmuir sur la croissance électrochimique de dépôts d'or à la surface de la solution électrolytique, nous avons effectué l'électrodépôt de l'or en présence et en absence d'un film de DODA à l'interface air/liquide.

Le figure 3.2 représente deux images de la surface de la solution d'ions tétrachloroaurates après 10 minutes d'imposition d'un potentiel de $0,1$ V/ECS.

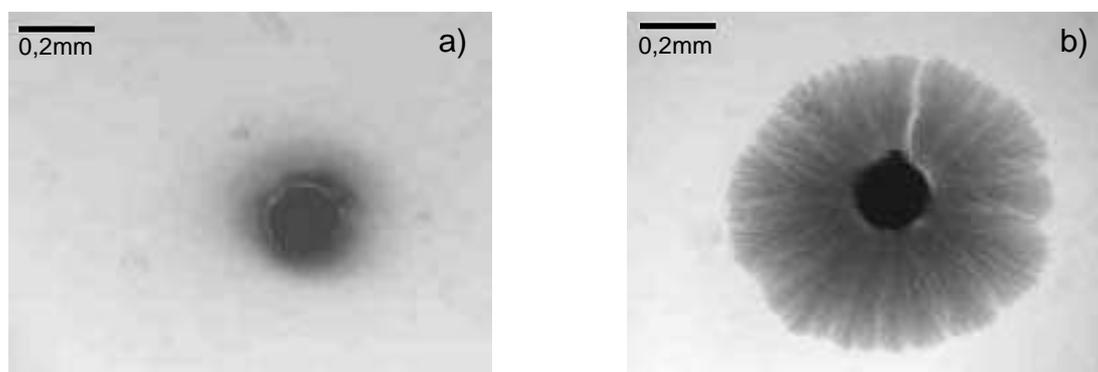


Figure 3.2 : Photographies de l'interface air/liquide d'une solution de $H AuCl_4$ après 10 minutes d'électrodépôt

a) en l'absence d'un film de Langmuir

b) en présence d'une monocouche de DODA ($A = 75 \text{ \AA}^2/\text{molécule}$)

Paramètres : $[H AuCl_4] = 10^{-3} \text{ M}$; $E_{imp} = 0,1 \text{ V/ECS}$

ET = Au ($\text{Ø } 0,2\text{mm}$) ; CE = Au ; Ref = ECS

Comme le montre la photographie 3.2a, en l'absence d'une monocouche, le fait d'amener une électrode d'or en contact avec la solution électrolytique et d'imposer un saut de potentiel de forte amplitude ne permet pas la formation d'un dépôt visible à l'interface air/liquide. Il se forme néanmoins un dépôt sur la surface de l'électrode en contact avec la solution.

Par contre, comme on peut l'observer sur la photographie 3.2b, en présence d'une monocouche de DODA, un dépôt métallique circulaire se forme au même potentiel autour de l'électrode, et le long de l'interface air/liquide. Le dépôt métallique a un aspect dense, brillant et flotte à l'interface air/liquide. De plus, la même expérience réalisée en présence d'un film de Langmuir d'un tensioactif chargé négativement (hydrogèphosphate de dihexadécyle, DHP) ou neutre (alcool béhénique, BeOH) à la même pression de surface que le DODA, ne permet pas l'obtention d'un dépôt à l'interface air/liquide.

Ainsi, la présence d'une monocouche de DODA est nécessaire à la formation d'un dépôt métallique à la surface de la solution aqueuse d'ions tétrachloroaurates. Ce résultat confirme donc le choix que nous avons fait concernant le système tensioactif-ions métalliques. L'interaction mise en évidence au chapitre précédent entre ce tensioactif et les anions AuCl_4^- doit probablement avoir un rôle sur le phénomène de croissance d'un dépôt à l'interface air/liquide.

La réponse courant-temps :

Nous reportons sur la figure 3.3 l'évolution du courant en fonction du temps enregistrée durant les deux expériences précédentes. On remarque que la présence de la monocouche de DODA à l'interface air/liquide induit aussi une modification de la réponse en courant.

En effet, en l'absence de tensioactif, la variation temporelle du courant enregistrée durant l'imposition du potentiel atteint un plateau non nul correspondant à un régime stationnaire après un temps d'induction de quelques secondes (cf. fig. 3.3 courbe (a)). Martin et al. [9] ont montré que l'électrodépôt de l'or à partir de solutions de HAuCl_4 est un processus contrôlé par le transport des ions métalliques. Dans ce cas l'évolution du courant en fonction du temps doit suivre la loi de Cottrel (cf. Chap. 2 § A.2.1) qui prédit une diminution du courant de réduction en $1/t^{1/2}$. Celui-ci doit donc dans ces conditions décroître au cours du temps et tendre asymptotiquement vers zéro. Cependant, notre géométrie expérimentale impose une diffusion hémisphérique autour de l'électrode. Ce phénomène introduit un terme correctif dans l'équation de Cottrel [10] qui conduit à l'obtention d'un courant constant aux temps longs. De plus, nos temps d'électrolyse sont relativement importants ($t > 100$ sec). Ainsi, nous ne pouvons pas exclure que l'établissement de phénomènes convectifs soient également à l'origine de la stabilisation du courant [11].

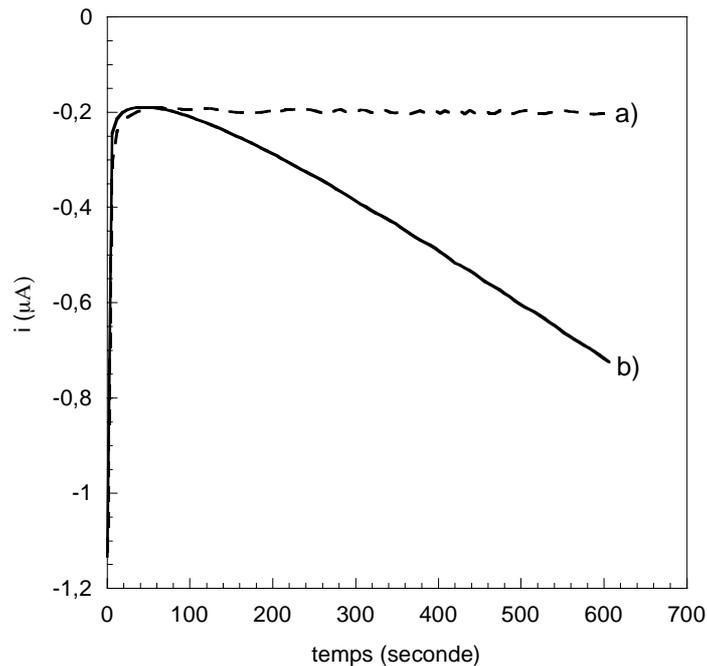


Figure 3.3 : Evolution temporelle du courant correspondant aux expériences de la figure 3.2
a) en l'absence d'un film de Langmuir
b) en présence d'une monocouche de DODA ($A = 75 \text{ \AA}^2/\text{molécule}$)
Paramètres : $[\text{HAuCl}_4] = 10^{-3} \text{ M}$; $E_{\text{imp}} = 0,1 \text{ V/ECS}$
ET = Au ($\varnothing 0,2\text{mm}$) ; CE = Au ; Ref = ECS

Par contre, en présence d'un film de Langmuir de DODA, le courant de réduction de l'or augmente (en valeur absolue) de façon quasi-linéaire durant l'électrodépôt, après un temps d'induction de quelques secondes (cf. fig. 3.3b). Cette croissance de la réponse en courant est un processus particulier à l'électrodépôt aux interfaces et a été observée par Kotov et al. [5], par Luo et al. [4] dans le cas de l'électrocristallisation de l'argent à l'interface air/liquide, et par Nakabayashi et al. [12] dans le cas de la formation de films de zinc entre deux liquides non-miscibles. Dans l'ensemble de ces études, la variation en courant était accompagnée par la croissance d'un dépôt à la surface des solutions électrolytiques. Une telle évolution du courant en fonction du temps semble ici être corrélée à la croissance d'un dépôt d'or à la surface de la solution d'ions tétrachloroaurates, comme cela a été observé pour les autres systèmes. Nous analyserons plus en détails les raisons de ce phénomène dans la suite de ce chapitre.

Description du mode de croissance des films métalliques :

Afin de décrire le mode de croissance des dépôts à l'interface air/liquide, nous présentons sur la figure 3.4 une série de photographies prises à intervalles de temps réguliers pendant une expérience de formation d'un dépôt par voie potentiostatique.

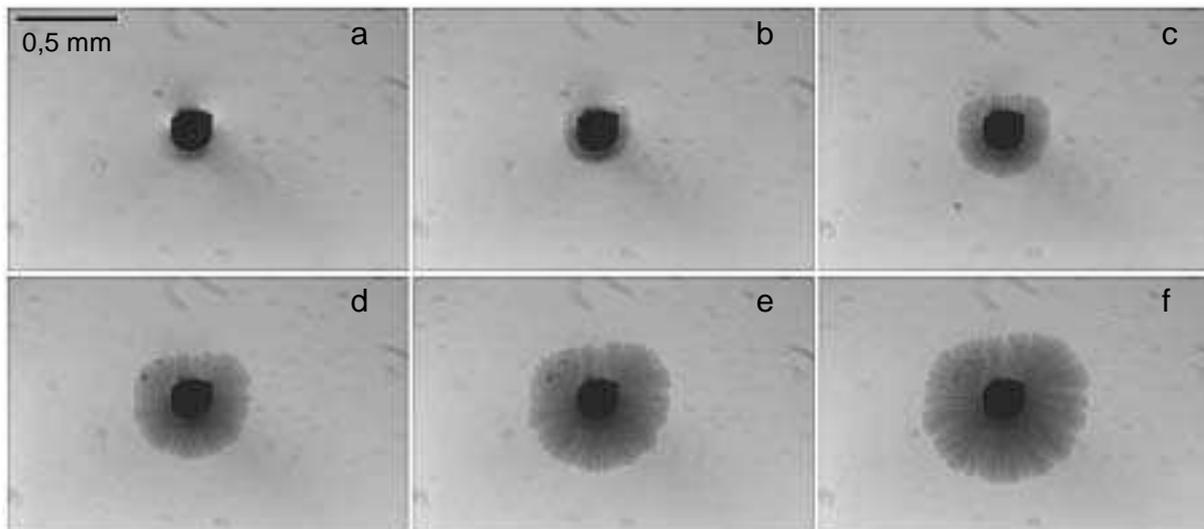


Figure 3.4 : Photographies à différents instants de la croissance d'un dépôt d'or à l'interface air/liquide
 Paramètres : $[HAuCl_4] = 10^{-3} \text{ M}$; DODA A = $75 \text{ \AA}^2/\text{molécule}$; $E_{\text{imp}} = 0,1 \text{ V/ECS}$
 ET = Au ($\text{\O} 0,2\text{mm}$) ; CE = Au ; Ref = ECS
 (Intervalle entre deux images : 60 secondes)

On remarque que le dépôt métallique présente une géométrie relativement circulaire durant sa formation. La croissance apparaît comme étant régulière et uniforme tout autour de l'électrode. En effet, le dépôt croît par la formation d'un disque relativement dense, de plus en plus large, et centré sur l'électrode. Cela suggère que le dépôt est suffisamment conducteur pour que la réduction des anions tétrachloroaurates ait lieu sur le pourtour du dépôt et permette ainsi sa propagation le long de l'interface.

Enfin, à la vue de ce mode de formation du film métallique, nous pouvons estimer que la mesure du rayon des dépôts le long de l'interface air/liquide sera un bon paramètre pour l'étude de la dynamique de la croissance. Pour le déterminer, nous calculerons pour chaque dépôt la moyenne des mesures du rayon bidimensionnel des dépôts déduites de l'analyse des images enregistrées durant les expériences. Ces mesures seront prises entre le bord des agrégats et le bord de l'électrode, et cela en différents points. Ainsi, cette valeur du rayon sera une estimation statistique de la taille du dépôt le long de l'interface air/liquide. Nous utiliserons ce paramètre dans la suite de ce chapitre.

Nous avons mis en évidence que la présence d'un tensioactif chargé positivement était nécessaire à la formation par voie potentiostatique de dépôts d'or circulaires à l'interface air/liquide. De plus, nous avons constaté que la présence d'une monocouche de DODA modifie la réponse en courant mesurée durant l'imposition du potentiel d'électrolyse. Ainsi, la

simple mesure de l'évolution du courant d'électrolyse en fonction du temps durant une expérience d'électrodépôt potentiostatique permet de reconnaître une modification dans le processus d'électrodépôt, à savoir la formation d'un film métallique à l'interface air/liquide.

Afin de mettre en évidence si le potentiel appliqué a un rôle sur la formation d'un dépôt à l'interface air/liquide, nous allons dans la section suivante faire varier ce paramètre.

A.1.2 Rôle du potentiel appliqué :

Afin d'étudier l'influence du potentiel appliqué sur la croissance des dépôts d'or à l'interface air/liquide, nous avons reporté sur la figure 3.5 la mesure de l'évolution du rayon des films d'or en fonction du temps pour différents potentiels d'électrodépôt.

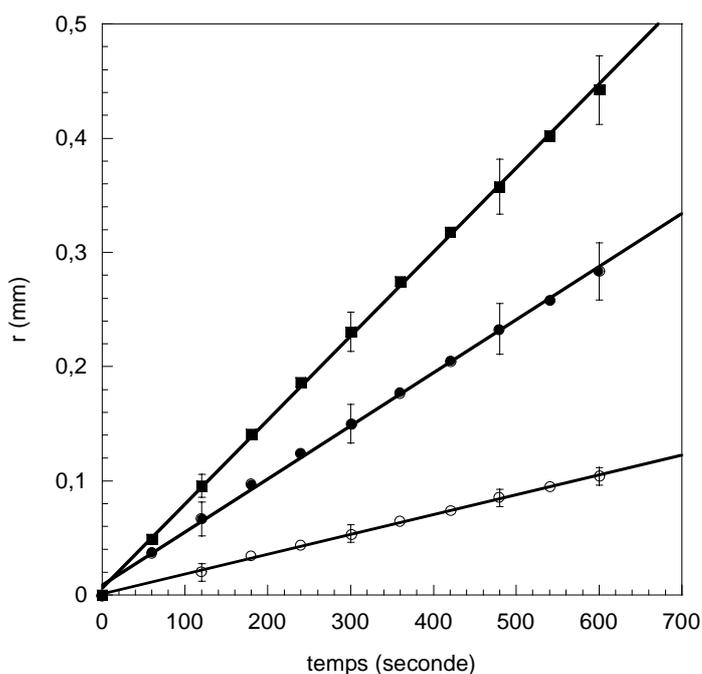


Figure 3.5 : Evolution du rayon en fonction du temps pour trois potentiels imposés :
 (■) 0,0V/ECS ; (●) 0,3 V/ECS ; (○) 0,5 V/ECS
 Paramètres : $[HAuCl_4] = 10^{-3}M$; DODA $A = 75 \text{ \AA}^2/\text{molécule}$; ET = Au (\varnothing 0,2mm)
 CE = Au ; Ref = ECS
 (les traits pleins correspondent à la régression linéaire pour chacune des expériences)

On remarque que le rayon des agrégats métalliques varie en fonction du temps de façon linéaire pour les trois potentiels représentés. Ainsi, nous pouvons considérer que le processus de croissance le long de l'interface air/liquide est quasiment stationnaire sur l'ensemble de la période étudiée, et que la vitesse de croissance des dépôts à la surface de la solution est

constante durant l'expérience. Nous pouvons penser que la résistance électrique au travers des dépôts métalliques est relativement faible. En effet, si celle-ci était importante, une partie du courant serait consommée par effet Joule, provoquant un ralentissement de la croissance au cours du temps. Par ailleurs, nous remarquons que plus le potentiel imposé est négatif, plus le rayon du dépôt correspondant à un instant donné est important. Il semble donc exister une relation entre la vitesse moyenne de croissance des agrégats (pente des droites de régression sur la figure 3.5) et le potentiel imposé.

Par ailleurs, nous avons étudié, pour différents potentiels imposés, la réponse en courant enregistrée durant les expériences d'électrodépôt.

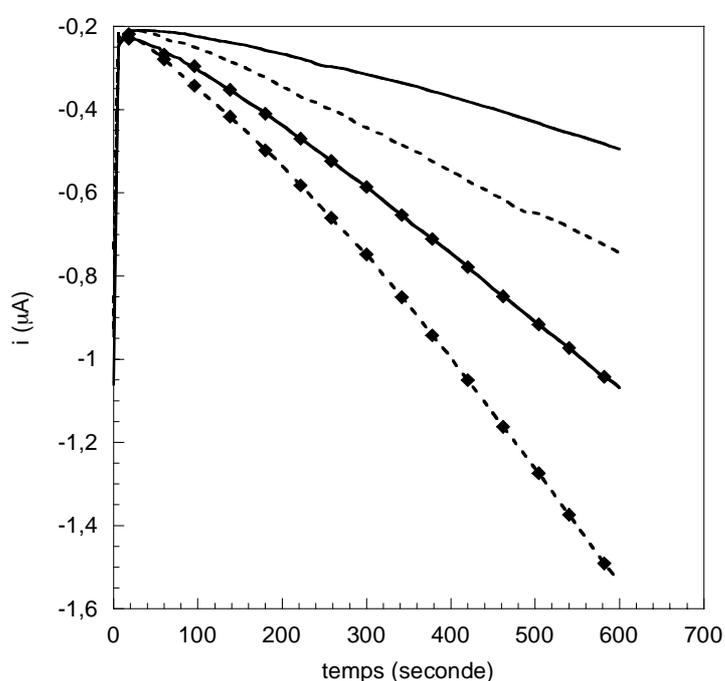


Figure 3.6 : Evolution du courant en fonction du temps pour différents potentiels d'électrodépôt
 (—) 0,4 V/ECS ; (---) 0,2 V/ECS ; (—◆—) 0,0 V/ECS ; (---◆---) -0,1 V/ECS
 Paramètres : $[HAuCl_4] = 10^{-3}M$; DODA A = $75 \text{ \AA}^2/\text{molécule}$; ET = Au (\varnothing 0,2mm)
 CE = Au ; Ref = ECS

On remarque sur la figure 3.6 que les réponses en courant en présence d'une monocouche de DODA à l'interface air-liquide comportent deux phases successives. En premier lieu, une phase de décroissance du module du courant correspondant à l'appauvrissement en ions tétrachloroaurates dans la couche de diffusion. En second lieu, une phase d'augmentation quasi-linéaire du module du courant. Ces courbes semblent passer par un même extremum ($\approx 0,2 \mu A$), correspondant d'ailleurs au courant de réduction des ions tétrachloroaurates en l'absence d'un film de DODA (cf. fig. 3.3). Cependant, la valeur de cet extremum est

fortement dépendante de l'aire de l'électrode en contact avec la solution et est donc relativement peu reproductible.

Par ailleurs, on constate que plus le potentiel imposé est négatif, plus la pente de l'évolution du courant de réduction des ions AuCl_4^- en fonction du temps est importante. Kotov et al. [5], et Zeiri et al. [6] ont également observé ce phénomène dans le cas de la formation de films d'argent à l'interface air/liquide. Ils l'attribuent au fait que le film métallique conducteur agit comme une extension de l'électrode ayant pour effet d'accroître l'aire de celle-ci au cours du temps. Leur raisonnement s'appuie sur le fait que le courant mesuré durant une expérience électrochimique dépend de l'aire de l'électrode [11], donc si celle-ci augmente, le courant augmente. Cette interprétation semble permettre d'expliquer nos résultats expérimentaux puisque plus le potentiel imposé est négatif, plus la vitesse de croissance des dépôts d'or à l'interface air/liquide est importante, et plus la pente de l'évolution du courant en fonction du temps est grande.

Toutefois, cet accroissement de taille de l'électrode ne permet malheureusement pas de savoir si le potentiel imposé a également une influence sur la vitesse de la réaction de réduction des anions tétrachloroaurates.

Pour ce faire, il faut s'affranchir de l'effet associé à la croissance de la surface de l'électrode sur la réponse en courant. Nous avons donc tracé sur la figure 3.7 l'évolution en fonction du temps du courant moyen mesuré, divisé par le carré du rayon moyen du dépôt correspondant ($i(t)/r^2(t)$), pour différents potentiels d'électrolyse. Nous avons choisi une représentation en échelle log-log afin de faire apparaître un éventuel comportement en loi de puissance entre le temps et le courant corrigé.

Comme on peut le voir sur la figure 3.7, l'ensemble des points se superposent sur une seule courbe. Cela confirme, en premier lieu, l'étroite relation qui existe entre l'aire du film métallique et la réponse en courant, et que les différences observées entre les courbes courant-temps sur la figure 3.6 sont bien associées aux différences de vitesse de croissance des dépôts.

En second lieu, cela implique que le courant corrigé est indépendant du potentiel d'électrolyse, et que par suite, dans le domaine de potentiel étudié, la vitesse de propagation horizontale des agrégats métalliques ne semble pas être liée à la vitesse de réduction des anions tétrachloroaurates à la surface du dépôt. En effet, une dépendance entre la vitesse de la réaction électrochimique et le potentiel impliquerait un décalage entre les courbes de la figure 3.7.

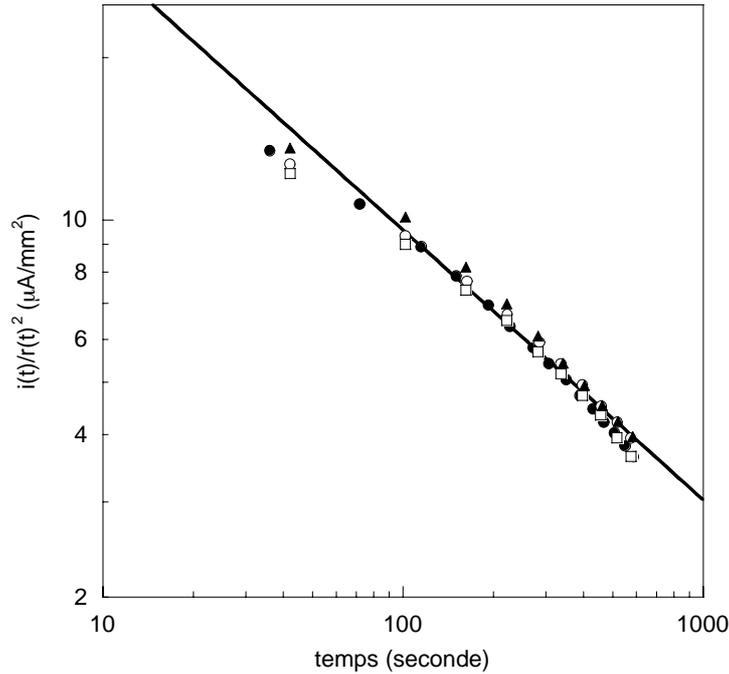


Figure 3.7 : Evolution en fonction du temps du courant moyen divisé par le carré du rayon moyen du dépôt métallique correspondant pour : (●) 0 V/ECS ; (○) 0,1 V/ECS ; (□) 0,2 V/ECS ; (▲) 0,4V/ECS
 Paramètres : $[HAuCl_4] = 10^{-3}M$; DODA A = $75 \text{ \AA}^2/\text{molécule}$

ET = Au (\varnothing 0,2mm) ; CE = Au ; Ref = ECS
 (la droite correspond à $i(t)/r^2(t) \propto t^{-1/2}$)

La représentation en échelle logarithmique de la figure 3.7 fait apparaître que $i(t)/r^2(t)$ a un comportement en $t^{-1/2}$ (droite de régression sur la figure 3.7). Une telle relation entre le courant et le temps d'électrolyse peut être comparée à l'équation de Cottrell introduite au chapitre précédent (cf. eq. (2.35)). Ainsi, nous pouvons considérer que dans notre situation, l'évolution de la "densité de courant" $i(t)/r^2(t)$ associée à la réaction d'électrodépôt suit une équation de Cottrell modifiée de la forme :

$$j(t) = \frac{i(t)}{r^2(t)} = \frac{nFD_{\text{eff}}C_{\text{Au}}^*}{\sqrt{t}} \quad (3.1)$$

avec $i(t)$ courant mesuré au temps t , $r(t)$ rayon au temps t de l'électrode et du dépôt en contact avec la solution, n nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction d'électrolyse ($n = 3$), F constante de Faraday ($F = 96500 \text{ C/mol}$) et C_{Au}^* concentration en $HAuCl_4$ en solution loin de l'électrode ($C_{\text{Au}}^* = 10^{-3} \text{ M}$). Enfin, D_{eff} peut être considéré comme un coefficient de diffusion effectif incluant les phénomènes associés à la migration et à la convection, la concentration près de l'interface, et des facteurs géométriques propres à notre système. Ainsi, la valeur exacte de D_{eff} n'apporte que peu d'informations quantitatives. Il est important de remarquer

sur la figure 3.7 que dans la gamme de potentiels étudiés ce paramètre apparaît comme étant constant.

Cependant, un léger écart entre la droite résultante de l'équation (3.1) et les points expérimentaux est observable sur la figure 3.7, à la fois au début de l'imposition du potentiel et aux temps longs. Ce phénomène peut être attribué au fait que la relation (3.1) est un modèle simple qui ne considère que le transport linéaire des ions perpendiculairement vers la surface du dépôt et de l'électrode. Aux premiers instants de l'électrolyse, l'aspect cylindrique de l'électrode domine et impose probablement une couche de diffusion hémisphérique qui nécessiterait la prise en compte de paramètres correctifs [13]. Par ailleurs, aux temps longs, les paramètres associés à la convection, à la migration et à la géométrie du système évoluent probablement en raison de l'augmentation de la taille de l'électrode impliquant alors que l'équation 3.1 est de moins en moins valable.

Toutefois, nous pouvons déduire du comportement général de la courbe de la figure 3.7 qu'aux temps longs la réaction de formation du dépôt or à l'interface air/liquide est contrôlée par un processus de transport des anions métalliques assimilable à une diffusion linéaire, de la solution vers un agrégat plan.

Si l'on considère pour simplifier que le dépôt est de forme cylindrique, on peut estimer qu'il se produit en même temps deux processus de formation du dépôt (cf. fig. 3.8). Le premier correspond à la propagation horizontale du dépôt et donc à la réduction des ions adsorbés sous la monocouche de DODA. Nous l'appellerons croissance "planaire". Le second est associé à la réduction sous le dépôt des ions provenant de la solution (croissance linéaire).

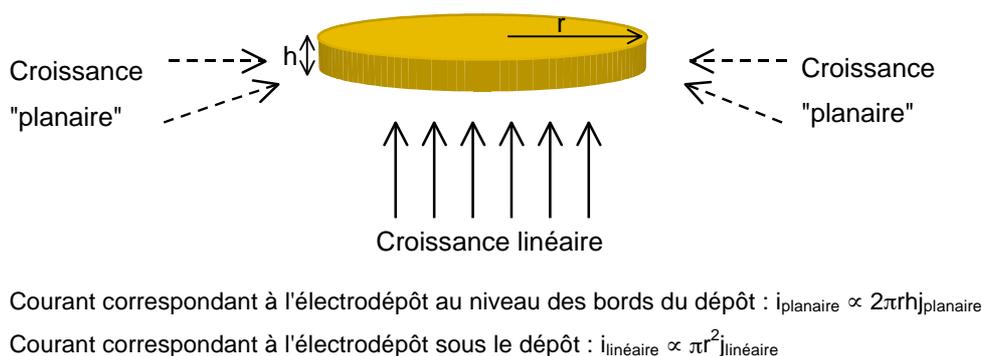


Figure 3.8 : Représentation schématique des deux types de croissance se produisant à la surface d'un dépôt situé à l'interface air/liquide

L'aire de la fine section cylindrique est très inférieure à celle du disque formé par le dessous du dépôt métallique, ainsi la proportion du courant liée au premier processus est très faible par rapport au second. Ce résultat est en contradiction avec l'hypothèse de Kotov et al.

[5] qui avaient considéré, dans le cas de l'élaboration de films d'argent, que la réaction se produisait uniquement au niveau de l'interface air/liquide.

D'après le figure 3.7, il semble donc que la réaction se produisant au niveau des bords du film métallique n'a qu'une faible influence sur la réponse en courant. Celle-ci est probablement masquée par le processus majoritaire, induisant la croissance linéaire.

Nous pouvons conclure de cette étude que la majorité du courant d'électrolyse enregistré est associée à la réduction des anions tétrachloroaurates provenant du sein de la solution (croissance linéaire du dépôt). Le processus d'électrodépôt est principalement contrôlé par le transport des ions métalliques du volume de la solution vers la surface de l'agrégat. L'augmentation de la vitesse de propagation "bidimensionnelle" (croissance "planaire") des dépôts d'or avec le potentiel imposé n'est pas associée à une variation de la densité de courant global d'électrolyse. Ce phénomène laisse supposer que la croissance "planaire" des agrégats à l'interface air/liquide est associée à un processus local lié à la présence du film de Langmuir et qui dépend du potentiel imposé. Ce processus semble être distinct de celui en solution sans toutefois être majoritaire.

Dans ces conditions, il est important de comprendre comment le potentiel imposé contrôle la vitesse de croissance "planaire" des dépôts d'or.

A.2 Une croissance contrôlée par le potentiel d'électrolyse :

Nous allons dans cette partie mettre en évidence que le processus local d'électrodépôt de l'or à l'interface air/liquide est contrôlé par le potentiel imposé. Nous commencerons par une étude par voltampérométrie cyclique pour déterminer les conditions de potentiel sous lesquelles la croissance "planaire" a lieu. Nous utiliserons, ensuite, certains paramètres déduits des mesures effectuées dans la section précédente (à savoir la vitesse de croissance et la charge de d'électrodépôt) afin de mettre en évidence l'existence probable d'une transition de mode de croissance des dépôts dépendante du potentiel. Enfin, l'étude de la dynamique de la formation des agrégats métalliques nous permettra d'émettre des hypothèses quant aux raisons de l'existence d'une telle transition.

A.2 1 Une transition dans le mode de croissance :

Nous avons mesuré l'évolution du courant lorsque l'électrode de travail positionnée à la surface de la solution est soumise à un balayage lent de potentiel. Dans ces conditions, un film métallique peut se former le long de la surface de la solution durant l'enregistrement du voltampérogramme. Nous avons simultanément filmé la formation du dépôt, afin de mettre en évidence une dépendance entre la morphologie des agrégats et le potentiel imposé.

Nous avons reporté sur la figure 3.9 la réponse voltampérométrique ainsi que des photographies de la zone autour de l'électrode durant le balayage en potentiel.

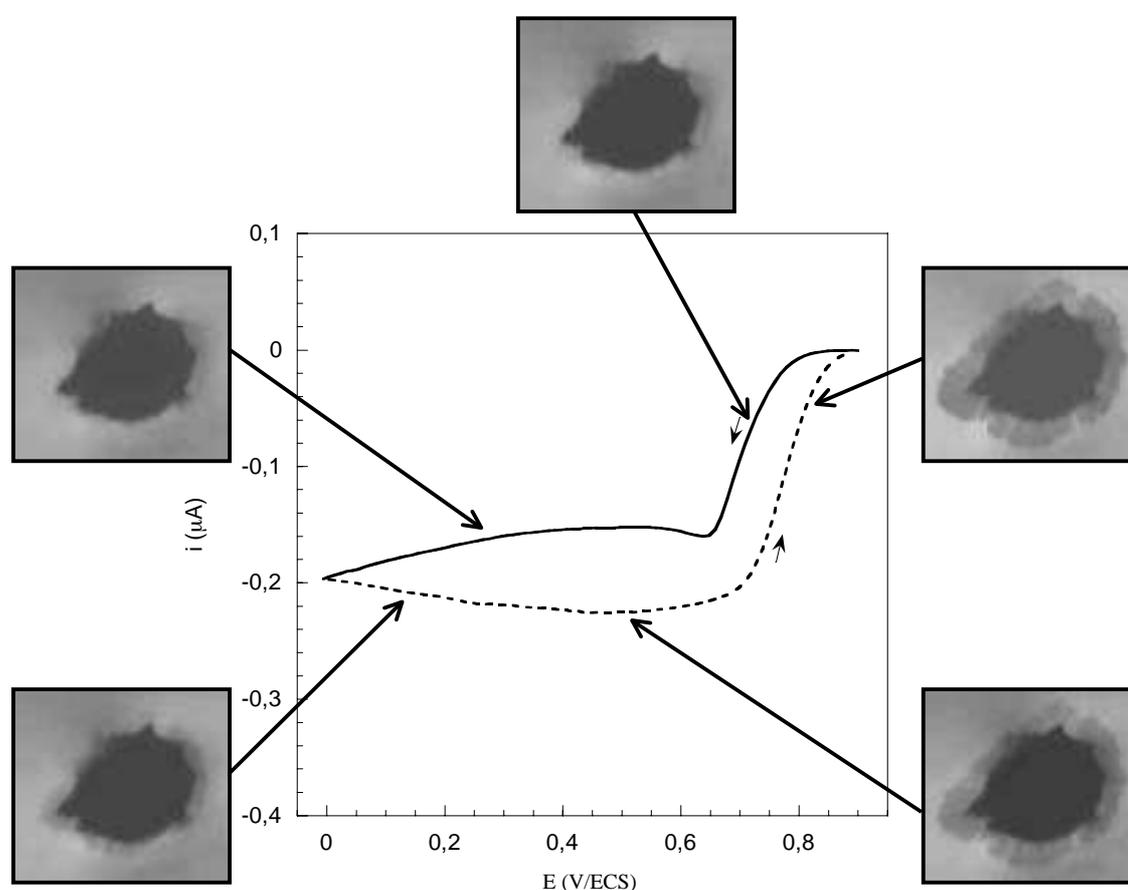


Figure 3.9 : Réponse en voltampérométrie cyclique d'une électrode d'or à l'interface air/liquide en présence d'une monocouche de DODA (— balayage aller ; --- balayage retour) et photographies de la surface de la solution autour de l'électrode pour différents potentiels durant le balayage.

Paramètres : $[HAuCl_4] = 10^{-3}M$; DODA $A = 75 \text{ \AA}^2/\text{molécule}$
balayage entre 0,9 V/ECS et 0 V/ECS ; $v_b = 0,01 \text{ V/s}$
ET = Au ($\varnothing 0,2 \text{ mm}$) ; CE = Au ; Ref = ECS

On remarque que le balayage retour passe sous le balayage aller. Ce phénomène est caractéristique d'une augmentation de la surface de l'électrode durant la formation du dépôt [10]. En effet, nous avons déjà indiqué que le dépôt à l'interface air/liquide agit comme une

extension de l'électrode. Ainsi, si l'aire de l'électrode augmente durant le balayage de potentiel, le courant enregistré augmente également. Les images prises durant l'expérience confirment la croissance d'un film métallique autour de l'électrode.

D'autre part, on peut remarquer que le potentiel situé à la mi-hauteur de la vague retour est supérieur à celui correspondant à la vague aller. Ce phénomène indique qu'il semble plus facile d'effectuer la réduction des anions AuCl_4^- à la surface du film métallique que sur l'électrode. En effet, la valeur de ce potentiel dépend des paramètres thermodynamiques de la réaction électrochimique (i.e. E°) [11].

Enfin, si l'on observe la forme de la courbe aller, on remarque qu'après le petit pic de réduction des ions tétrachloroaurates situé vers $E = 0,6 \text{ V/ECS}$, la valeur du courant recommence à devenir de plus en plus négative pour $E = 0,35 \text{ V/ECS}$. Cette décroissance se prolonge lors du balayage retour jusqu'à ce que E soit de l'ordre de $0,55 \text{ V/ECS}$. Afin de corréler ce comportement à la croissance le long de l'interface, nous avons mesuré l'évolution du rayon bidimensionnel des films métalliques durant l'expérience voltampérométrique.

La figure 3.10 reporte la variation du rayon des films d'or en fonction du temps et la variation du potentiel durant l'enregistrement du voltampérogramme.

On remarque que la courbe représentant la variation du rayon en fonction du temps a une forme en S. Ainsi, au dessus d'une certaine gamme de potentiel, la croissance le long de l'interface air/liquide n'a pas lieu. Tout du moins, il ne nous a pas été possible de déterminer une variation notable du rayon des films métalliques. Le domaine de potentiel dans lequel nous avons pu déterminer une variation du rayon des dépôts est symbolisé par les deux traits verticaux sur la figure 3.10. Ainsi, nous avons estimé qu'au balayage aller, la croissance "planaire" démarre vers $0,35 \text{ V/ECS}$. Elle s'arrête au balayage retour vers $0,6 \text{ V/ECS}$. Nous en déduisons que le domaine de potentiel dans lequel le courant diminue sur le voltampérogramme de la figure 3.9 est associé à celui dans lequel la croissance le long de l'interface air/liquide se produit. L'écart visible entre le potentiel d'amorçage de la croissance "planaire" (i.e. $0,35 \text{ V/ECS}$) et celui de l'arrêt (i.e. $0,6 \text{ V/ECS}$) peut être lié au fait que la réaction sur la surface du dépôt d'or soit thermodynamiquement plus favorable que sur l'électrode. Ainsi, il semble que l'amorçage de la formation des dépôts nécessite l'application d'un potentiel plus négatif que celui requis pour leur croissance.

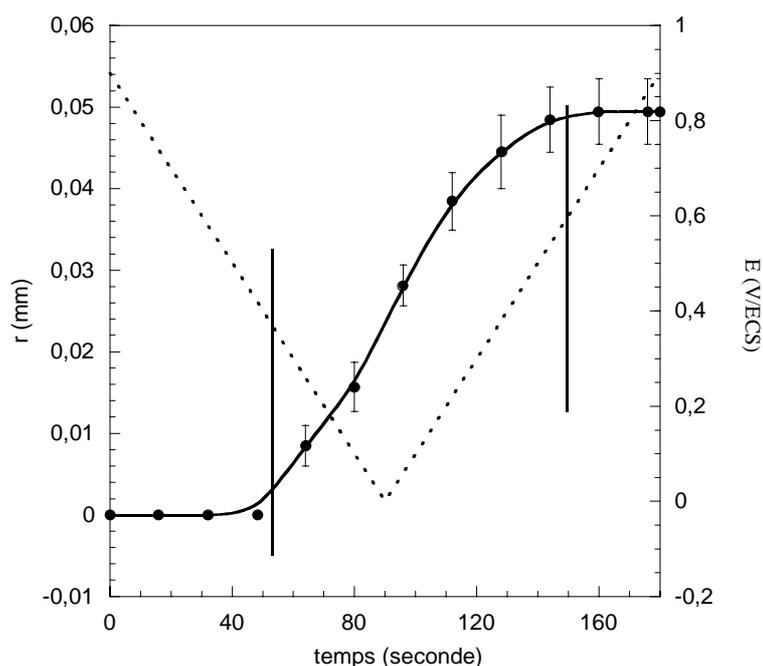


Figure 3.10 : Evolution du rayon des films à l'interface air/liquide durant une expérience de voltampérométrie cyclique et représentation de la variation du potentiel en fonction du temps : (*) r(t) ; (---) E(t)
 Paramètres : $[HAuCl_4] = 10^{-3}M$; DODA $A = 75 \text{ \AA}^2/\text{molécule}$
 balayage entre 0,9 V/ECS et 0 V/ECS ; $v_b = 0,01 \text{ V/s}$
 ET = Au (\varnothing 0,2mm) ; CE = Au ; Ref = ECS

Nous avons tracé sur la figure 3.11 la variation de la vitesse de croissance "planaire" des dépôts à l'interface air/liquide en fonction du potentiel appliqué. Ces valeurs ont été déduites des mesures de variation temporelle des rayons bidimensionnels des dépôts lors de l'électrodépôt par imposition d'un potentiel fixé.

L'évolution de la vitesse de croissance en fonction du potentiel imposé est relativement linéaire. Toutefois, il apparaît un changement de pente vers $E = 0,35 \text{ V/ECS}$. Ainsi, la relation qui existe entre le potentiel appliqué et la vitesse de croissance "planaire" des films d'or dépend elle-même du potentiel appliqué. Cette représentation met en évidence l'existence d'un potentiel de transition correspondant à un changement de comportement de l'évolution de la vitesse de croissance des dépôts.

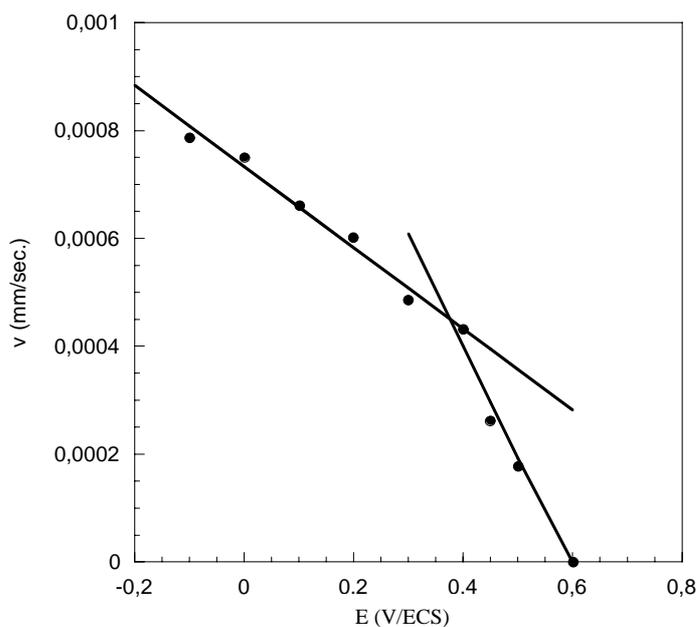


Figure 3.11 : Evolution de la vitesse de croissance "planaire" des dépôts métalliques en fonction du potentiel appliqué lors de la formation de dépôts à potentiel fixé (valeurs calculées à partir des mesures des rayons des dépôts)

Par ailleurs, nous avons étudié l'évolution de la charge moyenne, déterminée par intégration du courant d'électrolyse, nécessaire à la formation d'un agrégat de 0,1 mm de diamètre en fonction du potentiel imposé (cf. fig. 3.12).

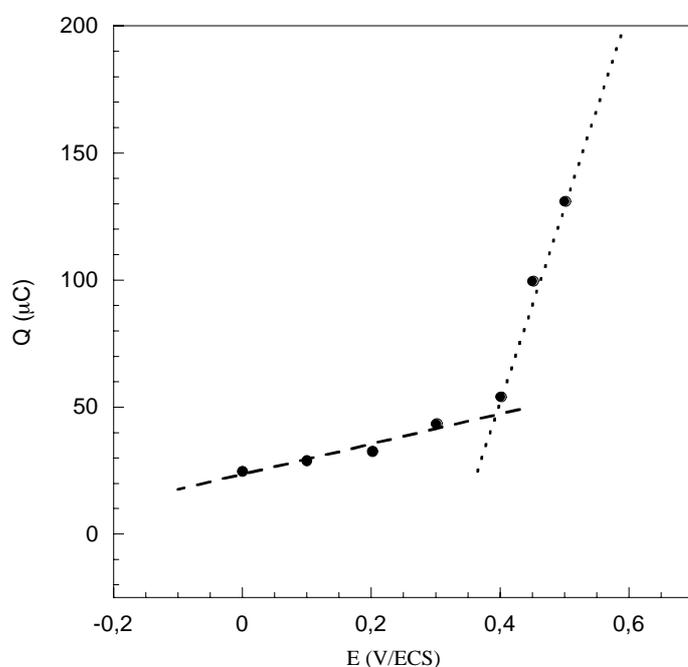


Figure 3.12 : Evolution de la charge nécessaire à l'élaboration d'un dépôt de 0,1mm de diamètre à l'interface air/liquide en fonction du potentiel d'électrolyse. Paramètres : $[HAuCl_4] = 10^{-3}M$; DODA A = $75 \text{ \AA}^2/\text{molécule}$; ET = Au (\varnothing 0,2mm) CE = Au ; Ref = ECS

Comme on peut le remarquer, plus le potentiel imposé est négatif, plus la charge nécessaire à la formation d'un film métallique de taille donnée diminue. Un tel phénomène a déjà été observé par Oberholtzer et al. [14] dans le cas de l'électrodépôt du cuivre en cellule confinée. Dans leur situation, il était accompagné d'un changement significatif de la morphologie des dépôts. En effet, ceux-ci présentaient des structures de plus en plus ouvertes, pour lesquelles la quantité de matière nécessaire à leur croissance diminuait. Nous pouvons donc penser que ce type de comportement se produit également dans notre cas. Zeiri et al. ont constaté une évolution de la morphologie des dépôts d'argent à l'interface air/liquide en abaissant le potentiel imposé [6], les agrégats passant d'une forme de disque à une structure ramifiée.

Dans notre cas, on remarque également qu'il apparaît une rupture de pente aux alentours de $E = 0,4$ V/ECS dans l'évolution de la charge de d'électrodépôt. Ce phénomène semble donc associé au changement de pente dans la variation de la vitesse de croissance "planaire" des dépôts (cf. fig. 3.11), confirmant un probable changement de mode de croissance des dépôts.

L'étude par voltampérométrie cyclique nous a permis de mettre en évidence l'existence d'un domaine de potentiel dans lequel la croissance "planaire" le long de l'interface air/liquide est favorisée. En effet, il apparaît que lors du balayage en potentiel, la croissance "planaire" ne s'amorce qu'après le pic de réduction des ions tétrachloroaurates. De plus, celle-ci paraît être totalement inhibée lorsque E est supérieur ou égal à $0,6$ V/ECS. Il apparaît que l'augmentation de la vitesse de croissance "planaire" des films d'or est relativement linéaire et présente un changement de pente lorsque le potentiel est de l'ordre de $0,35$ V/ECS. La quantité de charge nécessaire à l'élaboration d'un dépôt ayant un rayon donné diminue avec le potentiel et présente également un changement de pente.

L'ensemble de ces résultats laisse apparaître l'existence d'une transition dans le mode de croissance des agrégats d'or, intervenant pour une certaine valeur du potentiel imposé. Nous pouvons alors supposer qu'une telle transition va s'accompagner d'un changement dans la morphologie des agrégats. Nous avons alors choisi d'étudier plus précisément la dynamique de croissance des films métalliques en fonction du potentiel imposé.

A.2.2 Analyse de la dynamique de croissance :

La figure 3.13 représente des photographies prises à des temps équivalents pour des dépôts formés à des surtensions différentes.

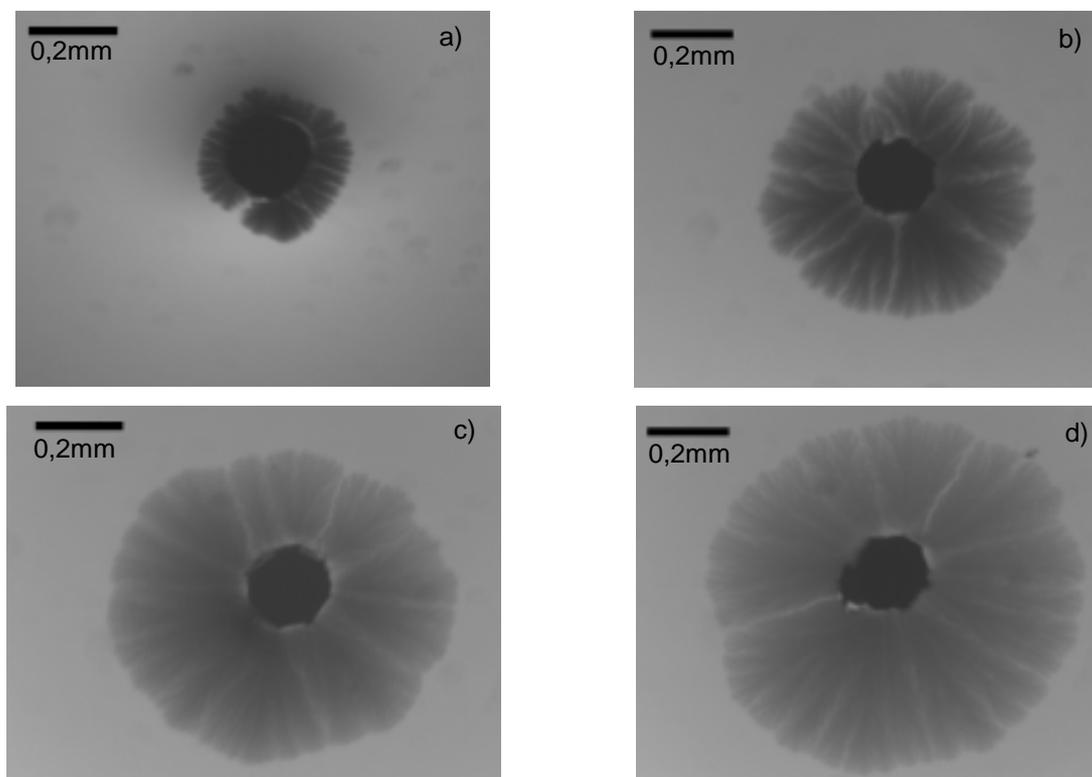


Figure 3.13 : Photographies de dépôts d'or à l'interface air/liquide
a) $E = 0,5$ V/ECS ; b) $E = 0,4$ V/ECS ; c) $E = 0,3$ V/ECS ; d) $E = 0$ V/ECS
Paramètres : $[HAuCl_4] = 10^{-3}M$; DODA $A = 75 \text{ \AA}^2/\text{molécule}$; ET = Au ($\text{\O} 0,2\text{mm}$)
CE = Au ; Ref = ECS
(Photographies prises après 10 minutes de croissance)

On peut remarquer sur l'ensemble des photographies de la figure 3.13 que les dépôts sont circulaires et denses. Ils ont tous une morphologie globalement similaire. Il n'y a pas la formation d'agrégats ramifiés pouvant justifier la diminution de la charge nécessaire à leur croissance observée sur la figure 3.12. Ce phénomène n'est donc pas comparable à celui constaté par Oberholtzer et al. [14]. Cependant, on remarque que les dépôts formés aux potentiels les plus positifs paraissent légèrement plus sombres, ayant une structure plus compacte que ceux obtenus pour les potentiels plus négatifs. Ainsi, il semblerait que la transition observée précédemment pour la vitesse de croissance (cf. fig. 3.11) n'implique pas un changement drastique de la morphologie des films métalliques. Par contre, cela pourrait indiquer que les premiers sont plus épais que les derniers.

Il faut également noter que la description rapide du mode de formation des films métalliques à l'interface air/liquide présentée au § A.1.1 (cf. fig. 3.4) est valable pour l'ensemble du domaine de potentiel que nous avons exploré.

Afin de mieux comprendre quel est le processus global de génération d'un dépôt d'or à la surface de la solution électrolytique, nous avons étudié *in-situ* la dynamique de croissance. Pour cela nous avons cherché à estimer l'épaisseur des dépôts à l'aide de la mesure de l'intensité lumineuse transmise au travers des films métalliques, en traitant numériquement les images enregistrées durant leur croissance. Cependant, il faut savoir que l'intensité lumineuse transmise au travers d'un échantillon métallique homogène d'épaisseur h suit une loi exponentielle ($I \propto I_0 e^{-h}$) [15]. Cette loi dépend de la longueur d'onde de la lumière incidente et de l'indice optique de l'échantillon étudié. Comme nous utilisons une lumière blanche polychromatique, nous ne pouvons déduire de nos mesures de profils en intensité transmise une valeur quantitative de l'épaisseur des dépôts. Cependant, nous pouvons considérer que ces mesures nous permettent de comparer de façon très qualitative l'épaisseur d'un film métallique à différents instants de sa croissance d'une part, et celle de différents films métalliques au même temps de croissance d'autre part.

Pour cela, nous définissons un paramètre \tilde{h} qui sera considéré dans la suite de cette thèse comme étant l'épaisseur qualitative mesurée à partir de l'intensité lumineuse transmise au travers des dépôts. Ce paramètre est calculé suivant l'équation :

$$\tilde{h} = \ln \frac{I_{0\text{exp}}}{I_{\text{exp}}} \quad (3.2)$$

avec I_{exp} intensité lumineuse transmise mesurée expérimentalement au travers des dépôts et $I_{0\text{exp}}$ celle obtenue avant l'imposition du potentiel.

Cette définition nous permet de nous affranchir de la luminosité ambiante et ainsi de pouvoir comparer nos résultats.

Toutefois, il est important de noter que cette mesure est limitée par la sensibilité de la caméra que nous utilisons pour nos expériences. Celle-ci digitalise les images enregistrées en 255 niveaux de gris. Dans ces conditions, la valeur calculée pour \tilde{h} ne sera pas significative lorsque les dépôts seront très épais ($I_{\text{exp}} \approx 0$). Nous avons pris en compte cette contrainte expérimentale et nous estimerons dans la suite de ce travail que lorsque la valeur de \tilde{h} sera supérieure ou égale à 1, la mesure ne sera plus représentative de l'épaisseur des dépôts.

La figure 3.14 représente les profils moyens en partant du bord de l'électrode vers celui du film métallique (paramètre d sur la figure) à différents instants de sa croissance pour un potentiel imposé de 0,1 V/ECS.

On observe sur la figure 3.14 que le centre du film métallique apparaît à tout instant plus épais que ses bords. Ce phénomène, également observé par Zeiri et al. [16] lors de la croissance de dépôts d'argent à l'interface entre deux liquides non-miscibles, est attribué à la différence de durée d'électrodépôt entre la région près de l'électrode et celle des bords du film. Par ailleurs, on remarque que l'épaisseur qualitative (\tilde{h}) des dépôts augmente avec le temps d'électrolyse parallèlement au processus de croissance "planaire".

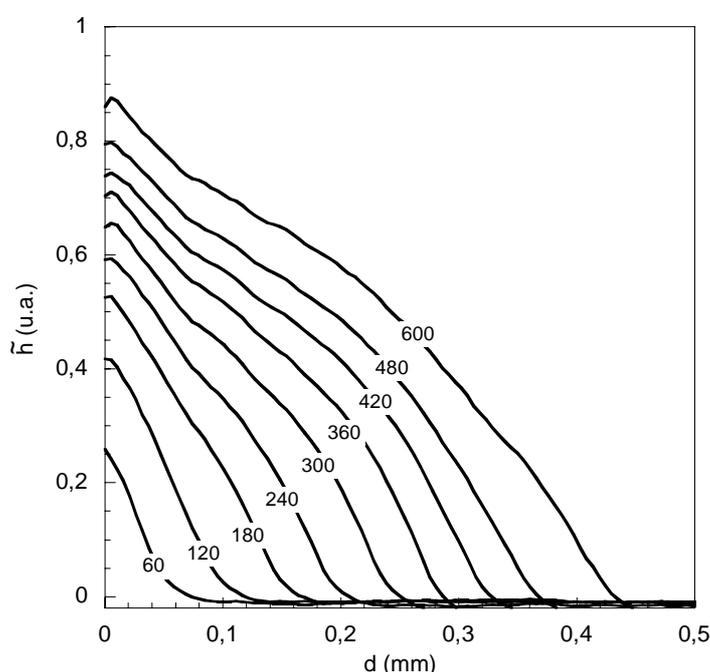


Figure 3.14 : Profil en épaisseur qualitative des dépôts d'or à différents instants de la croissance
 Paramètres : $[HAuCl_4] = 10^{-3} M$; $DODA A = 75 \text{ \AA}^2/\text{molécule}$; $E_{imp} = 0,1 V$
 ET = Au ($\varnothing 0,2\text{mm}$) ; CE = Au ; Ref = ECS
 (les chiffres sur les courbes correspondent au temps en secondes)

Il semble donc que le film métallique s'épaississe durant tout le processus de formation du dépôt. Cela confirme que l'électrodépôt de l'or se produit sur l'ensemble de la surface du dépôt comme les mesures du courant nous l'avaient indiqué. L'écart entre l'intensité maximale de deux profils successifs décroît avec le temps. Une explication possible à ce phénomène peut être associée à la vitesse de la réaction sous le film métallique. En effet, nous avons montré que le courant qui est représentatif de la vitesse de propagation perpendiculairement à l'interface décroît en $t^{-1/2}$. Ainsi, plus le temps d'électrolyse sera important, plus l'épaississement du dépôt sera lent.

Afin d'étudier de façon plus précise l'influence du potentiel appliqué sur la dynamique de l'épaississement des films métalliques, nous avons cherché à estimer la variation de l'épaisseur des dépôts durant la croissance par un autre moyen. Pour cela, nous avons utilisé la mesure de la quantité de charges passée au travers de la cellule électrochimique durant une expérience de d'électrodépôt. Nous avons considéré que seule la réduction des anions AuCl_4^- avait lieu. Par ailleurs, nous avons estimé à la vue des résultats précédents (cf. § A.2.2) que la part du courant liée à la croissance "planaire" du film métallique était négligeable par rapport à celle associée à la croissance linéaire sous le dépôt. Ainsi, la majorité des charges passées durant l'expérience correspondent à l'épaississement des films métalliques. Enfin, pour simplifier la géométrie du système, nous avons considéré que les agrégats d'or ont une forme de cylindre plein. Ainsi, il est possible de calculer une épaisseur moyenne $\bar{h}(t)$ suivant l'équation :

$$\bar{h}(t) = \frac{M_{\text{Au}}}{nF\rho_{\text{Au}}\pi r^2(t)} \int_0^t i(u) du \quad (3.3)$$

Avec M_{Au} masse molaire de l'or (196,97 g/mol), ρ_{Au} masse volumique de l'or (1932 kg/m³), n nombre d'électrons échangés dans le processus d'électrodépôt ($n = 3$), F constante de Faraday (96500 C/mol), $r(t)$ mesure du rayon bidimensionnel du dépôt au temps t .

Nous avons tracé sur la figure 3.15 l'évolution en fonction du temps de l'épaisseur moyenne des dépôts calculée $\bar{h}(t)$ durant leur croissance pour différents potentiels imposés.

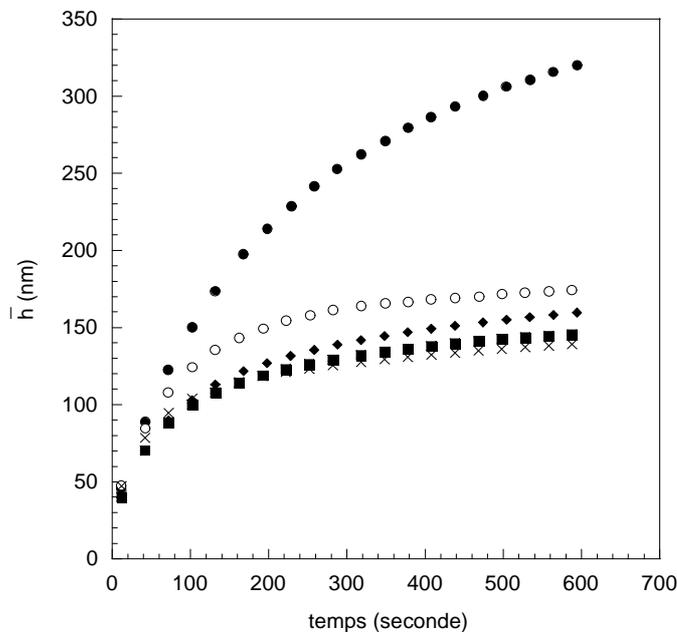


Figure 3.15 : Evolution temporelle de l'épaisseur moyenne des dépôts calculée à partir de l'équation (3.3) pour : (●) E = 0,5 V/ECS ; (○) E = 0,4 V/ECS ; (◆) E = 0,3 V/ECS ; (■) E = 0,2 V/ECS ; (×) E = 0 V/ECS
 Paramètres : $[\text{HAuCl}_4] = 10^{-3} \text{ M}$; DODA A = 75 Å²/molécule
 ET = Au (Ø 0,2mm) ; CE = Au ; Ref = ECS

On peut remarquer que toutes ces courbes obtenues pour différentes valeurs du potentiel imposé présentent un ralentissement de la croissance de $\bar{h}(t)$ avec le temps comme l'indiquait la mesure des profils en intensité transmise (cf. fig. 3.14). Toutefois, il est important de noter que les dépôts obtenus aux potentiels plus positifs apparaissent comme étant plus épais que ceux formés aux potentiels inférieurs, comme nous l'avons constaté visuellement sur la figure 3.13. Enfin, lorsque le potentiel d'électrolyse est inférieur à 0,3 V/ECS, il semble que les courbes de l'évolution de l'épaisseur moyenne des agrégats ne change quasiment plus. En effet, elle varie uniquement entre 145 nm et 130 nm après 10 minutes d'imposition plus le potentiel imposé devient négatif.

Ce calcul reste très qualitatif en raison de la forme cylindrique imposée pour la géométrie des dépôts et du fait que l'on considère que tout le courant d'électrolyse sert uniquement à la réduction du complexe Au(III). Toutefois, la figure 3.15 met en évidence que l'épaisseur des films métalliques dépend du potentiel d'électrolyse. Le contrôle de ce paramètre doit donc permettre celui de l'aspect dimensionnel des films métalliques.

Afin de mettre en évidence un tel phénomène, nous avons cherché à estimer un rapport d'anisotropie pour les films d'or. Pour cela, nous avons choisi de diviser la valeur du rayon moyen du film d'or en nm (r) par la valeur de l'épaisseur moyenne calculée en nm $\bar{h}(t)$. Il est certain que la valeur de ce rapport reste uniquement une estimation qualitative de l'aspect anisotrope des dépôts. Toutefois, nous pouvons penser que celle-ci doit augmenter plus le film métallique aura un aspect bidimensionnel.

La figure 3.16 représente l'évolution du rapport d'anisotropie des films d'or en fonction du potentiel imposé. On remarque que plus le potentiel d'électrolyse devient négatif plus le rapport r/\bar{h} augmente. Cependant, lorsque le potentiel est égal à $-0,1$ V/ECS, on constate une légère chute de la valeur de ce rapport. Ce phénomène est probablement associé au fait qu'à ce potentiel une partie du courant d'électrolyse sert à la réduction du proton. Son intégration à ce potentiel donne donc une valeur de l'épaisseur moyenne \bar{h} erronée, impliquant une surestimation de l'épaisseur du dépôt. Toutefois, il est possible de noter que les films métalliques formés à $E = 0$ V/ECS ont un aspect bidimensionnel plus marqué que ceux formés à $E = 0,5$ V/ECS. Cette représentation du rapport d'anisotropie semble confirmer que l'aspect tridimensionnel des dépôts dépend du potentiel imposé. De plus, il semble que la transition que nous avons observée pour la vitesse de croissance (cf. fig. 3.11) et pour la charge d'électrodépôt (cf. fig. 3.12) à $E \approx 0,35$ V/ECS est également observable. Par

comparaison de l'ensemble de ces courbes, nous pouvons déduire que plus la vitesse de propagation le long de l'interface est lente, plus la charge nécessaire à la formation du dépôt est importante, et plus le dépôt est épais.

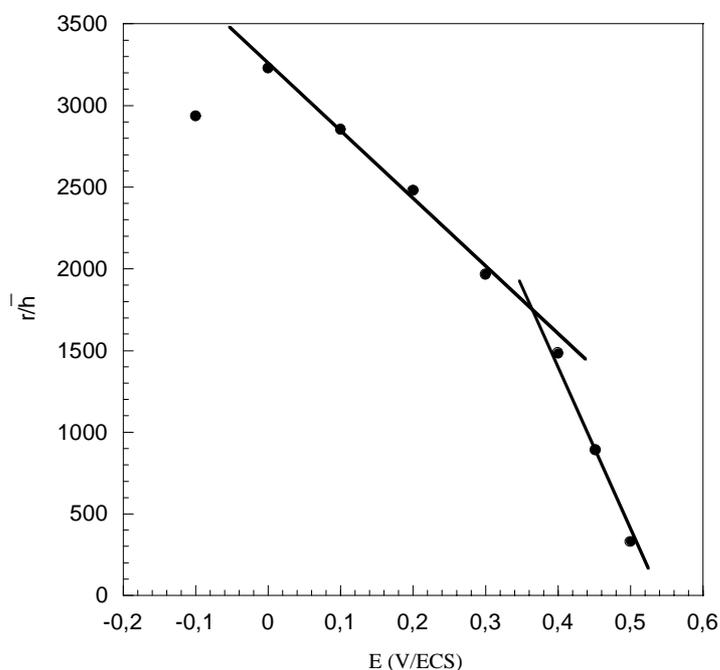


Figure 3.16 : Evolution du rapport d'anisotropie (r/\bar{h}) (voir texte) des films d'or en fonction du potentiel imposé.
 Paramètres : $[HAuCl_4] = 10^{-3}$ M ; DODA $A = 75 \text{ \AA}^2/\text{molécule}$; ET = Au (\varnothing 0,2mm)
 CE = Au ; Ref = ECS
 (épaisseurs et rayons déterminés après 600 secondes de croissance)

L'ensemble de ces courbes semble indiquer qu'il existe bien une transition dans la croissance "planaire" des films d'or pour $E \approx 0,35$ V/ECS. Celle-ci concerne la vitesse de propagation horizontale de l'agrégat, impliquant également une modification de l'épaississement des dépôts. Cependant, il ne se produit pas de changement global de la morphologie et du mode de croissance.

A.3 Conclusion :

Nous avons apporté dans le début de ce chapitre la preuve expérimentale de l'importance de la présence d'une monocouche de DODA vis-à-vis de l'élaboration électrochimique de dépôts d'or à l'interface air/liquide. Nous avons montré que ces films métalliques croissent de façon circulaire autour de l'électrode. Cette croissance est relativement stationnaire dans le

temps et ne semble pas être influencée par la résistance électrique des agrégats formés. Par ailleurs, ceux-ci agissent comme une extension de l'électrode, ce qui engendre une augmentation régulière de la réponse en courant au cours du temps. Toutefois, nous avons mis en évidence que la majorité du processus d'électrodépôt est limité par le transport des ions tétrachloroaurates du sein de la solution vers la surface sous le dépôt. Cela pourrait s'expliquer par le fait que si la vitesse de la réaction d'électrodépôt globale des films métalliques reste relativement constante en fonction du potentiel imposé, seule la vitesse de croissance le long de l'interface air/liquide du dépôt augmente quand E diminue.

On peut alors supposer que la réduction des anions AuCl_4^- adsorbés sous la monocouche de DODA nécessite l'imposition d'un potentiel inférieur à celui permettant la réduction des ions tétrachloroaurates en solution. Une telle différence entre ces deux potentiels de réduction des anions AuCl_4^- pourrait alors expliquer la transition de mode de croissance observée lorsque l'on diminue le potentiel imposé.

Comme nous l'avons indiqué au chapitre 2, la méthode galvanostatique permet d'étudier l'évolution temporelle du potentiel au cours d'une expérience de formation d'un dépôt. Nous espérons, par l'utilisation de cette méthode, pouvoir mettre en évidence qu'il existe deux potentiels différents de réduction des ions tétrachloroaurates en présence de la monocouche organique. De plus, nous pensons qu'elle nous permettra également d'explicitier davantage les processus mis en jeu lors de la croissance des dépôts d'or à l'interface air/liquide.

B. L'ELECTRODEPOT PAR IMPOSITION DU COURANT :

Nous commencerons cette section par une observation qualitative des différents aspects du processus de croissance des dépôts à l'interface air/liquide. Puis, nous mettrons en évidence l'existence de deux couples rédox distincts liés à la présence de la monocouche de DODA. De plus, nous montrerons que la maîtrise des paramètres expérimentaux du mode d'élaboration des agrégats d'or nous a permis d'en contrôler la croissance par l'imposition d'une rampe de courant judicieusement choisie.

B.1 La croissance par voie galvanostatique :

B.1.1 Une transition au cours de la croissance :

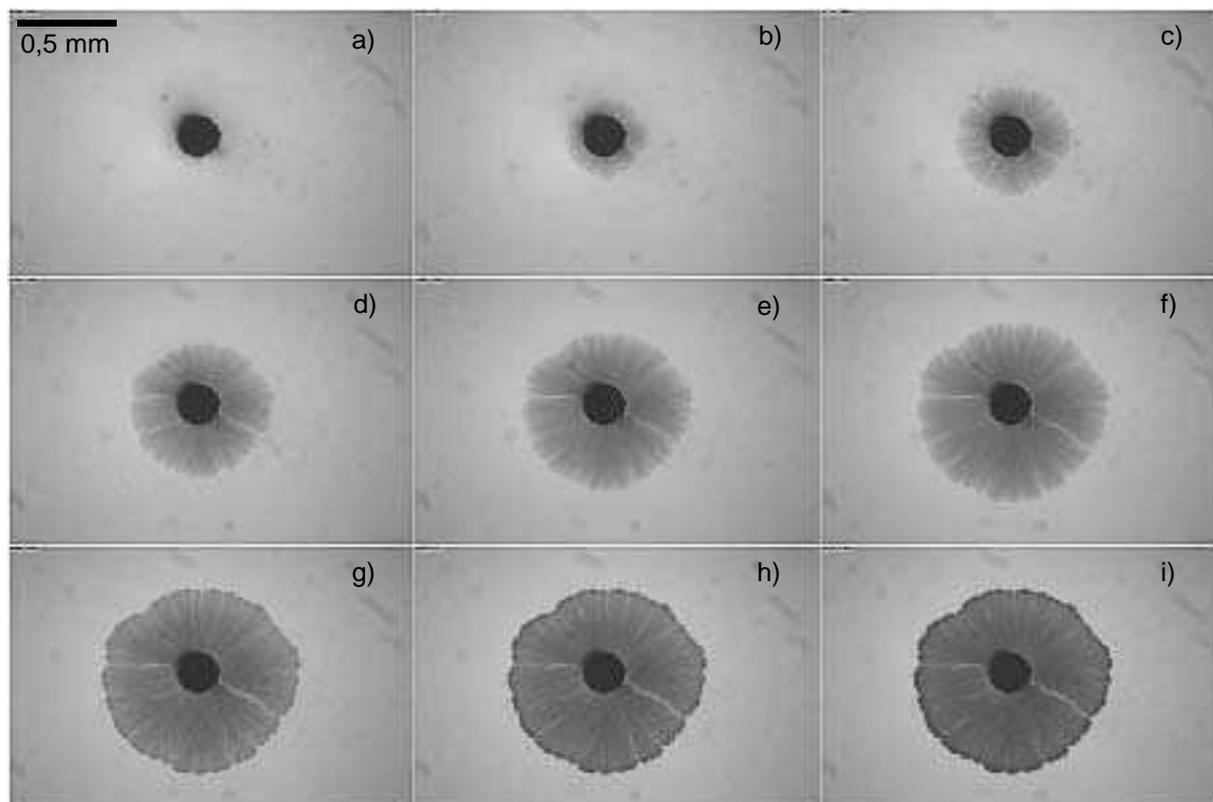


Figure 3.17 : Photographies à différents instants de la croissance d'un dépôt d'or à l'interface air/liquide par voie galvanostatique
Paramètres : $[\text{HAuCl}_4] = 10^{-3} \text{ M}$; DODA A = $75 \text{ \AA}^2/\text{molécule}$; $i_{\text{imp}} = -0,8 \mu\text{A}$
ET = Au ($\text{\O} 0,2\text{mm}$) ; CE = Au ; Ref = ECS
(Intervalle de temps entre deux images : 90 secondes)

Afin de décrire le mode de croissance des dépôts à l'interface air/liquide en présence d'une monocouche de DODA, nous avons reproduit sur la figure 3.17 une série de photographies prises pendant une expérience représentative de la croissance par voie galvanostatique.

On constate que comme dans le cas d'électrodépôt par voie potentiostatique, le film d'or croît en formant un disque homogène centré sur l'électrode. La croissance "planaire" paraît régulière et uniforme durant un certain temps (cf. fig 3.17 images a à g). Elle semble ensuite stopper, seul un assombrissement du dépôt lié à son probable épaissement étant visible (cf.

fig. 3.17 images h et i). Cette observation laisse supposer qu'il existe une transition du mode de croissance du film métallique au cours de l'électrodépôt par imposition d'un courant fixé.

Afin de mieux comprendre le processus global de la croissance galvanostatique des films d'or, nous avons déterminé les profils en intensité lumineuse transmise au travers du dépôt comme dans le cas de l'électrodépôt potentiostatique (cf. § A.2.2). La figure 3.18 représente les profils moyens correspondants à l'expérience de la figure 3.17.

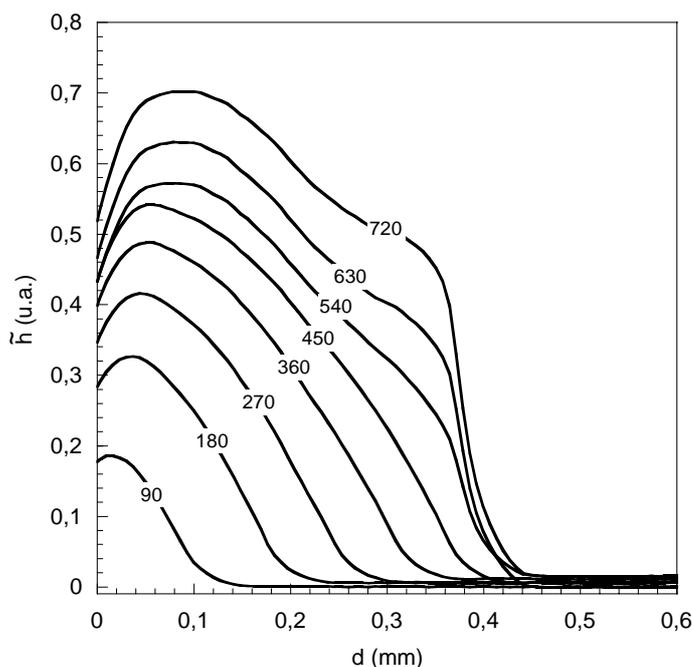


Figure 3.18 : Forme des profils en épaisseur qualitative* d'un dépôt d'or à différents instants de la croissance
 Paramètres : $[HAuCl_4] = 10^{-3} M$; DODA $A = 75 \text{ \AA}^2/\text{molécule}$; $i_{imp} = -0,8 \mu A$
 ET = Au ($\varnothing 0,2\text{mm}$) ; CE = Au ; Ref = ECS
 (les chiffres sur les courbes correspondent au temps en seconde)

On peut constater sur la figure 3.18 que l'allure des profils est, durant les 540 premières secondes de l'électrodépôt, relativement similaire à celle observée dans le cas de l'électrodépôt potentiostatique (cf. fig. 3.14). En effet, le dépôt croît à la fois à la surface de la solution mais également en volume. Cela montre que l'ensemble de la surface de l'agrégat d'or participe à la croissance. Par contre, au delà de 540 secondes d'électrodépôt, il apparaît que la propagation du dépôt le long de l'interface air/liquide est stoppée, et que seul l'épaississement de celui-ci a lieu. Cette représentation confirme l'observation qualitative que nous avons faite lors de l'étude de la figure 3.17.

* \tilde{h} sur la figure est déterminée par l'équation (3.2)

Toutefois, on peut noter qu'à la différence de l'électrodépôt par voie potentiostatique la transition entre une croissance "planaire" majoritaire et une croissance avec épaissement du dépôt a lieu durant l'expérience.

Nous avons également représenté sur la figure 3.19 la variation du potentiel enregistré durant l'expérience.

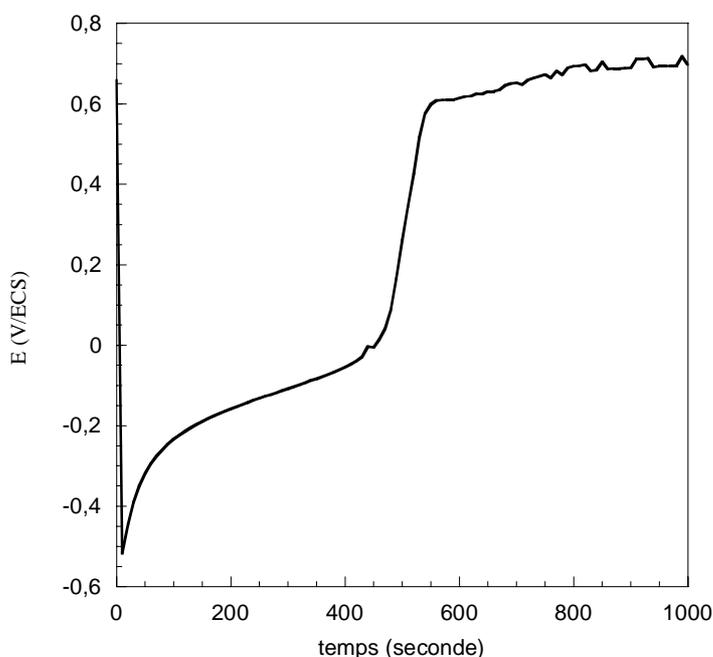


Figure 3.19 : Evolution du potentiel en fonction du temps correspondant à l'expérience de la figure 3.18
 Paramètres : $[HAuCl_4] = 10^{-3} M$; DODA A = $75 \text{ \AA}^2/\text{molécule}$; $i_{\text{imp}} = -0,8 \mu A$
 ET = Au ($\varnothing 0,2\text{mm}$) ; CE = Au ; Ref = ECS

On remarque que la croissance le long de l'interface air/liquide s'accompagne d'une variation du potentiel enregistré en forme de S. En effet, après une chute brutale du potentiel durant les premières secondes de l'imposition du courant d'électrolyse jusqu'à $-0,5 \text{ V/ECS}$, celui-ci augmente de façon relativement abrupte, puis plus régulièrement durant environ 500 secondes pour atteindre un potentiel de 0 V/ECS . Il se produit alors un saut brutal du potentiel qui atteint une valeur de l'ordre de $0,6 \text{ V/ECS}$. Durant la suite de l'expérience, le potentiel reste relativement constant.

La forme de la réponse en potentiel observée sur la figure 3.19 peut faire penser à celle correspondant à l'étude par chronopotentiométrie d'un couple rédox en solution que nous avons présentée au chapitre 2 (cf. chap.2 fig. 2.3). En effet, dans ce cas, l'imposition d'un courant constant provoque également au bout d'une certaine période (correspondant au temps de Sand) un saut brutal du potentiel. Celui-ci se produit lorsque la concentration de l'espèce

oxydée à la surface de l'électrode devient très proche de zéro, que le système électrochimique soit rapide ou lent. La situation de la figure 3.19 ne correspond pas à ce cas de figure. En effet, la forme de la courbe apparaît comme étant inversée par rapport à ce que prévoiraient les calculs théoriques (cf. chap.2 eq. (2.30) et eq. (2.32)) dans le cas d'une réduction par chronopotentiométrie. Toutefois, le saut de potentiel que nous mesurons lors de l'électrodépôt à l'interface air/liquide indique qu'il se produit un changement dans le processus électrochimique mis en jeu.

En effet, si l'on associe la réponse en potentiel de la figure 3.19 à l'enregistrement des images vidéos de la figure 3.17 d'une part, et à la courbe des profils en intensité lumineuse de la figure 3.18 d'autre part, on peut remarquer que l'augmentation progressive du potentiel correspond à la période de croissance "planaire" du dépôt à l'interface air/liquide. Le saut de potentiel se produit quant à lui dès que la croissance "planaire" s'arrête et que seul l'épaississement du dépôt devient visible. Nous pouvons alors penser que le saut de potentiel est associé à la transition de mode de croissance des films métalliques.

On peut alors se demander qu'elles sont les causes d'une telle transition et si celle-ci est associée à celle observée dans le cas de l'électrodépôt par voie potentiostatique. Pour répondre à cela, nous avons choisi d'étudier plus en détails l'influence de l'intensité du courant imposé sur la réponse en potentiel et sur le mode de croissance des films métalliques.

B.1.2 Influence de l'intensité du courant imposé :

Nous avons reproduit sur la figure 3.20 la variation de la réponse en potentiel enregistré au cours de la formation de films d'or à l'interface air/liquide pour différents courants imposés.

On observe que quelle que soit l'intensité du courant imposé la forme générale de la variation du potentiel durant l'électrolyse reste comparable. En effet, il se produit toujours un saut de potentiel associé à une transition du mode de croissance des dépôts équivalente à celle observée sur la figure 3.17. Toutefois, on peut noter que le moment auquel se produit ce saut de potentiel se décale vers les temps de plus en plus longs, plus l'intensité du courant imposé est négative.

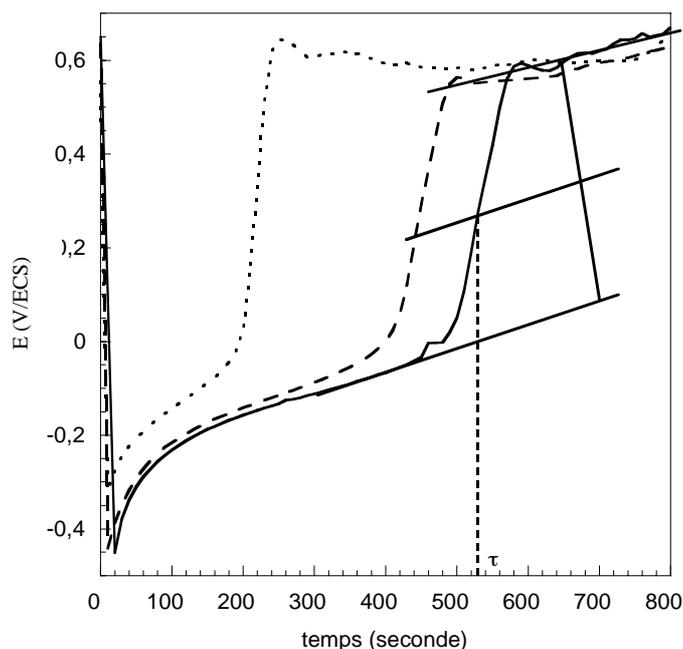


Figure 3.20 : Evolution du potentiel en fonction du temps pour différents courants imposés :
 (···) $-0,5 \mu\text{A}$; (---) $-0,7 \mu\text{A}$; (—) $-0,9 \mu\text{A}$
 Paramètres : $[\text{HAuCl}_4] = 10^{-3}\text{M}$; DODA $A = 75 \text{ \AA}^2/\text{molécule}$
 ET = Au ($\varnothing 0,2\text{mm}$) ; CE = Au ; Ref = ECS

Afin de pouvoir comparer entre elles les courbes de variation du potentiel de la figure 3.20, nous avons choisi de les représenter en fonction d'un temps adimensionnel (t/τ). Celui-ci correspond à la division du temps par le moment τ auquel se produit le saut de potentiel.

La figure 3.21 représente la variation du potentiel en fonction du temps adimensionnel (t/τ) pour différents courants d'électrolyse.

Comme on peut l'observer, toutes les évolutions du potentiel à différents courants imposés se superposent sur une seule courbe. Ce phénomène suggère que dans la gamme de courants étudiée, les processus électrochimiques mis en jeu lors de l'électrodépôt de l'or à l'interface air/liquide sont relativement similaires. Il semble alors que l'imposition d'un courant de plus en plus important implique principalement une augmentation du temps τ .

On remarque sur la figure 3.21 que dès l'imposition du courant le potentiel de l'électrode de travail devient très inférieur à 0 V/ECS. Ainsi, il est fort probable que la réduction du solvant se produise également aux premiers instants de l'expérience. Toutefois, ce phénomène ne semble pas inhiber la formation d'un dépôt à l'interface air/liquide.

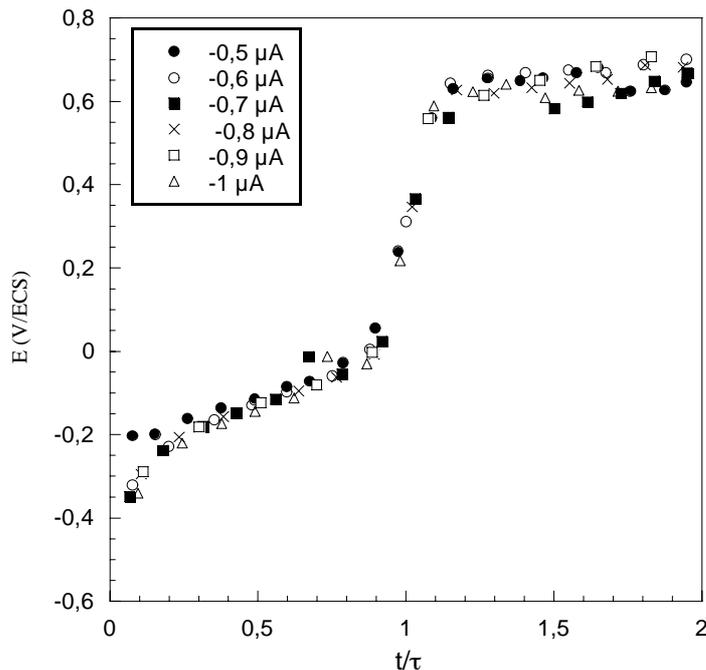


Figure 3.21 : Evolution du potentiel en fonction du rapport t/τ pour différents courants imposés
 Paramètres : $[\text{HAuCl}_4] = 10^{-3}\text{M}$; DODA A = $75 \text{ \AA}^2/\text{molécule}$
 ET = Au ($\text{Ø} 0,2\text{mm}$) ; CE = Au ; Ref = ECS

Par ailleurs, le potentiel après la transition ($t/\tau > 1$) apparaît comme étant relativement constant et proche de 0,6 V/ECS. Nous avons vu au début de ce chapitre lors de l'étude préliminaire de la réduction de AuCl_4^- par voltampérométrie cyclique, que ce potentiel correspond au pic de réduction de l'or (cf. § A.1.1). De plus, nous avons montré également qu'à ce potentiel la propagation des films métalliques le long de l'interface est fortement inhibée (cf. fig. 3.10).

Enfin, le potentiel au moment de la transition ($t/\tau = 1$) est $E = 0,33 \pm 0,03 \text{ V/ECS}$. Cette valeur est proche de celle à laquelle se produit la transition de mode de croissance que nous avons observée lors de l'étude de l'électrodépôt par voie potentiostatique (cf. § A.2.1). Cela semble indiquer qu'il existe une relation entre cette dernière et celle que nous observons au cours des électrodépôts par voie galvanostatique.

A la vue de ces résultats, il semble que comme dans le cas de l'électrodépôt par voie potentiostatique, cette méthode met également en évidence deux modes de formation des dépôts distincts dépendant du potentiel. Le premier, permettant la croissance "planaire" du dépôt a lieu lorsque le potentiel est inférieur à 0,33 V/ECS. Le second, qui est principalement la croissance linéaire (épaississement) du dépôt, se produit lorsque le potentiel est supérieur à cette valeur.

Sachant que l'enthalpie libre électrochimique ΔG d'une réaction est liée à son potentiel rédox à l'équilibre par la relation [11] :

$$\Delta G = -nFE_{eq} \quad (3.4)$$

Nous pouvons déterminer l'excès d'énergie nécessaire à fournir au système pour amorcer l'électrodépôt le long de l'interface air/liquide. En effet, nous avons indiqué que la nucléation de l'or à la surface de l'électrode commence aux alentours de 0,6 V/ECS, alors que nous avons estimé que la formation d'un film métallique s'amorce lorsque le potentiel est inférieur à 0,33 V/ECS. Ainsi, nous pouvons considérer que pour qu'il y ait croissance "planaire" d'un agrégat d'or à l'interface air/liquide, il faut fournir au système un excès d'énergie supérieur à 78 kJ/mol par rapport à l'électrodépôt en solution autour de l'électrode. Kotov et al. avaient supposé l'existence d'un phénomène similaire dans le cas de l'électrodépôt d'argent à l'interface air/liquide [5]. Ils avaient estimé par l'étude en voltampérométrie cyclique du processus de formation des dépôts que l'excès d'énergie dans leur situation devait être de l'ordre de 42 kJ/mol.

Une telle différence d'énergie entre la réduction des anions AuCl_4^- adsorbés sous le film de Langmuir de DODA (les promoteurs de la croissance "planaire") et ceux en solution nous permet de considérer que les ions tétrachloroaurates présents à l'interface air/liquide se réduisent à un potentiel inférieur à celui de ceux présents dans la solution aqueuse. Cet écart entre les potentiels est surprenant, en effet, l'excès local en anions AuCl_4^- associé à la présence de la monocouche de DODA devrait plutôt induire un déplacement du potentiel de réduction de ces ions vers des valeurs plus positives que pour ceux présents en solution. Une hypothèse possible serait que la présence du tensioactif chargé près des bords du dépôt modifie localement la structure de la double couche électrochimique, impliquant qu'il est nécessaire d'imposer un "surpotentiel" négatif afin de pouvoir réduire les ions AuCl_4^- dans cette zone.

Toutefois, nous n'avons pas éclairci les raisons de l'apparition d'une transition au cours de la croissance lorsque l'électrodépôt s'effectue par imposition du courant.

B.2 Un contrôle de la transition de mode croissance :

B.2.1 Influence du rayon du dépôt :

Evolution du rayon bidimensionnel des dépôts :

Afin de vérifier l'influence de la valeur du courant appliqué sur la croissance des films métalliques à l'interface air/liquide, nous avons étudié l'évolution temporelle du rayon moyen des dépôts en fonction du courant d'électrolyse.

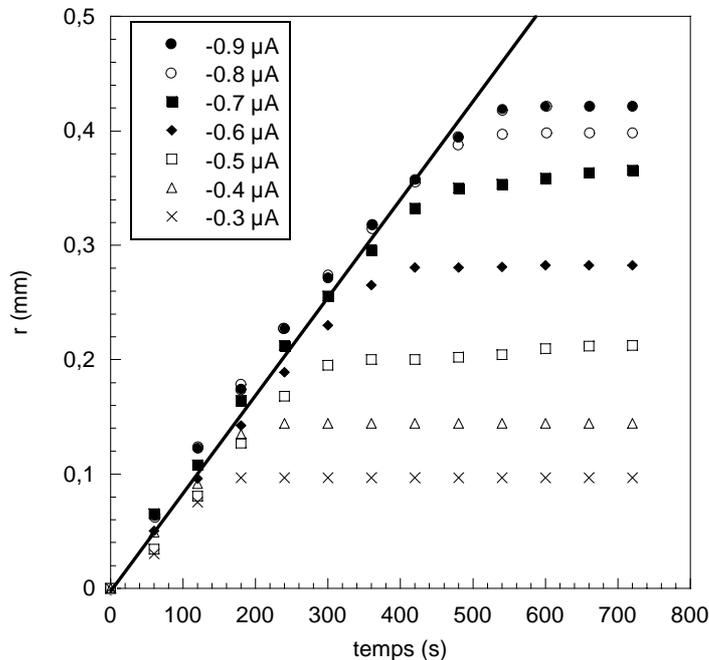


Figure 3.22 : Evolution temporelle du rayon moyen des dépôts d'or pour différents courants d'électrolyse

(— régression linéaire : $r = 0,0009t$)

Paramètres : $[\text{HAuCl}_4] = 10^{-3}\text{M}$; DODA $\Lambda = 75 \text{ \AA}^2/\text{molécule}$

ET = Au ($\varnothing 0,2\text{mm}$) ; CE = Au ; Ref = ECS

La figure 3.22 montre qu'aux premiers instants de l'électrodépôt, le rayon des films métalliques varie en fonction du temps de façon relativement linéaire. Comme dans le cas de l'électrodépôt par voie potentiostatique, le processus de croissance le long de l'interface air/liquide semble être stationnaire durant cette période (cf. fig. 3.5). De plus, il apparaît que la vitesse de croissance "planaire" v est indépendante de la valeur du courant appliqué. En effet, l'ensemble des points dans cette zone de la figure 3.22 peut être relié par une droite unique dont la pente indique que v est de l'ordre de $0,9 \pm 0,1 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$.

On remarque qu'au bout d'un certain temps dépendant de la valeur du courant imposé, la croissance "planaire" à l'interface air/liquide est très fortement ralentie, voire même totalement arrêtée. Il est important de remarquer que plus l'intensité imposée est négative, plus le rayon correspondant à l'arrêt de la croissance "planaire" des films métalliques est grand. Comme la vitesse de propagation horizontale des dépôts est indépendante du courant appliqué, il existe donc une relation linéaire entre le temps de transition τ pour un courant donné et le rayon correspondant.

Il apparaît ainsi qu'il existe une dépendance entre le moment où se produit la transition de mode de croissance et la taille du film métallique à cet instant. Nous avons mis en évidence dans la première partie de ce chapitre que le film métallique agit comme une extension de l'électrode, provoquant une augmentation du courant d'électrolyse enregistré. Nous pouvons penser que, de la même façon, lors de l'électrodépôt par voie galvanostatique, la croissance de la taille du dépôt peut modifier la valeur de la densité de courant imposé et être à l'origine de la transition observée.

Relation entre la taille du dépôt après la transition et le courant imposé :

Nous pouvons émettre l'hypothèse que la croissance "planaire" est associée à une densité de courant "linéaire" qui s'ajoute à la densité de courant liée à la réaction sous le dépôt. Celle-ci correspondrait au courant de réduction du deuxième couple rédox permettant ainsi la réaction au niveau des bords du dépôt. En effet, la réaction sous le dépôt continue, quant à elle, à avoir lieu après le saut de potentiel. Ainsi, nous avons choisi de tracer l'évolution du rapport $|i|/r(t)$ en fonction du temps pour différents courants d'électrolyse. Nous espérons mettre en évidence les raisons de l'apparition du saut de potentiel et donc de la transition du mode de croissance.

On remarque sur la figure 3.23 qu'aux premiers instants de l'électrodépôt, ce rapport est très important. Puis, au fur et à mesure que le film métallique croît à l'interface sa valeur tend progressivement vers une valeur constante. Cette courbe met en évidence que la transition du mode de croissance observée est liée au fait que l'imposition d'un courant fixé implique que durant la formation d'un film métallique conducteur, le rapport $|i|/r(t)$ doit obligatoirement décroître. Elle fait alors apparaître qu'il existe une valeur minimale de ce rapport en dessous de laquelle la propagation horizontale de l'agrégat d'or n'est plus favorisée.

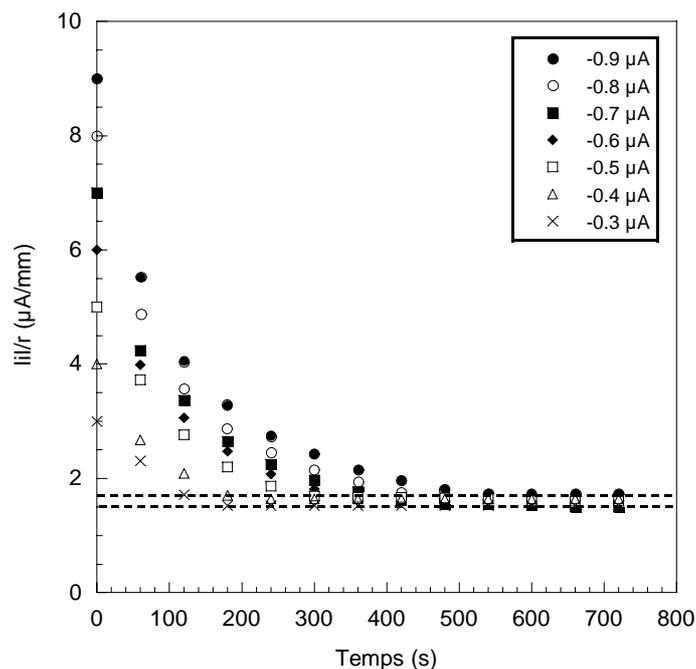


Figure 3.23 : Evolution temporelle du rapport $|i|/r(t)$ pour différents courants imposés
 Paramètres : $[HAuCl_4] = 10^{-3} M$; DODA A = $75 \text{ \AA}^2/\text{molécule}$
 ET = Au (\varnothing 0,2mm) ; CE = Au ; Ref = ECS
 (les traits en pointillés indiquent la zone de transition du mode de croissance)

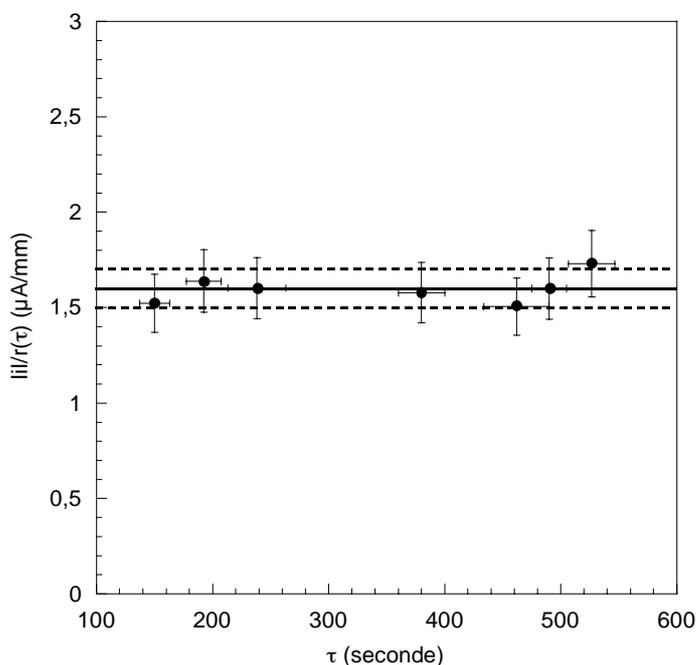


Figure 3.24 : Evolution du rapport $|i|/r(\tau)$ en fonction du temps de transition τ
 (—) $|i|/r(\tau) = 1,6 \mu A/mm$; (----) $1,5 \mu A/mm \leq |i|/r(\tau) \leq 1,7 \mu A/mm$
 (points déterminés à partir de la courbe 3.22)

Afin de mettre en évidence, de façon claire, que la valeur minimale atteinte par le rapport $|i|/r(t)$ est indépendante du courant imposé, nous avons reproduit sur la figure 3.24 l'évolution de $|i|/r(\tau)$ en fonction du temps de transition pour l'ensemble des courants

étudiés. On observe que la valeur moyenne de $|i|/r(\tau)$ est relativement constante et est égale à $1,6 \pm 0,1 \mu\text{A}/\text{mm}$. Ainsi, nous pouvons supposer que la transition de mode de croissance et le saut de potentiel correspondant interviennent quand le rapport $|i|/r(\tau)$ est compris entre 1,5 et $1,7 \mu\text{A}/\text{mm}$.

Nous allons, à partir des arguments développés précédemment, tenter d'expliquer plus en détails la forme des courbes potentiel-temps que nous avons présentées au début de cette section (cf. figs. 3.20 et 3.21).

Aux premiers instants de l'imposition du courant, nous pouvons considérer que le rapport $|i|/r(t)$ est très important en raison de la faible taille de l'électrode. Ce phénomène est équivalent à l'imposition d'une densité de courant de forte amplitude. Ainsi, le potentiel chute pour atteindre la valeur correspondant à la réduction du solvant, comme nous l'avons indiqué lors de l'étude de la figure 3.21. Le potentiel est alors très en dessous de la valeur nécessaire à l'amorçage de la croissance "planaire". Ainsi, la propagation horizontale du dépôt peut avoir lieu par réduction simultanée des deux couples rédox mis en jeu.

Cependant, l'accroissement de la taille de l'électrode lié à la formation d'un dépôt métallique provoque une diminution progressive du rapport $|i|/r(t)$, et par conséquent de la densité de courant "linéaire" associée à la croissance "planaire". Ce phénomène se traduit par l'augmentation progressive du potentiel.

Lorsque le rayon de l'agrégat devient suffisant (i.e. $|i|/r(t) \approx 1,6 \mu\text{A}/\text{mm}$) pour que seule la composante du courant correspondant à la croissance linéaire (épaississement) permette de consommer la quantité de charges injectées, on observe le saut de potentiel jusqu'à 0,6 V/ECS. A ce moment, seule la réaction d'électrodépôt sous le film métallique a lieu, impliquant la forte inhibition de la croissance "planaire".

D'après cette interprétation du processus de croissance par voie galvanostatique, il doit être possible d'éviter la transition de mode croissance par un contrôle de la valeur du rapport $|i|/r(t)$. On peut en effet maintenir ce rapport supérieur à la valeur critique de $1,6 \mu\text{A}/\text{mm}$ durant la croissance d'un film métallique en augmentant régulièrement le courant imposé au cours du temps afin de contrebalancer l'accroissement de $r(t)$. Un tel procédé semble réalisable puisque la vitesse de croissance "planaire" des agrégats d'or est relativement constante, quelle que soit l'intensité du courant appliquée.

B.2.2 Une croissance stable par imposition d'une rampe de courant :

Afin de déterminer les rampes de courant à imposer, nous avons d'abord estimé leur valeur minimale. Sachant que la vitesse moyenne de croissance des films métalliques lors de l'imposition d'un courant est constante et de l'ordre de $0,9 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$, et que $|i|/r(t)$ doit être supérieur à $1,6 \mu\text{A}\cdot\text{mm}^{-1}$, il est nécessaire que la vitesse de la rampe de courant v_{rampe} soit telle que :

$$|v_{\text{rampe}}| > 1,6 \times 0,9 \cdot 10^{-3} = 1,4 \pm 0,2 \text{ nA}\cdot\text{s}^{-1} \quad (3.4)$$

Nous avons donc choisi d'imposer des rampes de courant comprises entre -2 et $-10 \text{ nA}\cdot\text{s}^{-1}$, afin d'étudier l'influence de la vitesse de variation du courant sur la croissance des agrégats.

Nous précisons que dans l'ensemble des expériences présentées dans cette section, les courants imposés sont par convention négatifs puisque nous effectuons la réduction des ions tétrachloroaurates. Toutefois, afin de simplifier l'interprétation des résultats, nous avons choisi de présenter l'ensemble des courants imposés en valeur absolue. Ainsi, les valeurs croissantes du courant seront associées à des temps croissants d'électrolyse. Enfin, nous précisons que nous démarrons l'imposition du courant à $i = 0 \mu\text{A}$ (i.e. $E = E_{\text{eq}}$), et pour des raisons techniques associées au galvanostat que nous utilisons, nous nous arrêtons lorsque $i = -5 \mu\text{A}$.

Nous avons reproduit sur la figure 3.25 des photographies prises à intervalle de temps (i.e. de courant) régulier lors de l'imposition d'une rampe de courant de $4 \text{ nA}\cdot\text{s}^{-1}$.

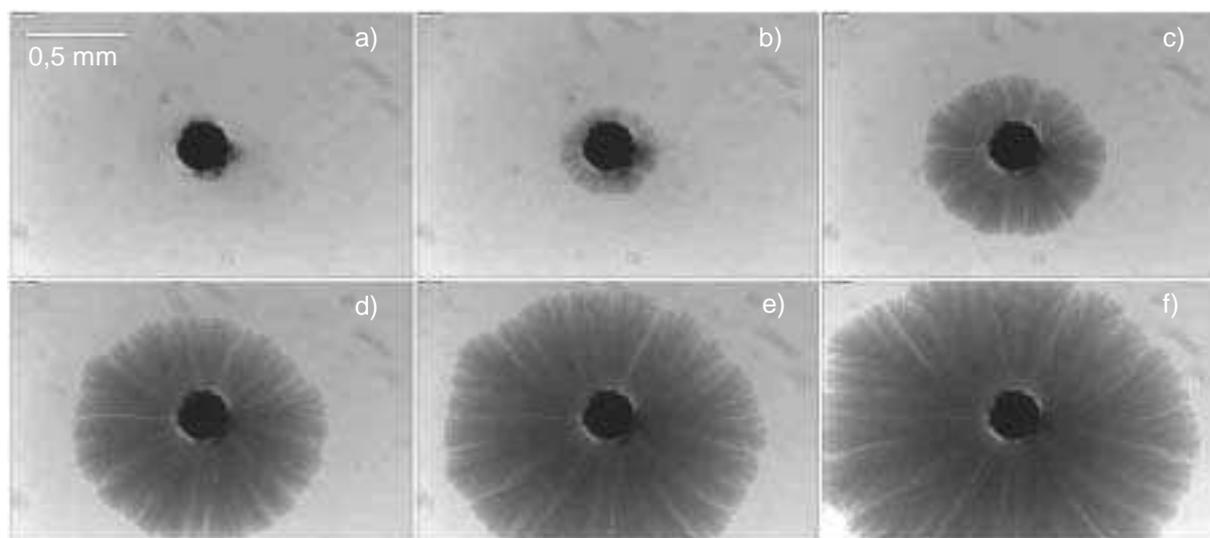


Figure 3.25 : Photographies prises à différents instants de la croissance d'un dépôt d'or à l'interface air/liquide lors de l'imposition d'une rampe de courant

Paramètres : $[\text{HAuCl}_4] = 10^{-3}\text{M}$; DODA $A = 75 \text{ \AA}^2/\text{molécule}$; $v_{\text{rampe}} = 4 \text{ nA}\cdot\text{s}^{-1}$

ET = Au ($\text{Ø} 0,2\text{mm}$) ; CE = Au ; Ref = ECS

(Intervalle entre deux images : 240 secondes)

On constate sur cette série d'images que la croissance de l'agrégat est régulière et uniforme autour de l'électrode. En effet, il semble que la propagation horizontale du film métallique suit un processus similaire à celui qui avait été observé lors de l'imposition d'un potentiel fixé. Ainsi, il n'apparaît pas de transition morphologique des agrégats au cours de la croissance. Le fait d'augmenter linéairement le courant d'électrolyse durant l'expérience d'électrodépôt permet de maintenir une croissance régulière du film métallique le long de l'interface au cours du temps.

Afin de compléter cette observation qualitative de la croissance, nous avons également représenté sur la figure 3.26 l'évolution des profils moyens en épaisseur qualitative* estimée par l'intensité lumineuse transmise au travers des films métalliques au cours de leur formation.

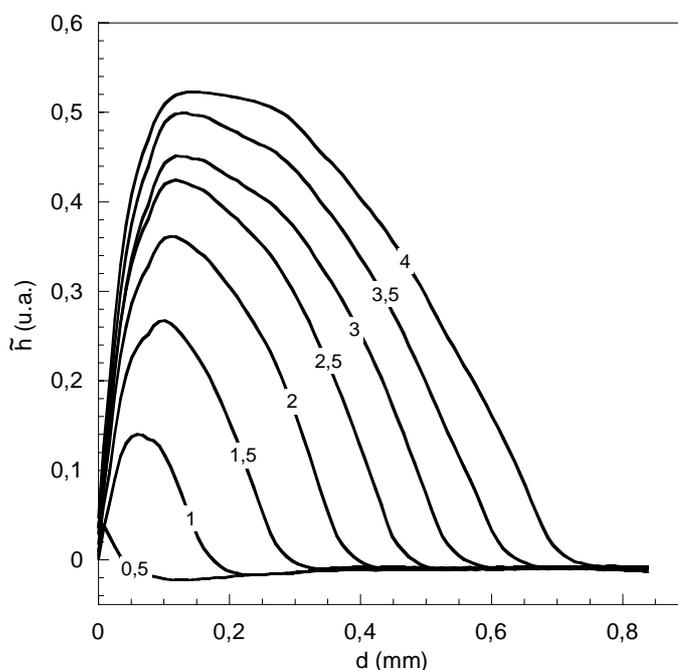


Figure 3.26 : Profils en épaisseur qualitative* d'un film d'or à différents instants de la croissance
 Paramètres : $[HAuCl_4] = 10^{-3}M$; DODA $A = 75 \text{ \AA}^2/\text{molécule}$; $v_{\text{ramp}} = 4 \text{ nA.s}^{-1}$
 ET = Au ($\varnothing 0,2\text{mm}$) ; CE = Au ; Ref = ECS
 (les chiffres sur les courbes correspondent aux valeurs absolues du courant en μA)

Il est possible de remarquer sur la figure 3.26 que l'ensemble de la surface du dépôt participe à la croissance de l'agrégat, comme dans le cas de l'électrodépôt par voie potentiostatique. En effet, un élargissement et une augmentation de l'intensité des profils est observable tout au long de l'électrodépôt. A la fois la croissance "planaire" du dépôt à deux dimensions et son épaissement sont relativement réguliers durant l'augmentation linéaire du

* \tilde{h} sur la figure définit une épaisseur qualitative déterminée par l'équation (3.2)

courant imposé. L'application d'une rampe de courant permet d'éliminer la transition du mode de croissance observée lors de l'imposition d'un courant fixé. Nous pouvons alors supposer que c'est bien le fait de compenser la diminution du rapport $|i|/r(t)$ par l'augmentation régulière du courant qui permet de maintenir la croissance à l'interface air/liquide durant toute la durée de l'expérience.

Cette technique, par l'étude de la réponse en potentiel et de l'évolution du rayon des dépôts, doit permettre d'apporter des informations quant aux conditions de courant et de potentiel gouvernant l'électrodépôt à la surface de la solution. Nous pensons ainsi pouvoir apporter des arguments complémentaires au fait que la croissance se rapproche dans ce cas de celle observée en mode potentiostatique.

B.2.3 Etude des conditions de croissance d'un dépôt à l'interface air/liquide :

Dans le but de mieux déterminer les conditions de croissance "planaire" des dépôts, nous avons choisi de représenter l'évolution du rayon bidimensionnel des dépôts obtenus en fonction du courant pour différentes vitesses de rampe.

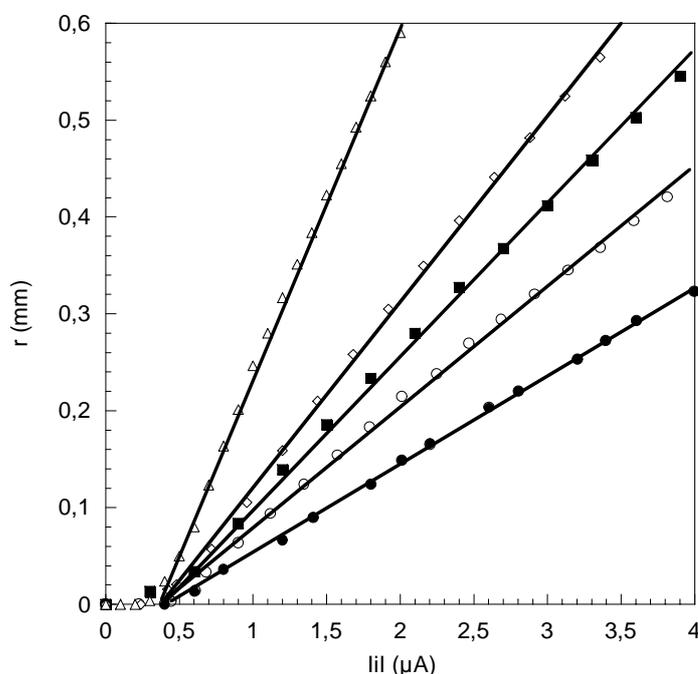


Figure 3.27 : Evolution du rayon des dépôts en fonction du courant pour différentes rampes de courant

v_{rampe} : (●) $10 \text{ nA}\cdot\text{s}^{-1}$; (○) $8 \text{ nA}\cdot\text{s}^{-1}$; (■) $6 \text{ nA}\cdot\text{s}^{-1}$; (◇) $4 \text{ nA}\cdot\text{s}^{-1}$; (△) $2 \text{ nA}\cdot\text{s}^{-1}$
 Paramètres : $[\text{HAuCl}_4] = 10^{-3} \text{ M}$; DODA $A = 75 \text{ \AA}^2/\text{molécule}$; ET = Au (\varnothing 0,2mm) ; CE = Au ; Ref = ECS
 (— régression linéaire)

On remarque sur la figure 3.27 que, quelle que soit la vitesse de la rampe de courant imposée, l'évolution du rayon bidimensionnel des films métalliques en fonction du courant est linéaire. Il est très important de noter que pour l'ensemble des rampes de courant appliquées, la croissance "planaire" des agrégats démarre par extrapolation des droites de régression à $|i| = 0,33 \pm 0,02 \mu A$. Cette observation indique qu'il existe un courant critique en dessous duquel aucune croissance à l'interface air/liquide ne peut pas être observée. Nous reviendrons sur ce point en détail plus loin dans cette section.

Par ailleurs, il apparaît sur la figure 3.27 des différences nettes entre les pentes des différentes droites de régression des rayons en fonction du courant. Ce phénomène pourrait suggérer que la vitesse de croissance que nous avons supposé constante quel que soit le courant imposé, dépend malgré tout du mode de variation du courant. Cependant, la représentation de la figure 3.27 est trompeuse puisque l'échelle de temps entre deux courbes n'est pas identique.

Nous avons représenté sur la figure 3.28 la variation temporelle du rayon des dépôts pour les rampes de courant de la figure 3.27. Afin de pouvoir comparer les courbes entre elles, le temps (t) a été renormalisé en lui soustrayant celui auquel démarre la croissance (t_0).

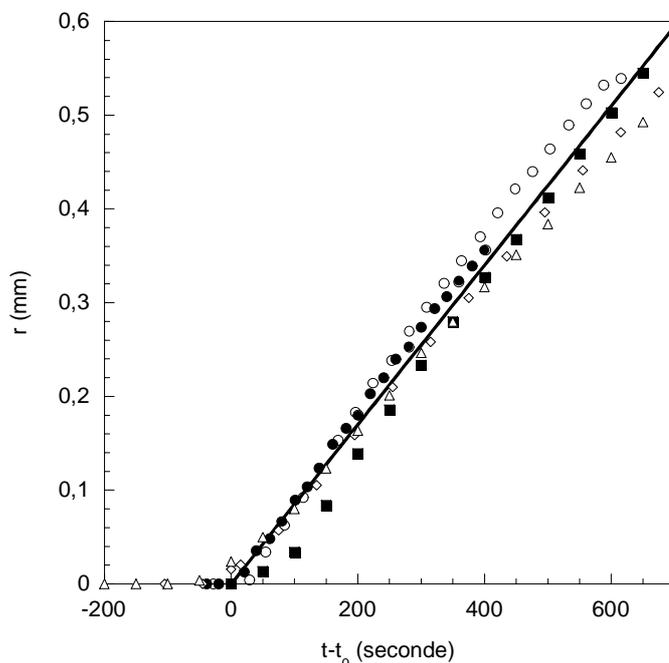


Figure 3.28 : Evolution du rayon des dépôts en fonction du temps renormalisé pour différentes rampes de courant
 v_{rampe} : (●) $10 \text{ nA}\cdot\text{s}^{-1}$; (○) $8 \text{ nA}\cdot\text{s}^{-1}$; (■) $6 \text{ nA}\cdot\text{s}^{-1}$; (◇) $4 \text{ nA}\cdot\text{s}^{-1}$; (△) $2 \text{ nA}\cdot\text{s}^{-1}$
 Paramètres : $[\text{HAuCl}_4] = 10^{-3} \text{ M}$; DODA $A = 75 \text{ \AA}^2/\text{molécule}$
 ET = Au ($\varnothing 0,2 \text{ mm}$) ; CE = Au ; Ref = ECS
 (—régression linéaire)

On observe alors que les points expérimentaux se superposent sur une droite. La vitesse de croissance "planaire" des films métalliques peut donc être considérée comme constante, quelle que soit la rampe de courant utilisée. Sa valeur calculée est $0,8 \pm 0,1 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$. Cette valeur est très proche de celle que nous avons déterminée lors de l'étude de l'électrodépôt par voie galvanostatique (i.e. $0,9 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$). Nous aurions pu supposer que plus la rampe de courant serait rapide, plus la croissance "planaire" des agrégats le long de l'interface serait favorisée. Cependant, il apparaît que ce n'est pas le cas, la vitesse de formation des films métalliques est invariable. Nous en déduisons qu'elle doit probablement correspondre à la vitesse maximale de croissance "planaire" des dépôts d'or à l'interface air/liquide qu'il soit possible d'obtenir dans ces conditions d'électrodépôt. Par contre, cette constatation implique que si la rampe de courant est trop raide, la densité de courant associée au processus de formation des dépôts à la surface de la solution ne peut pas rester constante au court du temps. En effet, celle-ci va augmenter puisqu'elle ne peut pas être compensée par la propagation horizontale du dépôt. Ainsi, le système risque d'être obligé de réduire les protons en solution pour consommer le surplus de charge injecté. Un tel phénomène a été observé dès que la vitesse de la rampe de courant devient supérieure à $10 \text{nA}\cdot\text{s}^{-1}$. Nous avons mis en évidence dans la section précédente que, lors de l'imposition d'un courant fixé, la croissance d'un film d'or le long de l'interface air/liquide a lieu tant que le rapport entre la valeur du courant et la taille de l'agrégat est au dessus d'une certaine valeur limite. Il ressort de la figure 3.27 qu'il existe également une condition sur la valeur minimale du courant pour laquelle l'électrodépôt à l'interface air/liquide s'amorce. Par ailleurs, l'étude de la figure 3.28 nous indique que la variation du rayon bidimensionnel des agrégats au cours du temps d'électrolyse est alors indépendante de la rampe de courant appliquée. Ce phénomène indique qu'à la différence de l'électrodépôt par voie potentiostatique, celle par voie galvanostatique ne permet pas un contrôle de la vitesse de croissance "planaire" des dépôts, celle-ci ayant toujours lieu à une vitesse maximale.

Nous avons indiqué que la formation d'un film d'or est probablement conditionnée par le potentiel auquel commence la réduction des anions AuCl_4^- adsorbés sous la monocouche de DODA. Afin de mieux comprendre le lien qui peut exister entre le potentiel d'électrolyse et le courant durant la formation des agrégats bidimensionnels, nous allons étudier la forme de la réponse en potentiel enregistré durant l'imposition d'une rampe de courant de $4 \text{nA}\cdot\text{s}^{-1}$.

La figure 3.29 représente les variations du potentiel et du rayon bidimensionnel du dépôt en fonction du courant d'électrolyse. Sachant que le courant augmente de façon linéaire durant l'expérience, on peut constater que le potentiel varie quant à lui d'une façon très différente.

Ainsi, la courbe de variation du potentiel en fonction du courant peut être découpée en trois zones distinctes. La première, située au début de l'expérience (i.e. courant faible), est celle où le potentiel diminue de façon relativement lente jusqu'à $E = 0,7$ V/ECS. La seconde correspond au moment où il se produit une très brusque diminution du potentiel qui atteint en quelques secondes une valeur proche de $-0,2$ V/ECS. La troisième est associée à l'augmentation lente et régulière du potentiel qui reste inférieur à $E = 0$ V/ECS jusqu'au terme de l'expérience.

Par ailleurs, on peut remarquer que la croissance "planaire" de l'agrégat d'or intervient dans cette troisième zone.

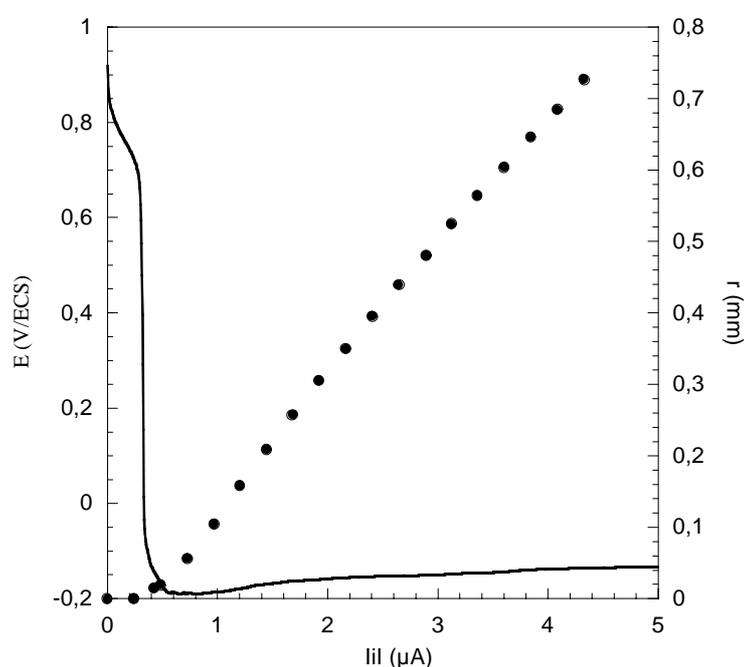


Figure 3.29 : Evolution du potentiel enregistré et du rayon bidimensionnel du dépôt en fonction de la valeur absolue du courant appliqué : (—) E ; (●) rayon bidimensionnel
 Paramètres : $[HAuCl_4] = 10^{-3}M$; DODA $A = 75 \text{ \AA}^2/\text{molécule}$; $v_{\text{rampe}} = 4 \text{ nA.s}^{-1}$
 ET = Au ($\varnothing 0,2\text{mm}$) ; CE = Au ; Ref = ECS

Nous allons tenter d'interpréter ces différentes zones d'un point de vue électrochimique. Nous avons vu au chapitre 2 que l'équation de Butler-Volmer qui exprime la vitesse (sous la forme $j = f(E)$; cf. chap. 2 eq. (2.12)) d'un processus à l'électrode fait intervenir les concentrations des réactifs à la surface de celle-ci. Ces concentrations interfaciales vont varier au cours de l'exploration en courant, puisqu'elles sont reliées à la valeur de i et aux concentrations en solution hors de la couche de diffusion. Cette relation est directement associée aux équations qui expriment le mécanisme de transport (cf. chap. 2 eq. (2.16) ; (2.17) ; (2.18)) des substances mises en jeu dans l'équation de Butler-Volmer.

Ainsi, les premiers instants de la courbe retraçant l'évolution du potentiel sur la figure 3.29 correspondent au fait que la réduction des anions AuCl_4^- présents dans la solution commence à la surface de l'électrode. En effet, tant que le potentiel est supérieur à 0,33 V/ECS, la réduction des ions tétrachloroaurates adsorbés sous le film de DODA est très faible. Le potentiel diminue alors régulièrement puisque la valeur du courant appliqué à un instant donné détermine la forme du gradient de concentration des ions AuCl_4^- dans la couche de diffusion. Pour une certaine valeur du courant, couramment appelé courant limite de diffusion [13], la concentration en anions AuCl_4^- au contact de l'électrode est pratiquement nulle. Ainsi, la réaction de réduction des ions tétrachloroaurates à la surface de l'électrode a atteint sa vitesse maximale. Au delà de cette valeur du courant, le système va devoir chercher un autre réactif ayant un potentiel de réduction plus négatif [11], afin de consommer l'excès de charges injectées. C'est à ce moment que se produit la chute brutale du potentiel.

Il apparaît ensuite que le potentiel arrête sa décroissance et recommence même à augmenter. Ce processus est très particulier, et ne peut pas être expliqué sans prendre en compte le phénomène de croissance à l'interface air/liquide. En effet, la valeur prise par le potentiel étant relativement négative, on peut penser qu'une réduction du solvant intervient à cet instant. Néanmoins, nous avons indiqué précédemment que la formation du film métallique est un processus local suffisamment distinct de la réaction en solution pour qu'il puisse être considéré comme la réduction d'un autre réactif. De plus, le dépôt agissant comme une extension de l'électrode, sa croissance à la surface de la solution va avoir comme effet de masquer l'augmentation régulière du courant associée à la rampe imposée. Ainsi, on peut penser qu'il est plus favorable pour le système de déposer de l'or à la surface de la solution plutôt que de réduire le solvant, tant que la vitesse de la rampe de courant imposée n'est pas trop importante. Ceci est corroboré par le fait que le début de la croissance "planaire" du dépôt coïncide avec l'arrêt de la décroissance du potentiel.

Toutefois, si le potentiel remonte progressivement au cours de la croissance sur la figure 3.29, c'est que la vitesse de propagation de l'agrégat est dans cette situation suffisante pour permettre dans une certaine mesure de compenser l'augmentation régulière du courant. Dans le cas de rampes plus raides, il a été possible d'observer une légère diminution du potentiel au cours de la croissance de l'agrégat, indiquant une probable réduction simultanée du solvant.

Cette interprétation suppose que la réduction des ions AuCl_4^- provenant de la solution a lieu de façon relativement stationnaire (i.e. le gradient de concentration reste maximal) tout au long de la croissance. Ce résultat est cohérent avec ce que nous avons montré dans la section

A à savoir que la réaction en solution est limitée par un processus assimilable à de la diffusion ayant un coefficient de diffusion effectif relativement constant sur l'ensemble de la gamme de potentiel étudiée (cf. §A1.2).

B.2.4 Conclusion :

Nous avons montré dans cette section que la transition du mode de croissance observée lors de l'électrodépôt par voie galvanostatique est associée au fait que le rayon de l'électrode croît avec la formation du film métallique. Ainsi, la part de la densité de courant associé à la croissance "planaire" diminue, impliquant que celle-ci s'arrête lorsque le rapport $|i|/r(t)$ devient proche de $1,6 \mu\text{A}/\text{mm}$. Nous avons réussi à supprimer la transition du mode de croissance en imposant des rampes de courant d'amplitude suffisante pour maintenir ce rapport supérieur à cette valeur. Nous avons alors montré que la croissance "planaire" s'amorce lorsque le courant a atteint la valeur du courant limite de diffusion des ions tétrachloroaurates présents en solution. Comme nous l'avions montré dans le cas de l'électrodépôt par voie potentiostatique, l'électrodépôt à l'interface air/liquide est un processus qui a lieu en parallèle avec celui en solution. Cependant nous montrons ici que le processus de réduction des anions AuCl_4^- sous le film de Langmuir de DODA qui est probablement le promoteur d'une croissance anisotrope des dépôts se surajoute au processus majoritaire de réduction sous le dépôt lorsque la valeur du courant imposé est supérieure à celle du courant limite de diffusion des ions provenant de la solution.

Ce mécanisme permet au système de se placer dans un état pseudo-stationnaire qui assure une croissance régulière et homogène des agrégats. La valeur de $1,6 \mu\text{A}/\text{mm}$ du rapport $|i|/r(t)$ peut alors être considérée comme une sorte de densité limite de courant de diffusion en dessous de laquelle la réduction des ions tétrachloroaurates situés à l'interface air/liquide n'est pas nécessaire.

Nous avons apporté dans cette section un certain nombre d'arguments pouvant justifier les paramètres qui semblent gouverner le processus de croissance de films d'or à l'interface air/liquide en présence d'une monocouche de DODA. Nous allons au cours de la section suivante vérifier expérimentalement la plupart de ces arguments. Pour cela, nous avons choisi d'étudier la croissance des films métalliques lorsque le rapport $|i(t)|/r(t)$ est maintenu très

proche de $1,6 \mu\text{A}/\text{mm}$. Cette situation particulière doit permettre de placer le système dans un état métastable, correspondant à la frontière entre les deux modes de croissance.

B.3 Une croissance bidimensionnelle métastable :

Nous avons décidé d'utiliser des rampes de courant situées entre $1 \text{ nA}\cdot\text{s}^{-1}$ et $1,5 \text{ nA}\cdot\text{s}^{-1}$. En effet, sachant que la vitesse de croissance des films métalliques est de l'ordre de $0,9 \pm 0,1 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$, nous pouvons penser que, dans ce cas, le rapport $|i(t)|/r(t)$ sera compris entre 1,1 et $1,8 \mu\text{A}/\text{mm}$, c'est à dire de part et d'autre de la valeur limite (i.e. $1,6 \mu\text{A}/\text{mm}$) déterminée précédemment.

La figure 3.30 montre une série d'images prises à intervalles réguliers durant la formation d'un film métallique d'or à la surface d'une solution de HAuCl_4 sur laquelle il a été formé un film de DODA. Ce dépôt a été généré par l'imposition d'une rampe de $1 \text{ nA}\cdot\text{s}^{-1}$.

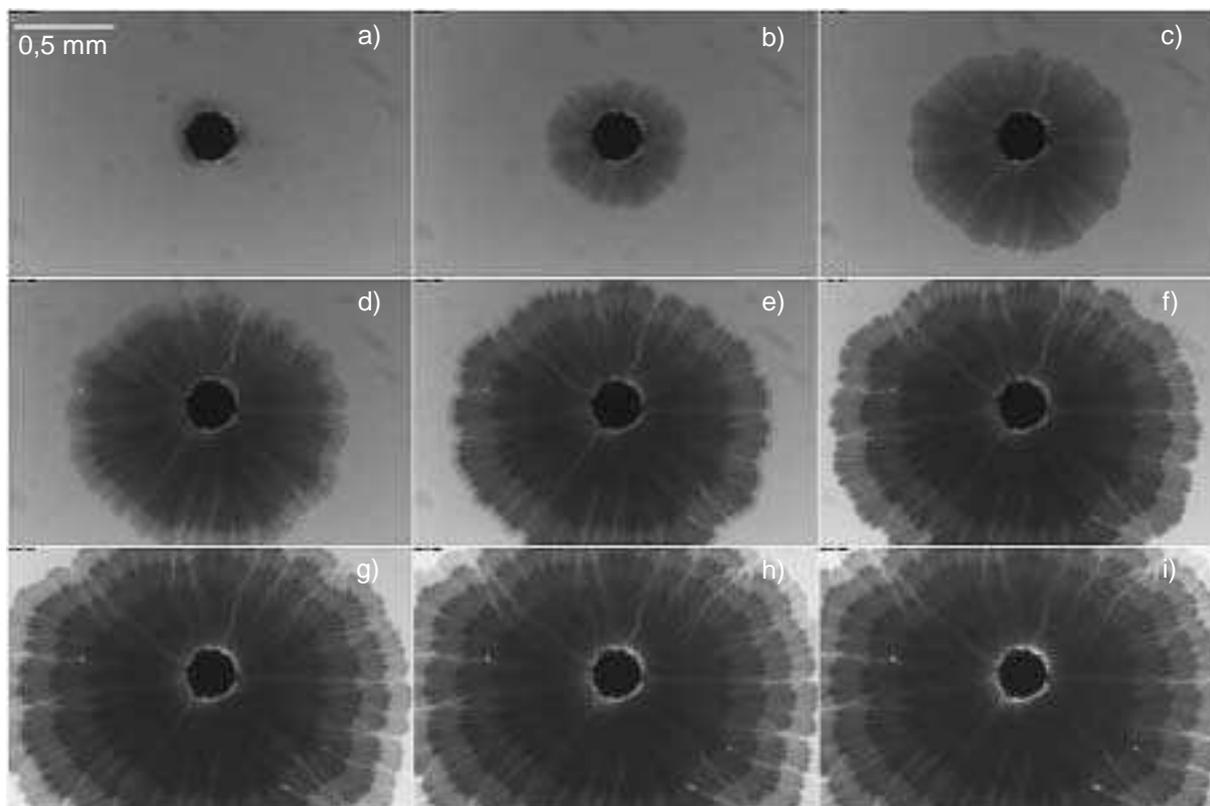


Figure 3.30 : Photographies à différents instants de la croissance d'un dépôt d'or à l'interface air/liquide lors de l'imposition d'une rampe de courant telle que $|i(t)|/r(t) \approx 1,6 \mu\text{A}/\text{mm}$
 Paramètres : $[\text{HAuCl}_4] = 10^{-3} \text{ M}$; DODA $A = 75 \text{ \AA}^2/\text{molécule}$; $v_{\text{rampe}} = 1 \text{ nA}\cdot\text{s}^{-1}$
 ET = Au ($\text{Ø} 0,2\text{mm}$) ; CE = Au ; Ref = ECS
 (Intervalle entre deux images 360 secondes)

Durant les premiers instants, on remarque que le processus de croissance du film métallique à l'interface air/liquide est similaire à celui observé lors de l'imposition de rampes de courant de plus forte amplitude (cf. fig. 3.30 images a à c). En effet, le dépôt circulaire croît de façon régulière et uniforme autour de l'électrode. Puis, on constate qu'au delà de l'image (c) la croissance du dépôt change de comportement. Une alternance entre des périodes de croissance le long de l'interface air/liquide et des périodes d'épaississement (cf. fig. 3.30 images d à i) a lieu. Cette succession de phases d'arrêt et de reprise de la croissance "planaire" de l'agrégat est matérialisée par la formation de "marches d'escalier" de plus en plus sombres plus on s'approche du centre du dépôt. Ainsi, il semble que dans les conditions d'électrodépôt que nous avons imposées, la croissance du film métallique oscille spontanément entre les deux modes de croissance que nous avons mis en évidence lors de l'électrodépôt par voie galvanostatique. Dès lors, nous pouvons considérer qu'il est possible de contrôler de façon précise le mode de propagation des dépôts d'or à l'interface air/liquide si nous respectons les paramètres imposés par le système étudié. Ainsi, nous avons pu reproduire ce type de croissance en maintenant le rapport $|i(t)|/r(t)$ relativement proche de $1,6 \mu\text{A}/\text{mm}$ durant l'électrodépôt. Toutefois, ce type d'expérience est extrêmement sensible aux autres paramètres expérimentaux tels que la concentration en HAuCl_4 , l'état de la monocouche, la température, etc...

Afin de mieux visualiser la structure d'un dépôt obtenu dans ces conditions et de mieux comprendre les processus mis en jeu lors de sa formation, nous avons récupéré un film métallique obtenu avec une rampe de $1,5 \text{ nA}\cdot\text{s}^{-1}$ sur une plaque de silicium. Nous l'avons étudié par microscopie électronique à balayage.

La figure 3.31 présente une série de clichés de ce dépôt à différents grossissements.

On observe sur les photographies de la figure 3.31 que le dépôt présente une structure en "marches d'escalier". Nous sommes en présence d'un film métallique présentant des zones ayant des épaisseurs différentes, les moins épaisses étant situées près du bord du dépôt. Ainsi, les zones qui paraissent plus sombres sur les images de la figure 3.30 correspondent à des domaines plus épais.

Il faut également remarquer que l'écart entre deux "marches d'escalier" semble être relativement régulier.

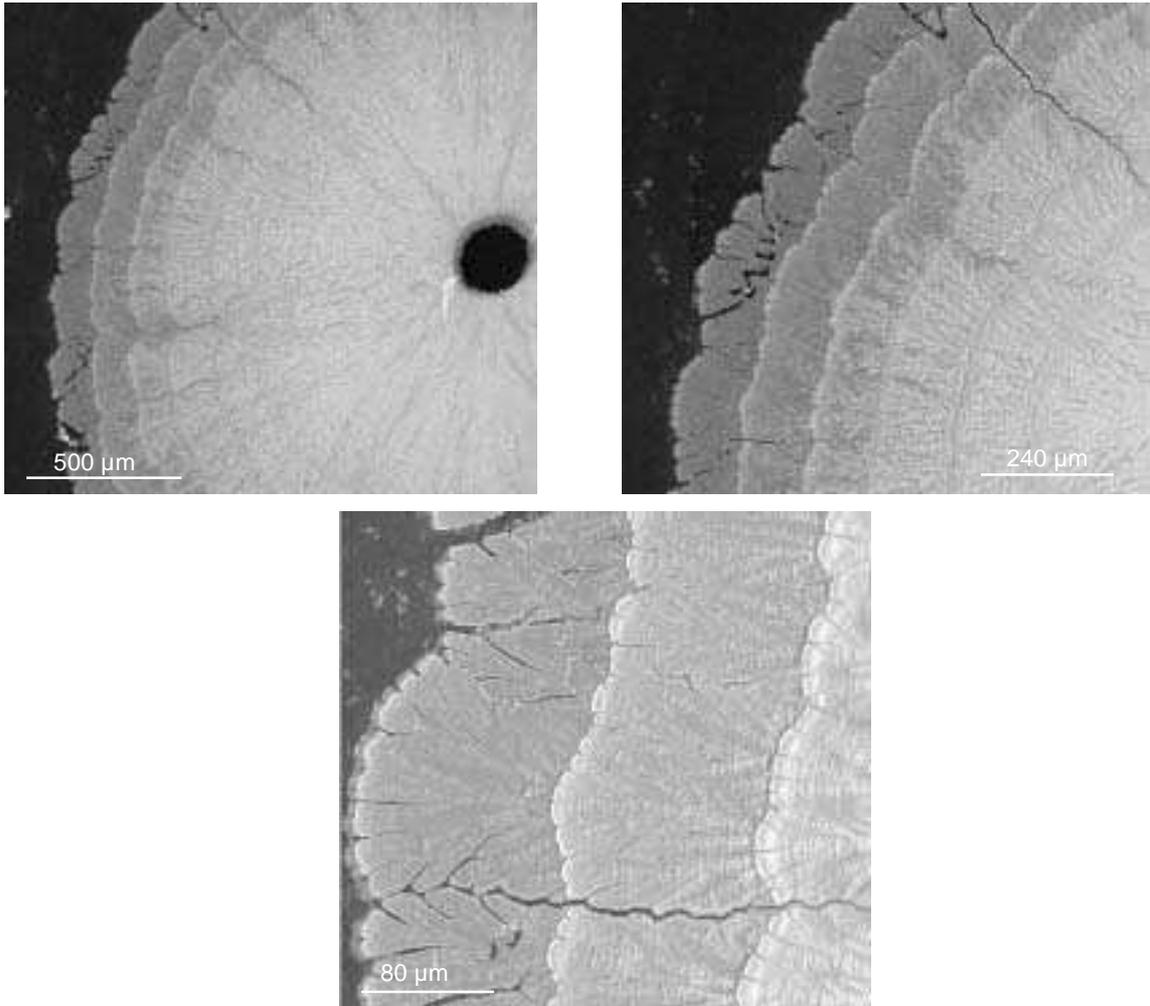


Figure 3.31 : Photographies en microscopie électronique à balayage d'un dépôt métallique obtenu par imposition d'une rampe de courant de $1,5 \text{ nA.s}^{-1}$
 Paramètres : $[\text{HAuCl}_4] = 10^{-3} \text{ M}$; $\text{DODA A} = 75 \text{ \AA}^2/\text{molécule}$
 ET = Au ($\text{Ø} 0,2\text{mm}$) ; CE = Au ; Ref = ECS

Dans ces conditions particulières, le processus de croissance à l'interface air/liquide peut être décrit comme une alternance régulière de périodes de propagation le long de l'interface air/liquide et d'épaississement du dépôt. Le phénomène d'épaississement est, comme nous l'avons indiqué au cours des sections précédentes, relativement constant et indépendant du processus de croissance du dépôt. Ainsi, c'est probablement lorsque la propagation horizontale du dépôt s'arrête que l'épaississement de celui-ci devient notable.

Nous avons décrit ici un mode particulier de croissance des films métalliques, confirmant le rôle essentiel joué par le rapport $|i(t)|/r(t)$. Toutefois, pour mieux cerner l'ensemble des causes d'un tel phénomène, nous allons étudier la réponse en potentiel enregistrée durant cette même expérience d'électrodépôt "en saccade".

Nous avons représenté sur la figure 3.32 la variation du potentiel de l'électrode de travail en fonction de la valeur absolue du courant.

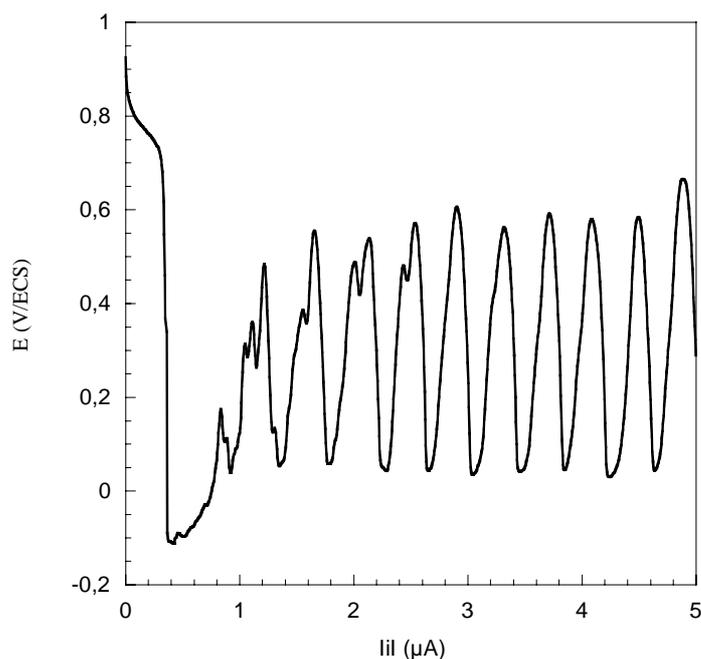


Figure 3.32 : Evolution du potentiel enregistré en fonction de la valeur absolue du courant appliqué
 Paramètres : $[HAuCl_4] = 10^{-3}M$; $DODA A = 75 \text{ \AA}^2/\text{molécule}$; $v_{rampe} = 1 \text{ nA}\cdot\text{s}^{-1}$
 ET = Au (\varnothing 0,2mm) ; CE = Au ; Ref = ECS

On remarque qu'aux instants initiaux (i.e. courant faible), le potentiel évolue d'une façon similaire à celle observée lors de l'imposition de rampes de courant de plus forte amplitude (cf. fig. 3.29). Par contre, après la chute brutale du potentiel associée au fait que la valeur du courant ait atteint celle du courant limite de diffusion des ions tétrachloroaurates provenant de la solution, le potentiel remonte d'une manière beaucoup plus importante. Une série d'oscillations entre une valeur proche de 0 V/ECS et une valeur légèrement inférieure à 0,6 V/ECS se produit alors. Nous avons remarqué lors de l'étude de l'électrodépôt par voie galvanostatique que ces deux potentiels sont situés de part et d'autre de la zone de transition de mode de croissance (cf. fig. 3.20). Il semble donc que la succession de périodes de croissance et d'épaississement soit associée à la présence des deux couples rédox distincts.

Nous sommes alors capables d'apporter les explications les plus probables quant aux processus associés à cette croissance périodique. En effet, si l'on maintient $|i(t)|/r(t)$ très proche de $1,6 \mu A/mm$, la croissance du film d'or va rapidement faire chuter ce rapport. Dès que le courant limite de diffusion (représenté par $|i(t)|/r(t) \approx 1,6 \mu A/mm$) n'est plus atteint, il se produit une augmentation du potentiel comme dans le cas de l'électrodépôt par voie galvanostatique. Cependant, la rampe maintient une croissance régulière du courant. Ainsi, dès que le courant limite de diffusion est à nouveau atteint ($|i(t)|/r(t)$ redevient supérieur à

1,6 $\mu\text{A}/\text{mm}$) la propagation du dépôt redémarre, accompagnée par une chute du potentiel. Ainsi de suite, le potentiel et la croissance oscillent afin de toujours maintenir le rapport $|i(t)|/r(t)$ le plus proche possible de 1,6 $\mu\text{A}/\text{mm}$.

Le système se met donc à osciller entre la réduction simultanée des deux couples rédox (croissance "planaire") et la réduction exclusive des ions tétrachloroaurates présents en solution (croissance linéaire).

Afin de corrélérer ce processus à ceux observés en électrodépôt potentiostatique, nous avons imposé une variation en créneaux du potentiel entre deux valeurs situées de part (i.e. $E = 0 \text{ V/ECS}$) et d'autre (i.e. $E = 0,6 \text{ V/ECS}$) du potentiel de transition $E = 0,33 \text{ V/ECS}$. Nous avons alors observé la croissance résultante représentée par la figure 3.33.

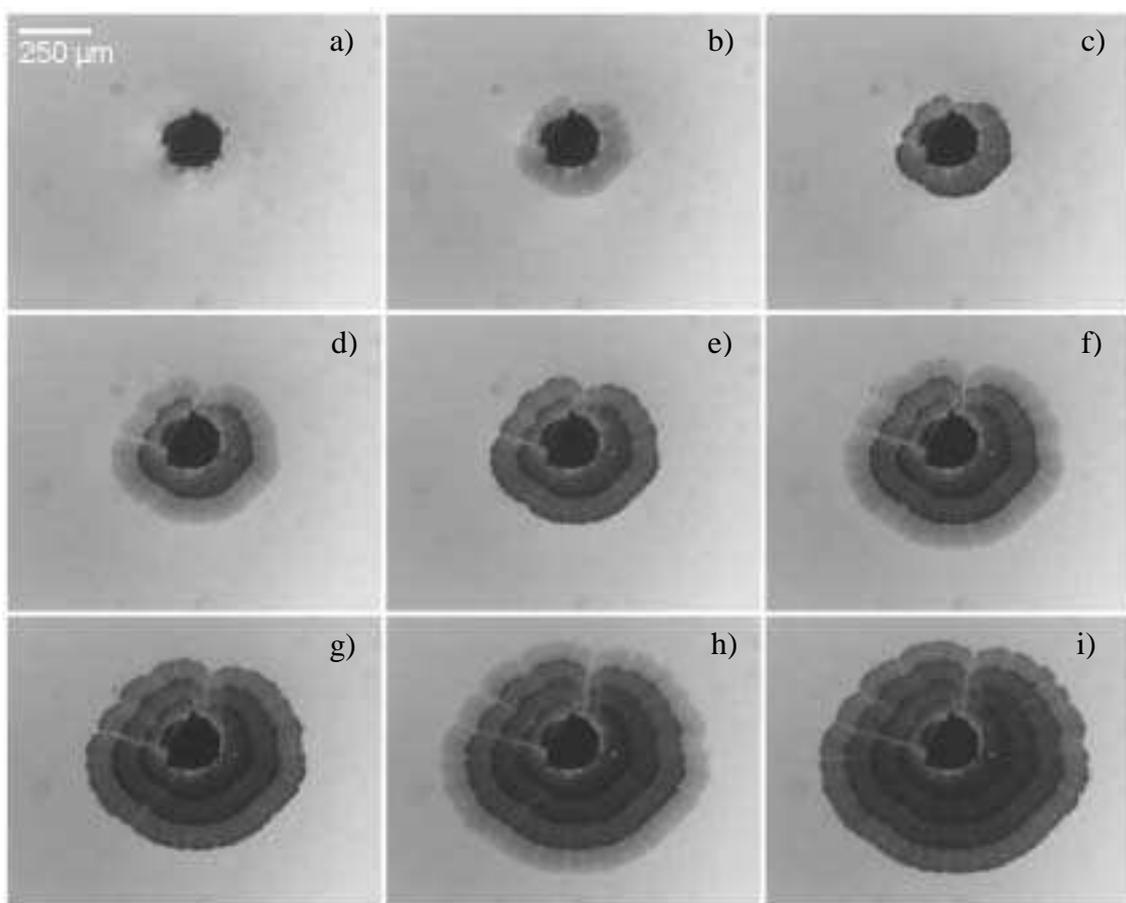


Figure 3.33 : Photographies à différents instants de la croissance d'un dépôt d'or à l'interface air/liquide lors de l'imposition d'une variation du potentiel en créneaux entre 0 V/ECS et 0,6 V/ECS
 Paramètres : $[\text{HAuCl}_4] = 10^{-3} \text{ M}$; DODA $A = 75 \text{ \AA}^2/\text{molécule}$
 ET = Au ($\text{Ø} 0,2\text{mm}$) ; CE = Au ; Ref = ECS
 (intervalle entre deux images : 150 secondes)
 (intervalle de 150 secondes entre chaque créneau)

On remarque qu'un processus de croissance similaire au précédent est observable. En effet, la croissance "linéaire" a lieu uniquement lorsque le potentiel imposé est en dessous de 0,33 V/ECS (i.e. $E = 0$ V/ECS). Ainsi, le phénomène de croissance en "saccades" que nous avons mis en évidence en imposant une rampe de courant est également réalisable par un contrôle de la valeur du potentiel imposé. Cette expérience confirme que l'écart entre les deux couples rédox mis en jeu dans le processus de croissance à l'interface air/liquide explique la transition de mode de croissance observée lors des études par voie potentiostatique.

B.4 Conclusion :

Nous avons étudié le processus de formation d'un film métallique d'or à l'interface air/liquide par imposition du courant. Le contrôle de ce paramètre nous a permis de montrer qu'il existe probablement deux couples rédox distincts associés à la présence de la monocouche de DODA.

Nous avons alors démontré que c'est l'évolution de la densité de courant associé à la croissance "planaire" du dépôt qui implique la transition de mode de croissance observée. En effet, nous avons mis en évidence que l'application de rampes de courant permet de supprimer celle-ci. Par ailleurs, l'étude de l'évolution du rayon des agrégats et de la réponse en potentiel enregistrée au cours de l'imposition de ces rampes de courant nous a permis de déterminer la plupart des paramètres qui conditionnent la croissance des films métalliques.

Le processus d'électrodépôt à la surface de la solution électrolytique s'amorce lorsque le courant imposé atteint une valeur critique assimilable à un courant limite de diffusion des ions AuCl_4^- présents en solution. Ce phénomène confirme que la croissance "planaire" des films métalliques est déterminée par le fait que le potentiel de réduction des anions tétrachloroaurates adsorbés sous la monocouche de DODA est inférieur à celui des ions en solution. Toutefois, il apparaît que la vitesse de croissance "planaire" des films d'or à l'interface air/liquide est limitée lors de l'électrodépôt par voie galvanostatique. En effet, celle-ci reste relativement constante et ne dépasse pas $0,9 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$.

Enfin, nous avons montré expérimentalement qu'il était possible de maintenir le système dans un état métastable si l'on prend en compte l'ensemble des arguments résumés précédemment. Ainsi, il nous a été possible de faire osciller l'électrodépôt entre la propagation

du film métallique le long de l'interface air/liquide et son épaissement. Un tel contrôle est possible par voie galvanostatique ou par voie potentiostatique.

C. CONCLUSION :

Nous avons au cours de ce chapitre apporté la preuve expérimentale que la formation d'un film de Langmuir de DODA à la surface d'une solution aqueuse de tétrachloroaurate permet l'obtention par électrodépôt de films métalliques à l'interface air/liquide.

Nous avons pu mettre en évidence qu'il existe deux couples rédox différents liés à la présence de la monocouche de DODA. Le potentiel de réduction des anions métalliques associés au film de Langmuir (qui sont les promoteurs de la croissance anisotrope du dépôt) est nettement inférieur à celui des ions tétrachloroaurates présents en solution.

Par ailleurs, il semble que l'électrodépôt le long de la surface de la solution soit un processus qui se produise en parallèle de la réduction des ions AuCl_4^- provenant de la solution; celui-ci étant principalement contrôlé par le mode de transport des ions tétrachloroaurates présents dans la solution.

Toutefois, l'électrodépôt par voie galvanostatique ou potentiostatique est conditionnée par le passage d'un champ électrique macroscopique au travers de la cellule électrochimique. Cela implique que les espèces chargées présentes en solution se déplacent à la fois par diffusion et par migration. On peut alors se demander s'il serait possible d'effectuer l'électrodépôt à l'interface air/liquide en l'absence de ce champ électrique.

Pour cela, nous avons choisi d'étudier une autre voie pour l'élaboration de films métalliques à l'interface air/liquide. Nous espérons ainsi pouvoir agir sur des paramètres différents, et donc étudier leurs effets sur la croissance et la morphologie des films métalliques. Cette discussion est l'objet du chapitre suivant.

BIBLIOGRAPHIE

1. X. K. Zhao, J. H. Fendler, *J. Phys. Chem.*, **94**, 3384 (1990)
2. Z. Tai, G. Zhang, X. Qian, S. Xiao, Z. Lu, Y. Wei, *Langmuir*, **9**, 1601 (1993)
3. G.P. Luo, Z.M. Ai, J.J. Hawkes, Z.H. Lu, Y. Wei, *Phys. Rev. B*, **48**, 15337 (1993)
4. G.P. Luo, Z.M. Ai, Z.H. Lu, Y. Wei, *Phys. Rev. E*, **50**, 409 (1994)
5. N. A. Kotov, M. E. Darbello Zaniquelli, F. C. Meldrum, J.H. Fendler, *Langmuir*, **9**, 3710 (1993)
6. L. Zeiri, O. Younes, S. Efrima, M. Deutsch, *J. Phys. Chem. B*, **101**, 9299 (1997)
7. J. Herrera Gallego, C.E. Castellano, A.J. Calandra, A.J. Arvia, *J. Electroanal. Chem.*, **66**, 207 (1975)
8. H. Martin, P. Carro, A. Hernandez Creus, S. Gonzalez, R.C. Salvarezza, A.J. Arvia, *J. Phys. Chem. B*, **103**, 3900 (1999)
9. H. Martin, P. Carro, A. Hernandez Creus, S. Gonzalez, R.C. Salvarezza, A.J. Arvia, *Langmuir*, **13**, 100 (1997)
10. Trémillon, "*Electrochimie Analytique et Réactions en solution*", Tome 2, Masson, Paris (1993)
11. A. J. Bard, L. R. Faulkner, "*Electrochimie Principes, Méthodes et Applications*", Masson, Paris (1983)
12. S. Nakabayashi, R. Aogaki, A. Karantonis, U. Iguchi, K. Ushida, M. Nawa, *J. Electroanal. Chem.*, **473**, 54 (1999)
13. D. Macdonald, "*Transient Techniques in Electrochemistry*", Plenum Press, New York (1977)
14. F. Oberholtzer, D. Barkey, Q. Wu, *Phys. Rev. E*, **57**, 6955 (1998)
15. Hecht, "*Optics*", 2nd ed., Addison-Wesley Publishing Compagny, Reading U.S.A. (1987)
16. L. Zeiri, S. Efrima, M. Deutsh, *Langmuir*, **12**, 5180 (1996)

Chapitre 4

des dépôts par cémentation à l'interface air/liquide

Comme nous l'avons indiqué au chapitre 2, nous avons choisi d'utiliser l'acide tétrachloroaurique pour la formation de dépôts à l'interface air/liquide. Ce dernier étant le sel d'un métal noble, il est possible de l'utiliser pour effectuer des réactions de réduction par voie chimique ne faisant pas intervenir l'application d'un champ électrique global au sein de la solution.

Les réactions de réduction d'un métal plus noble sur un métal moins noble sans imposition de courant sont couramment appelées des réactions de cémentation, ou bien des réactions de déplacement, ou encore des réactions de réduction par contact. Ce mode de réduction dont le principe est extrêmement simple est connu depuis des siècles [1]. En effet, il consiste à mettre en contact la solution d'un sel d'un métal noble (l'oxydant) avec un métal moins noble (le réducteur) pour que la réaction se produise. Il est principalement utilisé dans le domaine de l'hydrométallurgie pour l'extraction des métaux précieux (or, argent, platine) dans les minerais [2]. Toutefois, il est également employé dans certains procédés industriels de purification des bains électrolytiques [3] et de plaquage métallique [4]. Dans ce contexte, ce mode de formation de dépôts métalliques continu à faire l'objet d'un nombre très important d'études [5-9]. En effet, les processus qui régissent ce type de réactions restent mal connus et mettent en jeu de nombreux paramètres comme les concentrations des espèces en solution, le pH, la qualité de la surface du métal moins noble, etc..

Après une introduction générale aux processus de formation de dépôts par déplacement chimique et à la détermination des réactions thermodynamiquement possibles entre le cuivre ou le zinc et les anions AuCl_4^- , nous discuterons le rôle du tensioactif sur la formation des

films métalliques à l'interface air/liquide dans ces conditions. Nous étudierons ensuite l'influence d'un certain nombre de paramètres expérimentaux sur la croissance et sur la morphologie des agrégats obtenus. Enfin, nous consacrerons une partie à l'étude de l'effet particulier que produit l'ajout d'ions chlorures à la solution sur la réaction de déplacement chimique avec le cuivre.

A. LA CEMENTATION :

A.1 Etude thermodynamique et diagrammes potentiel-pH :

A.1.1 Prévisions thermodynamiques des réactions de cimentation :

Les réactions de cimentation sont des réactions d'oxydoréduction qui se produisent lors de la mise en contact d'un métal M (le substrat du dépôt) avec une solution d'un sel métallique N^{n+} . L'équation bilan de ce type de processus est de la forme :



La nature électrochimique de ce processus est mise en évidence si l'on considère les deux demi-réactions de réduction des cations N^{n+} et M^{m+} :



Ainsi, l'enthalpie libre électrochimique ΔG de la réaction (4.1) s'écrit :

$$\Delta G = m\Delta G_N - n\Delta G_M \quad (4.4)$$

Pour que la réaction (4.1) soit spontanée il faut que ΔG soit négatif. Or, les enthalpies libres des demi-réactions (4.2) et (4.3) sont liées aux potentiels rédox à l'équilibre des couples mis en jeu dans celles-ci par les relations :

$$E_N = -\frac{\Delta G_N}{nF} \quad (4.5)$$

$$E_M = -\frac{\Delta G_M}{mF} \quad (4.6)$$

Ainsi, l'équation (4.4) se réécrit :

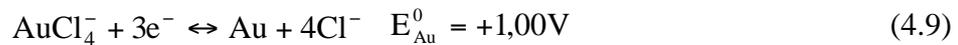
$$\Delta G = -nmF(E_N - E_M) \quad (4.7)$$

On constate alors que si le système est choisi tel que les potentiels d'équilibre en solution des couples M^{n+}/M et N^{n+}/N respectent l'inégalité $E_M < E_N$, la réaction globale (4.1) aura lieu dans le sens de la réduction de N^{n+} et de l'oxydation de M . Cependant, si la solution électrolytique ne contient pas initialement d'ions M^{n+} , le potentiel d'équilibre E_M est d'après l'équation de Nernst indéterminé. On peut, toutefois, écrire d'après les équations (4.7), (4.6) et (4.5) que la réaction aura lieu si l'inégalité suivante est respectée :

$$\frac{[M^{m+}]^n}{[N^{n+}]^m} < \exp\left(-\frac{nmF}{RT}(E_M^0 - E_N^0)\right) \quad (4.8)$$

Ainsi, on considère généralement que si les métaux M et N sont choisis de tel que les potentiels standards des couples M^{n+}/M et N^{n+}/N respectent l'inégalité $E_M^0 < E_N^0$, la réaction de cémentation sera spontanée.

Nous avons décidé d'élaborer nos dépôts métalliques par cémentation de l'or à partir de solutions aqueuses de HAuCl_4 sur le cuivre et le zinc. Les potentiels standards par rapport à l'électrode normale à hydrogène (E.N.H.) en solution aqueuse à 25 C° des différentes réactions sont les suivants [10] :



En raison de l'écart important qui existe entre le potentiel standard du couple $\text{AuCl}_4^-/\text{Au}$ et ceux des couples Cu^{2+}/Cu et Zn^{2+}/Zn , nous pouvons en déduire que les réactions de cémentation de l'or sur le cuivre ou le zinc sont favorables d'un point de vue thermodynamique. Toutefois, la présence d'un solvant aqueux peut modifier les réactions d'oxydoréduction mises en jeu et donc fausser les prévisions thermodynamiques.

En effet, le fait de mettre un élément en contact avec une solution contenant de l'eau implique qu'il peut exister un certain nombre de composés susceptibles de se former par oxydation ou réduction de cet élément en présence d'eau. Les équilibres qui existent entre ces différentes espèces peuvent être de deux types :

- équilibres acide-base, dépendants du pH, mais indépendants de la tension.
- équilibres rédox, dépendants de la tension et pouvant dépendre également du pH.

Le diagramme représentant l'ensemble de ces équilibres en utilisant comme variables indépendantes la tension et le pH est appelé diagramme potentiel-pH ou diagramme de

Pourbaix [11]. Il permet de connaître les zones de prédominance des différentes formes d'un élément en solution aqueuse.

A.1.2 Détermination générale d'un diagramme potentiel-pH [12] :

Considérons la seule présence d'un élément A en solution aqueuse à la concentration C permettant l'établissement d'équilibres chimiques ou électrochimiques. On détermine le diagramme potentiel-pH du système A-H₂O en étudiant l'ensemble de ces réactions possibles.

Equilibres chimiques Acide-Base :

Si A est susceptible d'avoir deux formes Acide et Base n'ayant pas forcément le même nombre d'atomes que A, elles établissent entre elles l'équilibre Acide-Base suivant :



avec

$$K_a = \frac{a_{\text{Base}}^q a_{\text{H}^+}^d}{a_{\text{Acide}}^p} \quad (4.13)$$

La connaissance de la constante d'acidité K_a du couple Acide/Base considéré nous permet de déterminer l'expression de la droite de séparation entre les zones de prédominance des deux formes Acide et Base car :

$$\text{pH} = -\frac{1}{d} \log(K_a) + \frac{1}{d} \log\left(\frac{a_{\text{Base}}^q}{a_{\text{Acide}}^p}\right) \quad (4.14)$$

Si les formes Acide et Base sont solubles, l'équation de la droite de séparation sera obtenue en considérant que les activités des espèces en solution sont équivalentes à leur concentration par la détermination du pH pour $q[\text{Base}] = p[\text{Acide}] = C/2$. Par contre, si l'une des deux formes est insoluble (formation d'hydroxyde par exemple), l'équation de la droite est obtenue en posant que la concentration de la forme soluble est égale à C.

Dans la suite de cette section nous considérerons que les concentrations sont équivalentes aux activités des espèces en solution.

Les équilibres acide/base étant indépendants du potentiel, ils sont représentés sur le diagramme potentiel-pH par des droites verticales.

Equilibres Electrochimiques (rédox) :

Si l'équilibre entre deux composés Ox et Red provenant du même élément A ne fait pas intervenir les ions H^+ ($aOx + ne^- \leftrightarrow bRed$), l'équation de la droite de séparation des zones de prédominance des espèces Ox et Red est alors :

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Ox]^a}{[Red]^b} \quad (4.15)$$

On obtient sur le diagramme potentiel-pH une droite de séparation horizontale indépendante du pH en posant $a[Ox] = b[Red] = C/2$.

Par contre, il peut également exister des équilibres faisant intervenir les ions H^+ . Ainsi, pour une réaction du type :



La formule de Nernst permet d'exprimer le potentiel d'équilibre de la réaction :

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Ox]^a [H^+]^d}{[Red]^b} \quad (4.17)$$

qui peut se réécrire à $25^\circ C$:

$$E = E^\circ - \frac{d0,06}{n} pH + \frac{0,06}{n} \log \frac{[Ox]^a}{[Red]^b} \quad (4.18)$$

De même que précédemment, si les espèces Ox et Red sont solubles, l'équation de la droite de séparation sera obtenue en posant $a[Ox] = b[Red] = C/2$. Alors que si, par exemple, l'espèce Red est solide, on posera $a[Ox] = C$. Enfin, si Ox et Red sont solides alors l'équation de la droite sera donnée par :

$$E = E^\circ - \frac{d}{n} 0,06pH \quad (4.19)$$

Nous avons vu ici le principe de détermination d'un diagramme potentiel-pH. Ce type de diagramme dépend de la température mais également de la concentration initiale de l'élément étudié. Dans le cas de la mise en contact d'une électrode métallique avec une solution d'eau pure, le potentiel d'équilibre de ce système est indéfini. Ainsi, pour établir le diagramme potentiel-pH d'un métal en contact avec une solution ne contenant pas d'ions de ce métal on considère généralement par convention que la concentration en espèce dissoute est au minimum de l'ordre de 10^{-6} M [13] pour que des équilibres chimiques s'établissent.

Nous allons illustrer la détermination de ce type de diagramme par l'étude des diagrammes potentiel-pH des éléments cuivre et zinc en contact avec une solution d'eau pure. Nous ne tracerons pas le diagramme potentiel-pH de l'or puisque ce métal est connu pour être

très stable en solution aqueuse [11] et que dans les solutions d'acide chloraurique l'or est présent sous la forme de l'ion tétrachloroaurate (AuCl_4^-) [14].

Nous déduisons de ces diagrammes les réactions de cémentation pouvant se produire en fonction de la concentration en HAuCl_4 dans la solution.

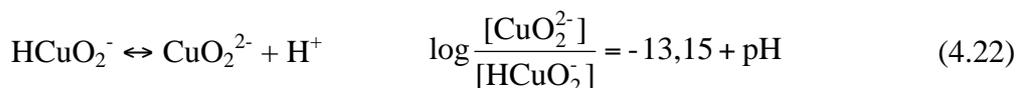
A.1.3 Diagrammes potentiel-pH du Cuivre et du Zinc [11] :

Le système Cu- H_2O :

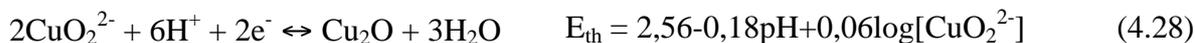
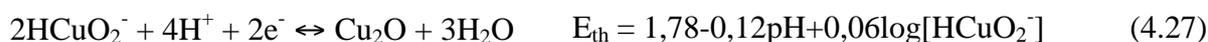
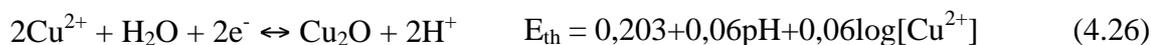
La figure 4.1 représente le diagramme potentiel-pH à 25°C d'une électrode de cuivre en contact avec une solution contenant 10^{-6} M en espèces dissoutes.

Cette représentation a été obtenue en considérant les équilibres suivants :

- les équilibres acide-base :



- les équilibres rédox (E_{th} correspond au potentiel d'équilibre thermodynamique de la réaction considérée), les potentiels sont exprimés en volt par rapport à l'électrode normale à hydrogène (ENH) :



Nous avons également présenté sur la figure 4.1 les équilibres des deux principales réactions d'oxydoréduction de l'eau par des lignes en pointillés. La ligne (a) correspond à la réaction ($P_{\text{H}_2} = 1 \text{ atm}$) :



La ligne (b) est représentative de l'équilibre ($P_{\text{O}_2} = 1 \text{ atm}$) :



Ainsi, la zone entre les lignes (a) et (b) sur la figure 4.1 représente le domaine où, d'un point de vue thermodynamique, l'eau est stable à pression ambiante.

En considérant que la prédominance d'une forme du cuivre sur une autre est quasi-totale ou rapidement importante dès que l'on s'écarte de la droite d'équilibre les séparant, le diagramme de la figure 4.1 met en évidence différentes zones. Elles peuvent être groupées en trois catégories :

- Le domaine de stabilité du cuivre dans l'eau qui correspond au bas du diagramme. Dans cette zone le cuivre en présence d'eau ne se dissout pas. On l'appelle généralement domaine d'immunité ou de protection cathodique du métal.
- Les domaines où se forment des composés solubles. Ce sont les domaines de corrosion du métal.
- Les domaines où se forment des composés solides à la surface du métal qui peuvent empêcher ou ralentir fortement la corrosion. Ils sont appelés domaines de passivation.

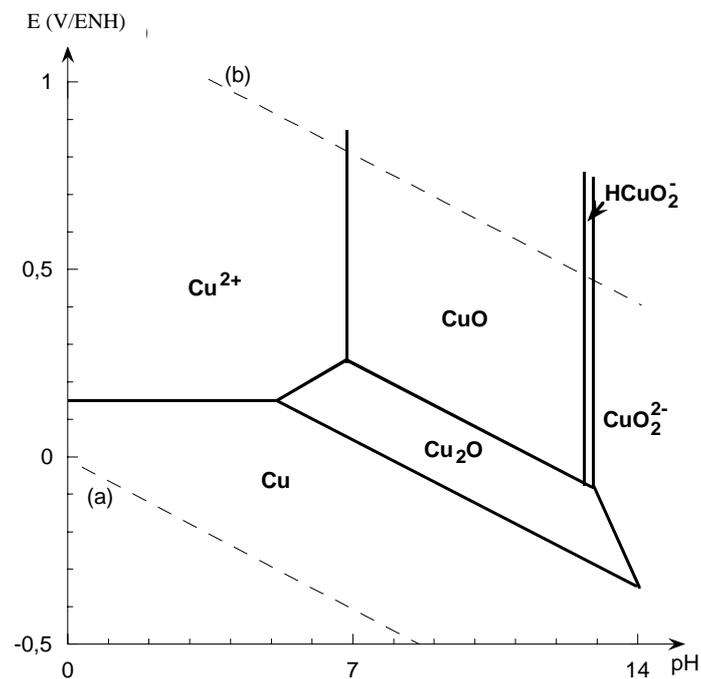
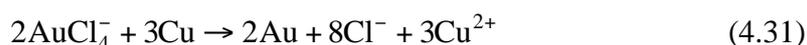


Figure 4.1 : Diagramme potentiel-pH du système Cu-H₂O (concentration des espèces en solution : $C = 10^{-6}$ M)

L'étude du diagramme de la figure 4.1 nous permet de penser que le cuivre est un métal relativement noble. En effet, son domaine d'immunité est présent entre les lignes (a) et (b), ce qui indique que ce métal ne sera que faiblement corrodé par les solutions non complexantes

exemptes d'oxydants. Par contre, en présence d'un oxydant tel qu'un sel de l'or, le cuivre se corrodera par libération des ions Cu^{2+} si la solution est acide, ou par formation de CuO_2^{2-} si la solution est très alcaline. Par ailleurs, les solutions oxydantes neutres ou légèrement basiques passiveront le métal par formation d'une pellicule d'oxyde à sa surface.

L'acide tétrachloroaurique est un acide relativement fort ($\text{pK}_a < 3$). On peut donc supposer qu'en effectuant la réaction de cémentation avec des concentrations suffisantes en HAuCl_4 ($C > 10^{-5}$ M), le pH de la solution sera inférieur ou égal à 5. Ainsi, la réaction d'oxydoréduction respectera l'équation bilan suivante :



Le système Zn-H₂O

De la même façon que précédemment, nous avons déterminé le diagramme potentiel-pH (cf. fig. 4.2) à 25°C d'une électrode de zinc en contact avec une solution contenant 10^{-6} M en espèces dissoutes.

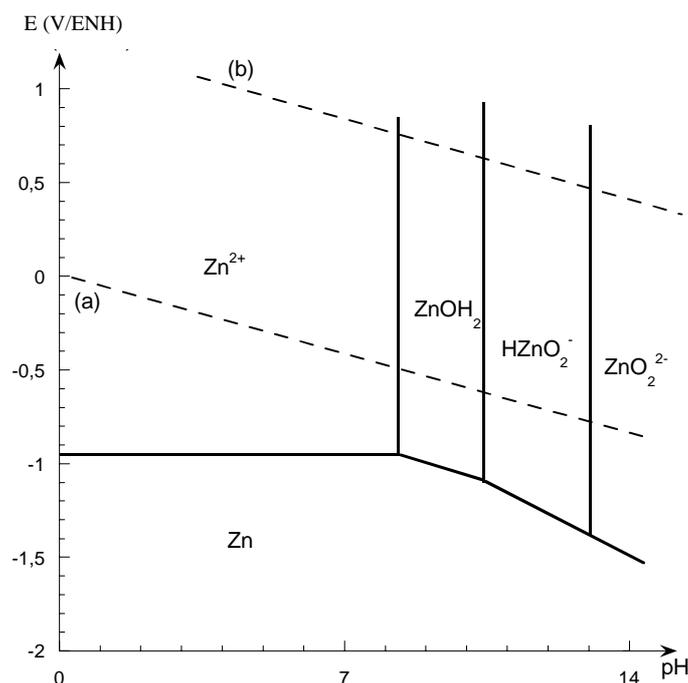
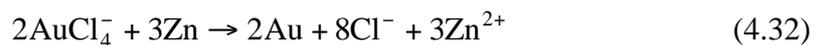


Figure 4.2 : Diagramme potentiel-pH du système Zn-H₂O (concentration des espèces en solution : $C = 10^{-6}$ M)

De l'observation de la figure 4.2, on constate que le zinc est thermodynamiquement instable en présence d'eau. Il va spontanément se dissoudre en produisant un dégagement d'hydrogène quelque soit le pH de la solution. Toutefois, cette réaction est souvent extrêmement lente en raison de la valeur élevée de la surtension d'hydrogène sur le zinc [11].

Par contre, cette forme de corrosion peut devenir très importante lorsque le zinc est en contact avec un métal ayant une faible surtension d'hydrogène comme le platine. Dans le cas d'une réaction de cémentation de l'or sur le zinc on risque, dans une certaine mesure, de favoriser également le dégagement d'hydrogène à la surface de l'or déposé car la surtension d'hydrogène sur l'or est plus faible que sur le zinc. Ce phénomène peut devenir prépondérant par rapport à la réaction de réduction du métal et donc diminuer son rendement. Enfin, il aura lieu de façon d'autant plus importante que la solution sera acide. Par contre, pour les solutions modérément basiques ($8,5 < \text{pH} < 10,5$) le zinc peut se recouvrir d'un film d'hydroxyde ($\text{Zn}(\text{OH})_2$). Celui-ci risque d'inhiber la réaction de cémentation en empêchant le contact entre le zinc métallique et la solution.

L'étude du diagramme de la figure 4.2 nous permet de penser que pour des solutions aqueuses de HAuCl_4 ayant une concentration supérieure à 10^{-7} M ($\text{pH} < 7$) la réaction de cémentation suivra l'équation bilan suivante :



Par ailleurs, on peut également supposer que le rendement de la réaction ne sera pas total et qu'une partie du zinc réagira avec les ions H^+ en solution suivant l'équation :



L'étude de ces diagrammes nous a permis d'estimer les réactions d'oxydoréduction qui se produiront lors de la mise en contact d'une électrode de cuivre ou de zinc avec une solution aqueuse d'acide tétrachloroaurique. Par contre, il faut remarquer que les paramètres thermodynamiques pris en compte pour la détermination de ces réactions ne nous donnent aucune information quant à la cinétique du processus de cémentation.

A.2 Tension mixte et cinétique d'un processus de cémentation :

Comme nous l'avons vu, lors d'une réaction de cémentation, il n'y a pas d'intervention d'électrons extérieurs au système. Le processus d'oxydation du substrat et celui de réduction de l'ion métallique présent en solution se déroulent simultanément à la surface de l'électrode.

Considérons à nouveau les deux demi-réactions (4.2) et (4.3). Chacune étant caractérisée par son potentiel d'équilibre thermodynamique E_{th}^{M} et E_{th}^{N} tel que $E_{\text{th}}^{\text{M}} < E_{\text{th}}^{\text{N}}$, ainsi la réaction

de cémentation de N sur M respecte l'équation (4.1). Chacune de ces demi-réactions ne peut pas avoir lieu au même endroit de la surface de l'électrode. Elles sont donc localisées, la première ayant lieu sur une surface A_M et la seconde sur une surface A_N [15].

La réaction globale (4.1) va correspondre à l'échange de $(n \times m)$ électrons entre la réaction d'oxydation (4.2) et celle de réduction (4.3) durant la formation du dépôt . Les deux densités de courant j_M et j_N de chacun des processus respectent alors l'égalité :

$$A_M j_M = - A_N j_N \quad (4.34)$$

Le courant global correspondant à la réaction (4.1) sera donc nul :

$$i = A_M j_M + A_N j_N = 0 \quad (4.35)$$

Cependant, il faut garder à l'esprit qu'aucun des deux systèmes rédox n'est à l'équilibre. La tension prise par l'électrode à $i = 0$ ne suit pas la loi de Nernst. Elle est appelée tension mixte et est notée E_m [16]. Cette tension est telle que :

$$E_{th}^M < E_m < E_{th}^N \quad (4.36)$$

Il est possible de calculer la tension mixte d'une réaction de cémentation à partir de l'expression des densités de courant de chacun des processus. En effet, l'équation de Butler-Volmer (cf. eq. 2.12) s'exprime :

Pour la réaction (4.2) :

$$j_M = j_M^0 \left[\exp\left(-\frac{\alpha m F}{RT} (E_m - E_{th}^M)\right) - \exp\left(\frac{(1-\alpha) m F}{RT} (E_m - E_{th}^M)\right) \right] \quad (4.37)$$

avec α coefficient de transfert, $j_M^0 = m F k_M^0 [M^{n+}]^\alpha$ la densité de courant d'échange et k_M^0 constante standard de vitesse de transfert électronique.

Pour la réaction (4.3) :

$$j_N = j_N^0 \left[\exp\left(-\frac{\beta n F}{RT} (E_m - E_{th}^N)\right) - \exp\left(\frac{(1-\beta) n F}{RT} (E_m - E_{th}^N)\right) \right] \quad (4.38)$$

avec β coefficient de transfert, $j_N^0 = n F k_N^0 [N^{n+}]^\beta$ la densité de courant d'échange et k_N^0 constante standard de vitesse de transfert électronique.

Si l'écart entre les tensions d'équilibre des deux systèmes E_{th}^M et E_{th}^N est suffisamment grand ($> 160\text{mV}$ à 25°C , selon l'approximation de Tafel [12]), on peut supposer que les réactions (4.2) et (4.3) sont fortement déplacées vers la droite et la gauche, respectivement. On peut considérer que la densité de courant j_M est égale à la seule partie correspondant à l'oxydation puisque le terme de droite dans l'équation (4.37) est négligeable. Il en est de même pour le courant j_N qui correspond alors au seul terme de droite dans l'équation (4.38).

L'égalité (4.34) s'écrit alors :

$$A_M j_M^0 \exp\left(-\frac{\alpha m F}{RT}(E_m - E_{th}^M)\right) - A_N j_N^0 \exp\left(\frac{(1-\beta)nF}{RT}(E_m - E_{th}^N)\right) = 0 \quad (4.39)$$

On peut donc calculer E_m :

$$E_m = \frac{\alpha m E_{th}^M + (1-\beta)nE_{th}^N}{m\alpha + n(1-\beta)} + \frac{RT}{(m\alpha + n(1-\beta))F} \ln\left(\frac{A_N j_N^0}{A_M j_M^0}\right) \quad (4.40)$$

Le calcul de E_m nécessite la connaissance de l'ensemble des paramètres cinétiques et thermodynamiques des réactions mises en jeu durant la cémentation. D'autre part, la détermination expérimentale de E_m est immédiate puisque c'est le potentiel que prend le système lorsque le courant qui traverse la cellule électrochimique est nul.

Par ailleurs, la mesure du potentiel mixte permet de déterminer si le processus de cémentation à lieu, mais ne fournit pas d'information sur la cinétique de la réaction.

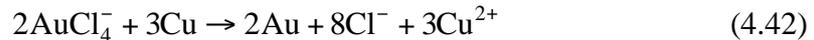
Le paramètre permettant de connaître la vitesse avec laquelle la réaction de cémentation à lieu est la valeur absolue des deux densités de courants correspondant à chaque système rédox au potentiel mixte appelé j_{corr} . Elle peut être calculée à partir des équations précédentes. On trouve ainsi :

$$\begin{aligned} \ln j_{corr} = & \frac{m\alpha}{m\alpha + n(1-\beta)} \ln(j_N^0) + \frac{n(1-\beta)}{m\alpha + n(1-\beta)} \ln(j_M^0) \\ & + \frac{F}{RT} \frac{nm\alpha(1-\beta)}{m\alpha + n(1-\beta)} (E_{th}^N - E_{th}^M) \end{aligned} \quad (4.41)$$

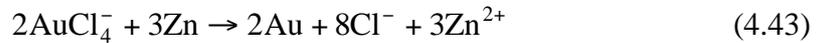
Ce paramètre n'est pas mesurable directement puisque le courant global correspondant à la réaction (4.1) est nul. Toutefois, on constate que j_{corr} augmente avec la densité de courant d'échange et avec la différence $(E_{th}^N - E_{th}^M)$. Ainsi, on peut penser que plus l'écart entre les potentiels normaux des couples rédox mis en jeu dans le processus de cémentation est grand, plus la vitesse de la réaction est importante. Il est alors possible que pour les valeurs importantes de j_{corr} , ce soit le transport, notamment la diffusion, qui limite le processus de cémentation.

Nous avons au cours de cette section présenté le principe des réactions de cémentation. Nous avons également déterminé les réactions qui se produiront lors de la mise en contact d'une électrode de cuivre ou de zinc avec une solution aqueuse de $HAuCl_4$. On peut ainsi considérer que d'un point de vue thermodynamique et sous certaines conditions de pH, la formation de dépôts d'or suivra les équations bilans suivantes :

Sur une électrode de cuivre :



Sur une électrode de zinc :



Nous allons utiliser ce mode de formation de dépôts au niveau de l'interface air/liquide, sachant qu'il nous a été possible d'obtenir des films métalliques par voie électrochimique.

B. CEMENTATION LE LONG DE L'INTERFACE AIR/LIQUIDE :

Nous allons, au cours de cette section, apporter des résultats expérimentaux qui montrent que la présence d'un film de Langmuir chargé positivement permet, comme lors de l'électrodépôt par voie électrochimique, la formation de dépôts métalliques par une réaction de déplacement chimique le long de l'interface air/liquide. Nous étudierons ensuite de façon systématique l'influence de différents paramètres sur la morphologie et la vitesse de croissance de ces dépôts.

B.1 Rôle du tensioactif :

Comme nous l'avons montré dans le chapitre précédent, le fait de former un film de Langmuir chargé positivement à la surface d'une solution d'un sel anionique de l'or permet de favoriser la propagation bidimensionnelle d'un dépôt métallique. Nous avons alors supposé que si l'on amène une électrode de zinc ou de cuivre en contact avec la surface de la solution, il est également possible que le dépôt d'or obtenu par déplacement chimique se forme préférentiellement le long de l'interface air/liquide. Nous allons montrer expérimentalement que cette hypothèse est justifiée. Puis nous étudierons l'influence de l'état d'organisation de la monocouche de tensioactif sur la croissance des dépôts.

B.1.1 Expériences préliminaires :

Mise en évidence du rôle du tensioactif :

Pour former des dépôts d'or par cémentation, nous avons amené en contact avec la surface d'une solution aqueuse de HAuCl_4 à 10^{-3} M une électrode cylindrique en zinc ou en cuivre. Afin de mettre en évidence le rôle du film de Langmuir sur la formation des agrégats à l'interface air/solution, nous avons, comme dans le cas de l'électrodépôt, effectué cette expérience en l'absence d'un tensioactif à la surface de la solution et en présence d'un film de DODA.

Les photographies 4.3a et 4.3b montrent des vues, après une heure d'attente, d'une électrode de zinc en contact avec la surface de la solution de HAuCl_4 dans chacun des cas précédents.

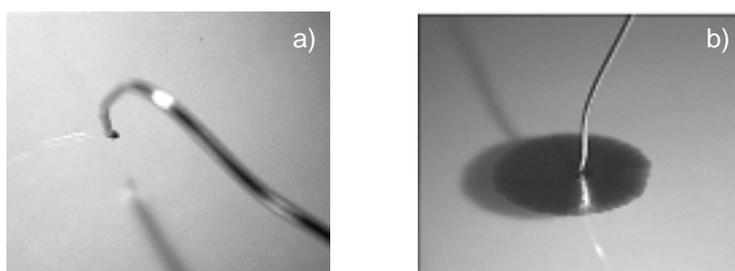


Figure 4.3 : Réaction de cémentation à l'interface air/liquide :
(a) en l'absence d'un film de Langmuir,
(b) en présence d'une monocouche de DODA ($\Pi = 7$ mN/m).
Paramètres : $[\text{HAuCl}_4] = 10^{-3}$ M, électrode de zinc

Comme le montre la photographie 4.3a, seule la formation d'un dépôt tridimensionnel irrégulier autour de l'électrode est observée en l'absence de tensioactif. Aucun dépôt métallique n'est visible le long de l'interface même après plusieurs heures d'attente.

Par contre, en présence d'une monocouche de DODA (cf. fig. 4.3b), un dépôt d'aspect métallique se forme autour de l'électrode de zinc et le long de l'interface. L'agrégat est circulaire, dense et brillant. Il semble présenter une morphologie relativement similaire à celle observée lors de l'obtention des films d'or par réduction électrochimique des ions AuCl_4^- .

Cette expérience préliminaire démontre que la cémentation peut être utilisée pour l'obtention de dépôts à l'interface air/liquide. Par ailleurs, la présence du tensioactif chargé positivement est toujours nécessaire à la formation d'un dépôt à la surface de la solution. Cette constatation semble indiquer que la réaction de déplacement chimique choisie met en jeu les

deux couples rédox mis en évidence au chapitre précédent, permettant ainsi la croissance "planaire" du dépôt à la surface de la solution.

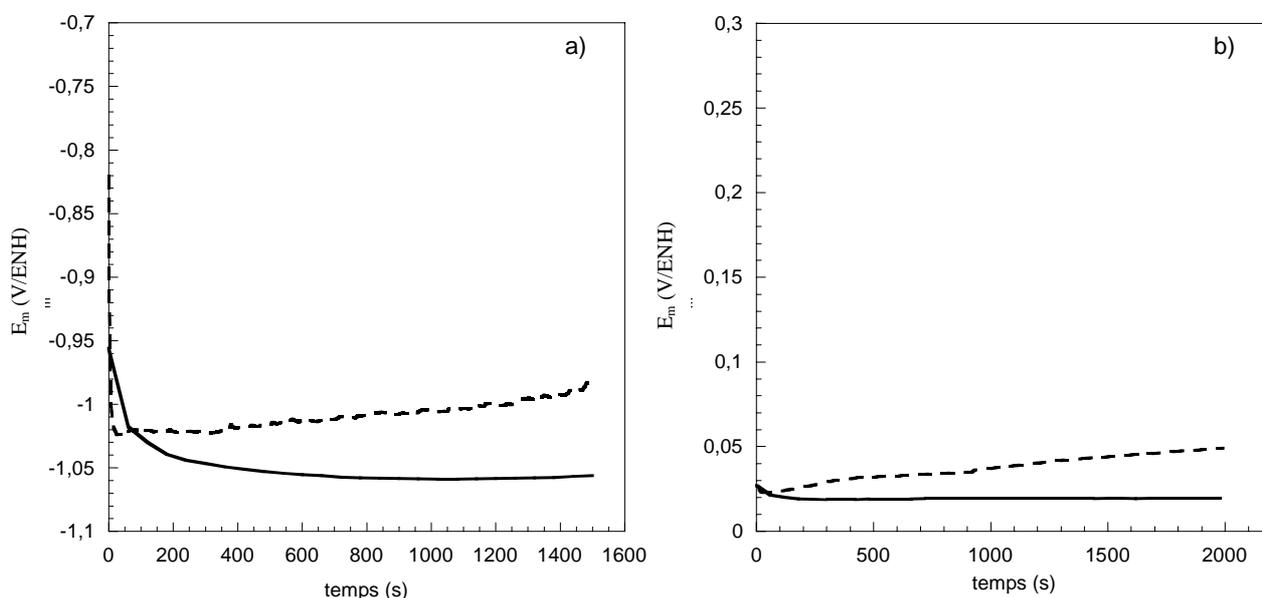


Figure 4.4 : Evolution temporelle du potentiel mixte d'une électrode de : (a) zinc ; (b) cuivre en contact avec la surface d'une solution aqueuse de HAuCl_4
 (—) en l'absence et (----) en présence d'une monocouche de DODA
 Paramètres : $[\text{HAuCl}_4] = 10^{-3} \text{ M}$; $\text{DODA} = 75 \text{ \AA}^2/\text{molécule}$

Nous avons reporté sur la figure 4.4 l'évolution temporelle des potentiels mixtes des électrodes de zinc et de cuivre en contact avec la surface d'une solution aqueuse de HAuCl_4 en présence et en l'absence d'une monocouche de DODA. On remarque sur les deux figures 4.4 a et 4.4 b que le potentiel mixte pris par les électrodes de zinc et de cuivre est très en dessous de celui nécessaire à l'amorçage de la croissance "planaire" (i.e. $0,33 \text{ V/ECS}$) que nous avons mis en évidence au chapitre précédent. Ce phénomène semble confirmer la probable réduction simultanée des ions AuCl_4^- de la solution et de ceux associés à la présence de la monocouche mise en jeu dans le processus de croissance "planaire" à l'interface air/liquide. Dans le cas de la cémentation de l'or sur le zinc, le potentiel reste relativement proche de -1 V/ECS (cf; fig. 4.4 a) pendant toute la durée de l'expérience en présence et l'absence de la monocouche. Cette valeur très négative du potentiel mixte suggère que lors de la cémentation de l'or sur le zinc il se produit également la réduction du proton. Nous avons mis en évidence la possibilité d'un tel phénomène lors de l'étude des diagrammes potentiel-pH.

Par ailleurs, il est possible de remarquer que le potentiel mixte augmente légèrement en présence du tensioactif pour les deux électrodes (cf. 4.4 a et 4.4 b). Ce phénomène indique que le processus global de déplacement chimique est probablement moins stationnaire au

cours du temps en présence du film de Langmuir qu'en son absence. Toutefois, cette variation du potentiel de l'électrode est relativement faible (de l'ordre de 10^{-5} V/s). Nous pouvons supposer qu'un tel comportement est associé à la croissance "planaire" des dépôts. Nous reviendrons sur ce phénomène dans la suite de ce chapitre.

Mise en évidence de la nature métallique des dépôts :

Nous avons étudié par spectroscopie des photoélectrons (XPS) les films métalliques obtenus par cémentation de l'or sur le cuivre. Les dépôts ont été analysés avec un spectromètre ESCALAB VG 220 i.XL. Tous les spectres ont été obtenus en utilisant le rayonnement source monochromatique Al K_{α} à 1486,6 eV. La taille du faisceau était approximativement de 250 μm de diamètre. La pression de travail était de 10^{-8} Pa.

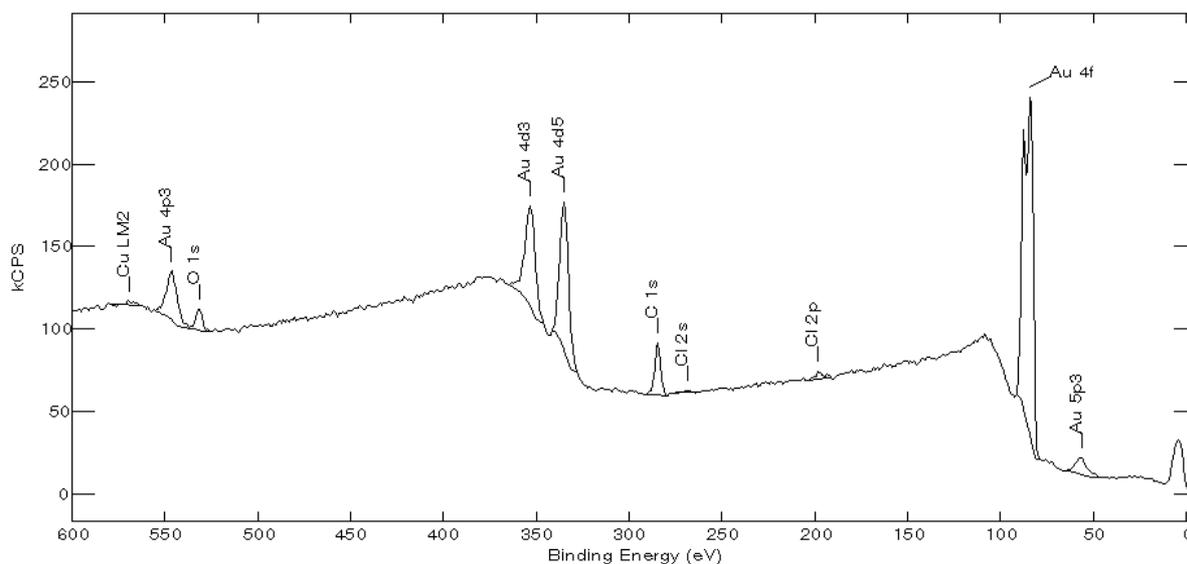


Figure 4.5 : Spectre des photoélectrons (XPS) de la surface d'un agrégat récupéré à la surface de la solution ; la face analysée est celle en contact avec l'air
Paramètres : $[\text{HAuCl}_4] = 10^{-3}$ M ; électrode de cuivre

La figure 4.5 présente un spectre obtenu lors de l'analyse de la surface des dépôts. Comme le montre l'assignation des pics XPS, les éléments présents dans l'agrégat sont C, O, Cl, Au et Cu. Le pic associé au carbone peut se justifier par une possible contamination durant la récupération de l'échantillon mais également par la présence du tensioactif, celui-ci pouvant être emprisonné dans le dépôt durant la croissance. Les pics liés au chlore peuvent être associés à l'utilisation du sel chloré de l'or pour l'élaboration de nos dépôts, les ions chlorures pouvant s'adsorber à la surface du dépôt ou complexer les ions cuivre provenant de la

dissolution de l'électrode. Enfin, le pic attribué à l'oxygène est certainement dû à l'adsorption de l'oxygène de l'air durant le transfert de l'échantillon sur le substrat.

Le tableau 4.1 donne la composition quantitative moyenne en pourcentage étalonnée par rapport au pic du carbone amorphe de l'échantillon de la figure 4.5 en fonction de la face considérée.

Tableau 4.1 : Estimation de la composition quantitative moyenne en % de l'échantillon de la figure 4.5 en fonction de la face considérée

Pic considéré	Quantité en % comparée à la quantité d'or (face en contact avec l'air)	Quantité en % comparée à la quantité d'or (face en contact avec la solution)
Cu 2p ₃	4	10
Cl 2p	16	17
Au 4f ₇	100	100
Quantité réelle d'or dans l'échantillon	25 %	30 %

On remarque en premier lieu dans le tableau 4.1 que la quantité de cuivre présent dans l'échantillon ramenée à la quantité d'or est relativement faible mais a un pourcentage deux fois supérieur lorsque la face étudiée est celle qui était en contact avec la solution. En second lieu, on constate que la quantité de carbone présent est très importante quelle que soit la face étudiée.

Par ailleurs, il apparaît que le dépôt est au plus composé de 30 % d'or. Cependant, il est important de noter que la spectroscopie des photoélectrons est une technique d'analyse de surface, ainsi la quantité d'or estimée est celle à la surface des dépôts. Il est possible que ceux-ci en contiennent davantage en volume.

La figure 4.6a est un agrandissement du spectre de la figure 4.5 représentant le doublet Au4f_{5/2} (88eV) et Au4f_{7/2} (84eV) toujours clairement observé sur tous les dépôts. La position de ce doublet est caractéristique de la présence d'or métallique dans le dépôt [17].

La figure 4.6b révèle l'existence de deux pics Cu2p_{3/2}, l'un à 934,5 et l'autre à 931,6eV. Or, le cuivre métallique ne présente qu'un seul pic à 931,6 eV [18]. Ces deux pics peuvent donc être attribués à la présence de deux degrés d'oxydation du cuivre. En effet, lorsqu'un élément est à l'état oxydé, l'analyse XPS met en évidence un écart énergétique de quelques électrons volts par rapport au pic de l'élément neutre appelé déplacement chimique. Il y a donc certainement un peu de cuivre métallique et un peu de cuivre oxydé dans les dépôts. La

présence de cuivre métallique dans le dépôt peut surprendre puisque c'est sa dissolution qui permet la formation de l'or. Ce point sera discuté dans la section B.4.2.

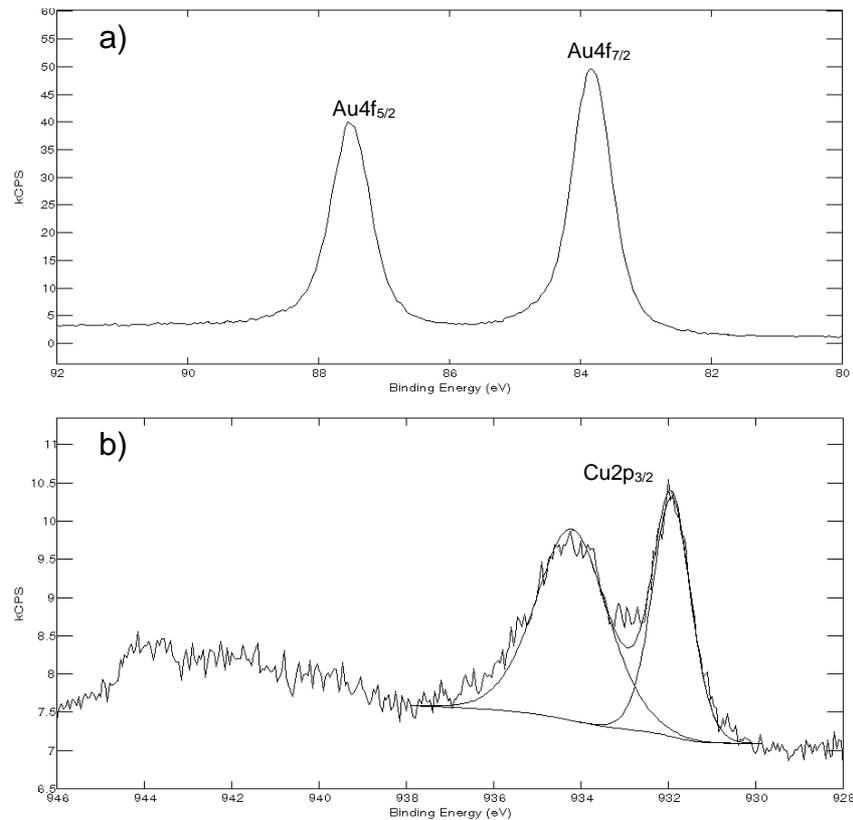


Figure 4.6 : Spectres des photoélectrons : pour les niveaux atomiques (a) Au4f et (b) Cu2p de l'échantillon dont le spectre est présenté à la figure 4.5

Nous avons mis en évidence par ces expériences préliminaires qu'il est possible d'utiliser la même configuration expérimentale que dans le cas de l'électrodépôt pour obtenir des dépôts à l'interface air/liquide par réduction par contact. En effet, l'analyse par spectroscopie des photoélectrons a montré qu'ils étaient principalement constitués d'or métallique. Il apparaît donc que les potentiels mixtes pris par les électrodes de cuivre ou de zinc sont suffisamment négatifs pour permettre la réduction simultanée des deux couples rédox mis en jeu dans le processus de croissance "planaire".

On peut alors se demander si la formation des dépôts suit un processus similaire à celui observé en électrodépôt.

B.1.2 La croissance le long de l'interface air/liquide :

Afin de voir si le mode de croissance des dépôts à l'interface air/liquide dans le cas de la cémentation est comparable à celui observé lors de l'électrodépôt, nous présentons sur la figure 4.7 une série de photographies prises à intervalles de temps réguliers pendant la formation d'un dépôt.

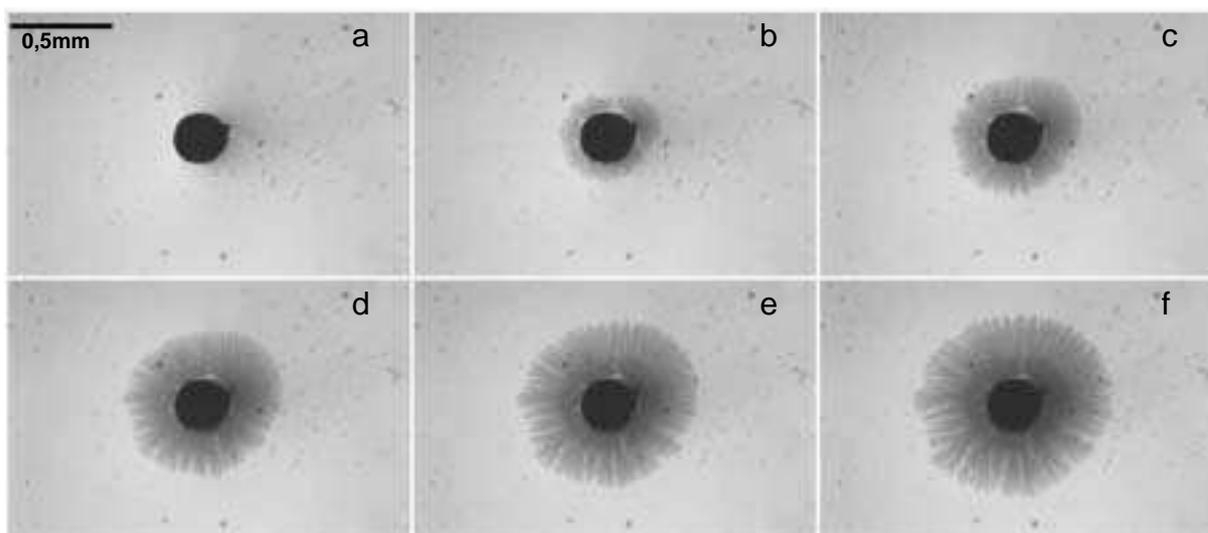


Figure 4.7 : Photographies prises à différents instants de la croissance d'un dépôt d'or à l'interface air/liquide
Paramètres : $[\text{HAuCl}_4] = 10^{-4} \text{ M}$; DODA = $70 \text{ \AA}^2/\text{molécule}$; électrode = Cu
(intervalle entre deux images : 450 secondes)

On constate que le dépôt métallique présente une géométrie relativement circulaire durant toute la réaction de cémentation. Il semble croître par formation de disques concentriques de plus en plus larges et centrés sur l'électrode.

Tout d'abord, ce processus de croissance "planaire" du dépôt apparaît être relativement similaire à ceux observés dans le cas de l'électrodépôt par voie électrochimique.

On note également qu'aucune transition durant la croissance n'est visible, ainsi ce mode d'élaboration des dépôts à l'interface air/liquide semble être proche de celui observé dans le cas de l'électrodépôt par voie potentiostatique (cf. chap. 3 § A.1.1). Cela peut s'expliquer par le fait que l'augmentation régulière du potentiel mixte pris par l'électrode durant la formation d'un dépôt à l'interface air/liquide est très lente (cf. fig. 4.4), impliquant un électrodépôt à un potentiel quasiment constant sur des temps longs.

Nous avons montré lors de l'étude de la formation des dépôts par voie électrochimique que la réduction des ions tétrachloroaurates provenant du volume de la solution intervenait

dans le processus de croissance des dépôts, impliquant leur épaisseur au cours du temps. Afin de mettre en évidence si un tel phénomène se produit également dans le cas de la formation des dépôts par cémentation, nous avons reporté sur la figure 4.8 la forme du profil en épaisseur qualitative \tilde{h}^* du dépôt à différents instants de la formation de l'agrégat.

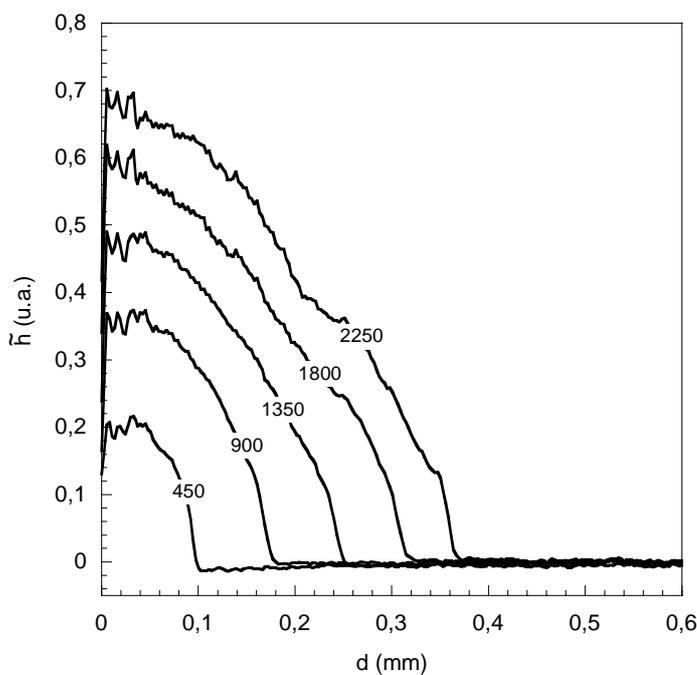


Figure 4.8 : Forme du profil en épaisseur qualitative \tilde{h}^* d'un dépôt formé par cémentation de l'or sur le cuivre à l'interface air/liquide
 Paramètres : $[\text{HAuCl}_4] = 10^{-4} \text{ M}$; DODA = $70 \text{ \AA}^2/\text{molécule}$; électrode = Cu
 (les chiffres sur les courbes correspondent à la durée de formation du dépôt en secondes)

On constate que la totalité de la surface du dépôt participe à la croissance. En effet, il existe toujours un écart entre deux profils successifs. Ce phénomène suggère que, comme dans le cas de la réduction par voie potentiostatique, le processus en solution a lieu en parallèle de celui à l'interface air/liquide.

On peut supposer que dès la mise en contact de l'électrode avec la solution, le potentiel mixte pris par celle-ci est favorable à la réduction à la fois des ions métalliques en solution et des anions AuCl_4^- adsorbés sous la monocouche organique. Ainsi, la propagation horizontale du dépôt est amorcée. La réaction de cémentation ayant lieu sur toute la surface de l'électrode, la zone de la solution l'entourant va s'appauvrir en ions tétrachloroaurates et s'enrichir en cations provenant de sa dissolution. Ainsi, comme l'expliquent Zeiri et al. [19] dans le cas de l'électrodépôt à l'interface entre deux liquides non miscibles, une couche de diffusion

* \tilde{h} est une épaisseur purement qualitative estimée à partir de l'équation (3.2) indiquée au chapitre 3.

hémisphérique va se former autour de l'électrode. Comme la plupart des processus de cémentation sont contrôlés par le transfert de masse [1], la croissance "planaire" le long de l'interface air/liquide va probablement suivre un processus relativement similaire à celui décrit dans le cas de l'électrodépôt par voie potentiostatique. Ainsi, l'épaississement dans la direction perpendiculaire à la surface est limité par le transport des ions en solution et la croissance "planaire" est quant à elle contrôlée par la réduction des anions tétrachloroaurates situés sous le film de DODA.

Toutefois, ce mode de croissance implique que le métal de l'électrode de cuivre se dissout au niveau du centre du dépôt métallique et que l'or se dépose sur toute la surface du dépôt. Le film métallique doit donc être suffisamment conducteur pour que les deux métaux en contact (l'électrode et le dépôt) forment une pile en court circuit. Dans ces conditions, on peut considérer qu'ils sont pratiquement au même potentiel [20]. En conséquence, la réduction des ions AuCl_4^- peut se produire autant au niveau de l'électrode de cuivre qu'au niveau du dépôt d'or déjà formé. L'ensemble de la surface du dépôt d'or intervient alors dans l'expression du potentiel mixte (cf. eq. (4.40)). Ainsi, comme l'indiquent Power et al. [15], celle-ci évoluant au cours du temps, cela implique une modification de la valeur du potentiel mixte. Nous pouvons alors supposer que la faible augmentation régulière du potentiel observée en présence de la monocouche de DODA sur la figure 4.4 est probablement associée à la croissance de l'aire du dépôt lors de sa formation.

Il est certain que les explications développées ici restent relativement schématiques, mais contrairement à l'électrodépôt la compréhension totale du phénomène reste extrêmement complexe. En effet, les réactions de déplacement chimique mettent en jeu un nombre important de paramètres tels que la cinétique de la réaction, l'évolution des gradients de concentration autour de l'électrode et la convection naturelle associée à la dissolution de l'électrode. Ceux-ci sont très difficiles à déterminer dans notre situation. Toutefois, nous pouvons, à la vue des figures 4.7 et 4.8, penser que le processus de croissance des films métalliques doit probablement rester relativement similaire à celui observé dans le cas de l'électrodépôt potentiostatique.

B.1.3 Effet de l'état d'organisation de la monocouche :

Nous allons analyser dans cette section l'influence" de l'état de compression du film de Langmuir sur la vitesse globale de la réaction de cémentation et sur la morphologie des dépôts.

Effet sur la dissolution de l'électrode :

Dans un premier temps, nous avons décidé d'étudier plus particulièrement la dissolution de l'électrode. En effet, comme nous l'avons expliqué au début de ce chapitre, la vitesse de la réaction de cémentation est liée à la vitesse des deux demi-réactions mises en jeu. Pour cela, nous avons choisi d'utiliser le protocole décrit par Zheng et al [21] qui consiste à déposer une quantité connue de zinc ou de cuivre sur une électrode de platine, puis de mesurer par chronopotentiométrie le temps de dissolution du métal déposé.

Afin d'avoir une surface de contact électrode/solution bien définie, nous avons utilisé même électrode que lors de l'étude par voltampérométrie cyclique de l'interaction entre les ions tétrachloroaurates et la monocouche de DODA au chapitre 2 (cf. chap. 2 § B.4).

Nous avons déposé à la surface de cette électrode par méthode galvanostatique une quantité connue de zinc ou de cuivre. Pour cela, nous avons utilisé des solutions très concentrées (≈ 0.5 M) en sulfate de zinc ou en sulfate de cuivre. Du sulfate de sodium est également ajouté comme électrolyte support et le pH de la solution est ajusté par ajout de H_2SO_4 à une valeur proche de 3 afin d'éviter la formation d'hydroxyde de zinc ou d'oxyde de cuivre. Enfin, un flux d'azote est maintenu dans la solution, avant et pendant l'électrodépôt, pour éviter la présence d'oxygène dissous qui en limiterait le rendement, et qui pourrait oxyder les dépôts formés. L'électrode de référence est une électrode au calomel saturé (ECS) et la contre électrode est un fil constitué du métal que nous souhaitons déposer (cuivre ou zinc) de 0,5 mm de diamètre.

Les électrodépôts s'effectuent par imposition d'une densité de courant $j_p = -83,3$ mA/cm² pendant un temps t_p de 100 secondes pour le zinc et de 50 secondes pour le cuivre. On peut alors aisément calculer la quantité de cuivre ou de zinc que nous avons formée à la surface de l'électrode de platine. Toutefois, il faut déterminer le rendement de l'électrodépôt. En effet, celui-ci peut diminuer si d'autres réactions électrochimiques (oxygène dissous, présence de

H^+ ,...) se produisent durant l'électrodépôt. Pour estimer ce rendement, on effectue la dissolution anodique du dépôt formé en inversant le courant imposé (on impose alors $+83,3 \text{ mA/cm}^2$) et on mesure l'évolution du potentiel de l'électrode de travail. Tant que du zinc ou du cuivre est présent à la surface de l'électrode, le potentiel de celle-ci reste constant au cours du temps. Dès que le métal déposé a été entièrement dissous, on observe une augmentation brutale du potentiel et un dégagement gazeux au niveau de l'électrode se produit. L'intervalle de temps t_r entre l'inversion du courant et le saut de potentiel est relié au rendement de l'électrodépôt par la relation :

$$r = \frac{t_r}{t_p} \quad (4.44)$$

En moyennant sur plus de vingt cycles d'électrodépôt/dissolution, nous avons estimé que les rendements de formation des dépôts de zinc et de cuivre valaient respectivement $r_{Zn} = 0,97 \pm 0,01$ et $r_{Cu} = 0,93 \pm 0,01$. Ainsi, nous connaissons avec précision la quantité de cuivre ou de zinc que nous formons à la surface de l'électrode de platine.

Pour estimer l'effet de la présence du tensioactif sur la dissolution du zinc ou du cuivre, nous avons, après électrodépôt du métal sur le disque de platine, amené celui-ci à la surface d'une solution de $HAuCl_4$ à 10^{-3} M en l'absence et en présence d'une monocouche de DODA à sa surface.

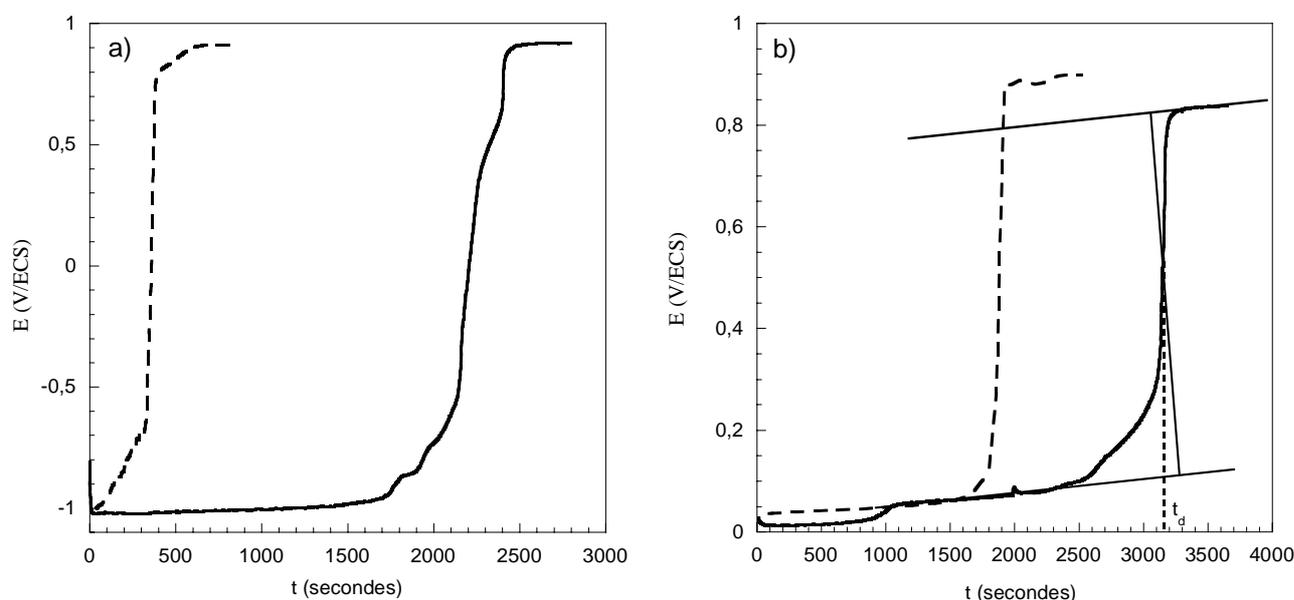


Figure 4.9 : Mesure du potentiel d'abandon d'une électrode de platine sur laquelle a été déposé un métal, en contact avec une solution de $HAuCl_4$ (---) en présence et (—) en absence d'un film de DODA ($\approx 150 \text{ \AA}^2/\text{molécule}$)
 (a) zinc déposé pendant 100 sec ; (b) cuivre déposé pendant 50 sec
 Paramètres : $[HAuCl_4] = 10^{-3} \text{ M}$; $j_p = -83,3 \text{ mA/cm}^2$; $T = 25 \pm 0,1^\circ\text{C}$

Nous enregistrons dès la mise en contact de l'électrode avec l'interface air/solution l'évolution du potentiel d'abandon pris par celle-ci. Le potentiel mesuré est alors le potentiel mixte caractéristique de la réaction de cémentation étudiée. Celui-ci reste relativement constant au cours du temps tant que le métal électrodéposé à la surface du platine n'est pas totalement consommé. A ce moment, comme on peut le voir sur les figures 4.9a et 4.9b, le potentiel de l'électrode de travail augmente rapidement pour atteindre une sorte de potentiel d'équilibre lié au fait que la réaction de dissolution est terminée.

Les figures 4.9a et 4.9b montrent que la durée de la réaction de dissolution du métal déposé sur le platine est différente en présence et en absence d'un film de DODA à la surface de la solution. En effet, le fait de former une monocouche de tensioactif chargé semble diminuer le temps nécessaire à la dissolution du métal déposé. Ce phénomène est indépendant de la nature du métal utilisé et nous permet de penser que c'est bien la présence des molécules organiques à l'interface air/solution qui modifie la vitesse de la réaction d'oxydoréduction.

Il est possible de déduire des courbes de la figure 4.9 la vitesse moyenne de dissolution du zinc ou du cuivre en déterminant le temps t_d nécessaire à la dissolution. Celui-ci est pris comme étant le temps correspondant au passage du potentiel par la valeur moyenne de celles des deux plateaux (cf. fig. 4.9b). Ainsi, la vitesse moyenne de dissolution \bar{v} peut être calculée par l'équation [21] :

$$\bar{v} = \frac{j_p^i t_p}{nFt_d} \quad (4.45)$$

avec n le nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction d'électrodépôt du métal, F constante de Faraday.

Cette vitesse calculée ne nous permet pas de déterminer une véritable constante cinétique du processus puisque nos conditions d'expérience ne sont pas stationnaires en ce qui concerne le flux de matière vers l'électrode. Toutefois, elle nous permet d'avoir une bonne estimation de la vitesse moyenne de dissolution du métal.

La figure 4.10 représente l'évolution de cette vitesse de dissolution dans le cas du zinc en fonction de l'aire moléculaire en DODA. Nous avons également représenté sur cette figure l'isotherme de compression à 25°C du DODA sur une solution de HAuCl_4 à 10^{-3} M.

On note une augmentation importante de la vitesse de dissolution du zinc en fonction de l'état d'organisation de la monocouche de DODA. L'accroissement de la vitesse de la réaction semble être en relation avec la variation de la pression de surface. En effet, dès que la pression surfacique devient différente de zéro, la vitesse moyenne de la réaction semble augmenter de façon quasi linéaire avec l'aire moléculaire. Ce résultat semble indiquer que lorsque le film de

Langmuir de DODA est dans un état dense, la part du courant associée à la réduction des ions tétrachloroaurates sous la monocouche de tensioactif est importante.

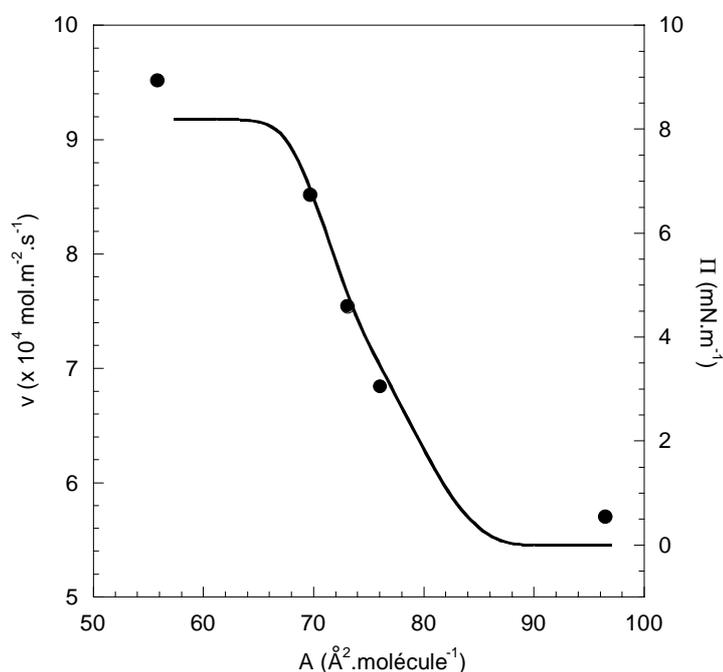


Figure 4.10 : Evolution de la vitesse de dissolution du zinc (•) et isotherme de compression (—) en fonction de l'aire moléculaire en DODA à l'interface air/liquide.
Paramètres : $[\text{HAuCl}_4] = 10^{-3} \text{ M}$; $I_d = - 25 \text{ }\mu\text{A}$; $T = 25 \pm 0,1^\circ\text{C}$

Toutefois, nous avons montré lors de l'étude de l'électrodépôt par voie potentiostatique que la valeur de ce courant est très faible par rapport au courant total de réduction des ions AuCl_4^- . Par contre, nous pouvons supposer que la croissance "planaire" en dépend et augmente avec elle. Ainsi, l'aire effective de l'électrode constituée par la somme de la surface du dépôt de zinc sur l'électrode de platine et de celle du dépôt d'or à l'interface air/liquide croît de façon importante lorsque la monocouche est dans un état dense. Un tel phénomène se traduit par l'augmentation de la valeur du courant de réduction des ions tétrachloroaurates et par conséquent la valeur du courant d'oxydation et la vitesse moyenne de dissolution du zinc augmentent également.

Par ailleurs, on remarque que ce comportement n'est pas respecté aux grandes aires moléculaires en DODA. Comme nous l'avons vu dans le cas de l'étude par voltampérométrie cyclique effectuée au chapitre 2, on peut supposer que lorsque la monocouche est dans un état liquide expansé les domaines les moins denses se situent sous l'électrode. Ce phénomène a été attribué au fait qu'amener l'électrode en contact avec la surface de la solution provoque une perturbation importante de l'interface. Lorsque le film de Langmuir est dans un état peu dense cette perturbation repousse les domaines liquides condensés loin de l'électrode. Ainsi, dans

cette zone de l'isotherme, la formation d'un dépôt à l'interface air/liquide semble être moins favorable et donc la vitesse de consommation des atomes de zinc est peu influencée. On peut également observer qu'au moment du collapse une légère inflexion de la vitesse de réaction se produit. Elle est probablement liée au fait qu'à ce moment il n'est plus possible d'augmenter la densité surfacique en molécules de DODA à la surface de la solution. En effet, toute compression supplémentaire va correspondre à l'expulsion des molécules organiques et à la formation de multicouches, ce qui ne permet pas de modifier de façon significative le nombre d'anions tétrachloroaurates disponibles à la réaction et donc la part du courant associé à la croissance "planaire".

Nous pouvons alors nous demander quelle est l'influence de la densité surfacique en molécules de DODA sur la morphologie des dépôts obtenus.

Influence sur la morphologie des dépôts :

L'influence de la densité surfacique en molécules de DODA sur la morphologie des dépôts d'or a été directement observée par microscopie optique. Ainsi, la figure 4.11 présente trois photographies d'agrégats métalliques obtenus après 20 minutes de croissance pour différentes aires moléculaires en DODA. Ces croissances ont été produites par cémentation de l'or sur le cuivre.

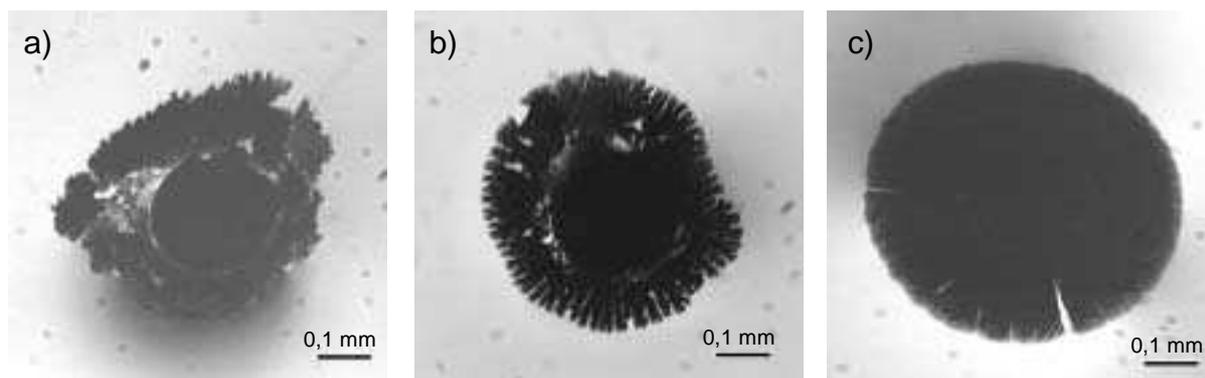


Figure 4.11 : Influence de la densité surfacique du DODA sur la morphologie des dépôts d'or à la surface d'une solution de HAuCl_4
 (a) $175 \text{ \AA}^2/\text{molécule}$; (b) $140 \text{ \AA}^2/\text{molécule}$; (c) $86 \text{ \AA}^2/\text{molécule}$
 Paramètres : $[\text{HAuCl}_4] = 10^{-3} \text{ M}$; électrode = Cu
 photos prises après 20 minutes de croissance

Comme on peut le voir sur la figure 4.11, pour les grandes aires moléculaires ($> 140 \text{ \AA}^2/\text{molécule}$) les agrégats présentent une morphologie irrégulière à l'interface air/liquide. Le

dépôt obtenu pour une densité surfacique en molécules de DODA d'environ $85 \text{ \AA}^2/\text{molécule}$ présente une géométrie circulaire bien définie. Il a une structure régulière et compacte autour de l'électrode.

Si l'on observe l'ensemble des photographies de la figure 4.11, cette évolution de la morphologie des dépôts semble être relativement progressive en fonction de l'état d'organisation de la monocouche.

L'influence de l'organisation du tensioactif sur la croissance de dépôts d'argent à l'interface air/liquide avait été constatée par Kotov et al. [22] de façon qualitative. Dans notre situation, ce phénomène peut être associé aux résultats obtenus précédemment. En effet, nous avons supposé que plus la monocouche est dans un état dense, plus la part du courant de réduction des ions AuCl_4^- associée à la croissance "planaire" est importante. Il semble, en effet, qu'une organisation compacte des molécules de DODA à l'interface air/liquide permet la formation d'un dépôt uniforme autour de l'électrode. Ainsi, le dépôt peut croître de façon dense et circulaire à la surface de la solution.

L'étude de l'influence de l'état d'organisation du film de DODA sur la formation des dépôts par cémentation a mis en évidence que plus la monocouche chargée est dans un état dense plus le processus global de formation du dépôt est favorisé. Nous avons montré qu'il est ainsi possible de contrôler la morphologie du dépôt obtenu par le simple contrôle de l'organisation du film de Langmuir à l'interface air/liquide.

Toutefois, dans le cas de la formation des dépôts par déplacement chimique, un certain nombre d'autres paramètres expérimentaux peuvent influencer la croissance et la morphologie des agrégats à l'interface air/liquide. En premier lieu, nous allons mesurer l'effet de la concentration en ions tétachloroaurates dans la sous-phase. Puis, nous verrons l'influence de la nature de l'électrode sacrificielle ainsi que celle de l'ajout d'ions complexants ou non en solution.

B.2 Influence de la concentration en sel métallique :

Cette section a pour but de montrer dans quelle mesure les anions AuCl_4^- provenant de la solution peuvent influencer la croissance et la morphologie des dépôts le long de l'interface.

En effet, nous avons vu au début de ce chapitre que les processus de cémentation dépendent du pH mais ils dépendent également de la concentration en l'espèce oxydante présente dans la solution.

B.2.1 Dépendance de la vitesse de croissance avec la concentration :

Etant donné que les dépôts sont relativement circulaires lorsque le tensioactif est dans un état dense, nous avons utilisé la mesure du rayon moyen des agrégats pour suivre la dynamique de la croissance.

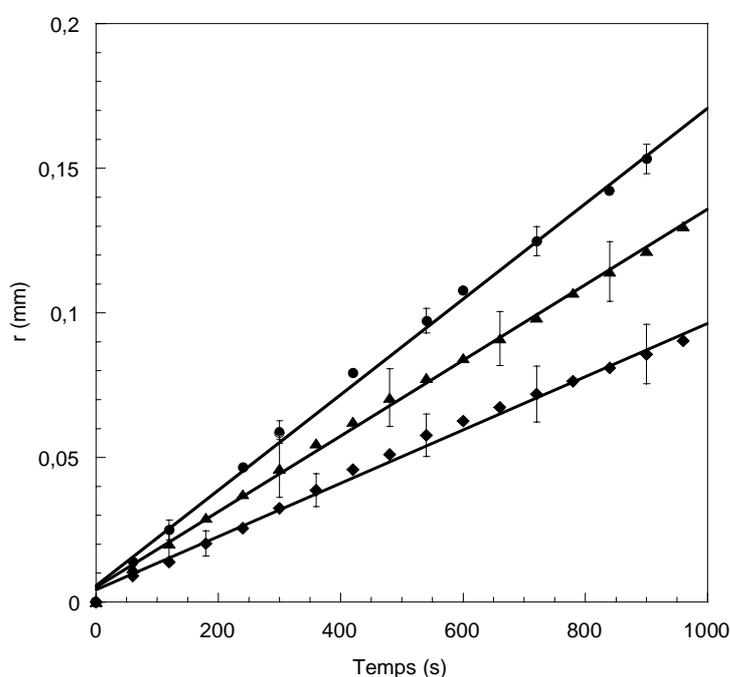


Figure 4.12 : Variation en fonction du temps du rayon des dépôts d'or pour des concentrations en $\text{H[AuCl}_4]$ de :
 (◆) $5 \cdot 10^{-5}$ M ; (●) 10^{-4} M ; (▲) 10^{-3} M
 (→) régression linéaire
 Paramètres : DODA $A = 70 \text{ \AA}^2/\text{mol}$. ; électrode = Cu ($\varnothing = 0,25$ mm)

Pour montrer l'influence de la concentration en $\text{H[AuCl}_4]$ sur la croissance à l'interface air/solution, nous avons alors représenté sur la figure 4.12 l'évolution des rayons des dépôts pour différents instants de la cémentation. Ces mesures ont été effectuées dans le cas de la cémentation sur le cuivre, celle-ci donnant des résultats plus reproductibles. En effet, pour les fortes concentrations en $\text{H[AuCl}_4]$, le pH de la solution est relativement faible (pH ≈ 3 pour $[\text{H[AuCl}_4] = 10^{-3}$ M). La réduction des ions tétrachloroaurates risque dans le cas de l'électrode de zinc d'être défavorisée au profit du dégagement d'hydrogène [voir § A.1.3].

On remarque que les courbes de croissance varient de façon linéaire en fonction du temps pour les trois concentrations en ions tétrachloroaurates testées. Cela semble indiquer, comme dans le cas de l'électrodépôt par voie potentiostatique, que le processus de croissance le long de l'interface est relativement stationnaire durant la période étudiée. Ce comportement semble confirmer que le processus global de génération des agrégats dans le cas de la réduction par contact doit être relativement similaire à celui correspondant à l'imposition d'un potentiel. D'autre part, on constate que les dépôts formés à la surface d'une solution contenant 10^{-4} M de HAuCl_4 ont un rayon toujours supérieur à ceux obtenus avec une solution à 10^{-3} M. Ce résultat non intuitif indique qu'il n'existe pas de rapport de proportionnalité entre la vitesse de croissance des dépôts et la concentration en ions AuCl_4^- en sous-phase.

Il est possible de déterminer à partir des pentes des courbes représentées sur la figure 4.12 la vitesse moyenne de croissance des dépôts le long de l'interface air/liquide. Nous avons reporté sur la figure 4.13 l'évolution de ce paramètre en fonction de la concentration en ions tétrachloroaurates.

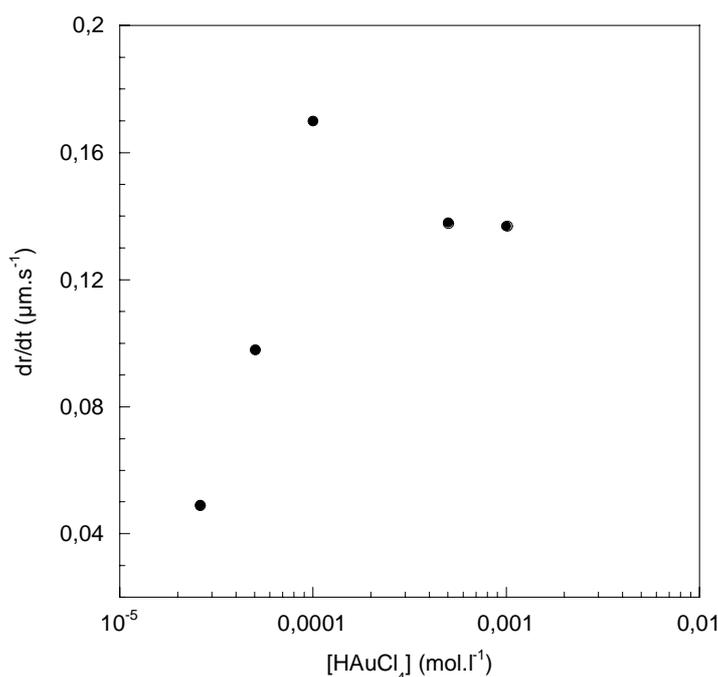


Figure 4.13 : Variation de la vitesse moyenne de croissance des dépôts en fonction de la concentration en HAuCl_4 dans la sous-phase.
(valeurs déduites des mesures de l'évolution temporelle du rayon des dépôts)

On remarque, tout d'abord, que les vitesses moyennes de croissance "planaire" lors de la formation des dépôts par déplacement chimique sont toutes très inférieures à celle qu'il est possible d'obtenir dans le cas de la réaction par électrodépôt électrochimique ($v_{\text{max}} \approx 0,9 \mu\text{m.s}^{-1}$). Toutefois, elles augmentent avec la concentration en ions tétrachloroaurates tant que celle-

ci reste en dessous de 10^{-4} M. Pour les concentrations supérieures à cette valeur la vitesse moyenne est relativement constante et inférieure à celle mesurée pour 10^{-4} M. Cette évolution de la vitesse de croissance en fonction de la concentration en sel d'or est surprenante. En effet, d'un point de vue thermodynamique, nous avons vu que plus la concentration en anions AuCl_4^- devient importante, plus la réaction de cémentation est favorisée (cf. § A.1.1). Nous avons montré au chapitre précédent que la vitesse de croissance "planaire" des agrégats métalliques est relativement indépendante de la réaction en solution. Toutefois, nous avons mis en évidence que celle-ci était favorisée lorsque la réduction des anions AuCl_4^- provenant du volume de la solution est limitée par le processus de transport des ions.

Dans le cas de la formation des dépôts par déplacement chimique, le courant de réduction des ions tétrachloroaurates est continuellement contrebalancé par le courant d'oxydation de l'électrode sacrificielle. Ainsi, plus la concentration en ions AuCl_4^- dans la solution est importante, plus le courant i_{corr} correspondant à chaque système rédox sera important. En se basant sur cette constatation, plusieurs hypothèses peuvent être émises afin d'expliquer le fait que lorsque la concentration en ions AuCl_4^- est supérieure à 10^{-4} M, la vitesse de croissance "planaire" des dépôts à l'interface air/liquide est moins importante.

En premier lieu, si le courant d'oxydation du cuivre est très important, sa vitesse de dissolution peut atteindre un maximum lorsque la concentration à la surface de l'électrode correspond à la saturation en produits de réaction, qui précipitent alors sous forme de sels. Cette concentration de saturation dépend du pH local mais également de celle en ions complexants tels que les ions Cl^- libérés lors de la réduction des AuCl_4^- . Le transport des ions au travers du film de sel peut limiter la vitesse de la réaction de cémentation. Un tel phénomène supposerait que ce n'est plus le transport des ions tétrachloroaurates dans la solution qui limite la croissance tridimensionnelle. Le processus de propagation du film métallique à l'interface air/liquide peut alors être défavorisé.

En second lieu, on peut supposer que si la vitesse de la réaction de cémentation est importante (i.e. i_{corr} grand), les gradients de concentrations associés aux deux processus d'oxydation et de réduction vont induire une convection importante du fluide près de l'électrode et sous le film métallique. Celle-ci peut permettre une diminution de la taille de la couche de diffusion autour de l'électrode et donc favoriser la réaction de cémentation dans cette zone. Un tel phénomène implique alors que le processus tridimensionnel reste favorisé au détriment de la réduction des anions AuCl_4^- adsorbés sous la monocouche de tensioactif.

Il est probable que les deux processus décrits ici aient lieu simultanément. Cependant, ils indiquent que si la croissance "planaire" des films métalliques n'est plus favorisée, celle sous le dépôt doit être importante. En effet, nous avons précisé que la vitesse globale de la réaction de déplacement chimique doit augmenter avec la concentration en sel métallique en solution. Aussi, l'évolution de la vitesse de croissance "planaire" des dépôts en fonction de la concentration en AuCl_4^- en solution observée sur la figure 4.13 doit pouvoir être corrélée à l'étude de l'influence de la concentration en ions tétrachloroaurate sur l'épaisseur de ceux-ci.

B.2.2 Variation de l'épaisseur des dépôts avec la concentration :

Mesures in-situ :

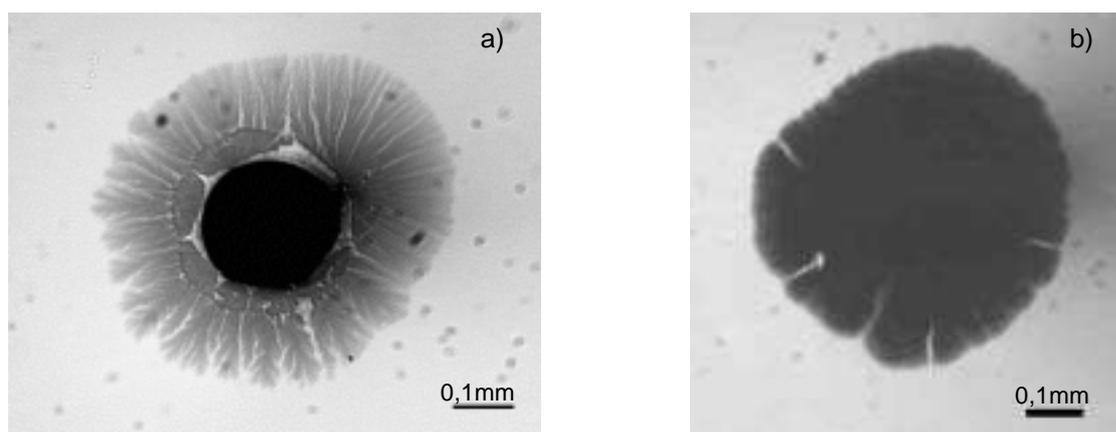


Figure 4.14 : Influence de la concentration en $\text{H[AuCl}_4]$ sur la morphologie des dépôts d'or :
 (a) 10^{-4} M ; (b) 10^{-3} M
 Paramètres : DODA $A = 70 \text{ \AA}^2/\text{molécule}$; électrode = Cu
 (photographies prises après 20 minutes de croissance)

Dans un premier temps, nous avons étudié l'épaisseur in-situ des dépôts par la simple observation de l'intensité lumineuse transmise au travers de ceux-ci comme nous l'avions fait dans le cas de l'électrodépôt par voie électrochimique.

La figure 4.14 représente deux photographies de films métalliques obtenus après vingt minutes de croissance pour des concentrations de 10^{-4} M et de 10^{-3} M en $\text{H[AuCl}_4]$.

L'observation de ces deux images nous indique clairement que pour la concentration de 10^{-3} M en AuCl_4^- , le dépôt métallique apparaît comme étant plus sombre et ayant une structure plus compacte que celui correspondant à 10^{-4} M. Cet écart visible dans l'intensité

lumineuse transmise semble indiquer que l'augmentation de la concentration en ions tétrachloroaurates dans la solution s'accompagne d'un épaissement des dépôts.

La figure 4.15 représente les profils en épaisseur qualitative \tilde{h}^* en partant de l'électrode vers les bords des films métalliques, obtenus pour des dépôts formés à différentes concentrations en ions AuCl_4^- dans la sous-phase.

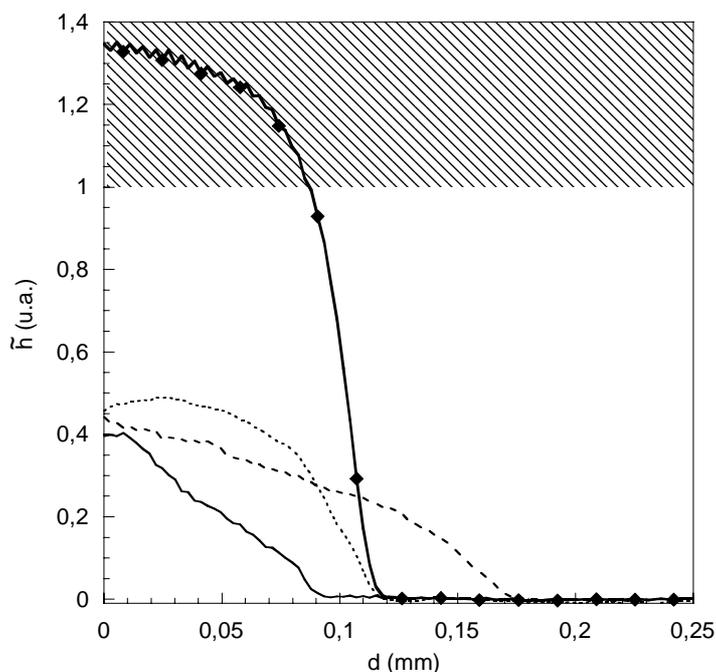


Figure 4.15 : Evolution du profil en épaisseur qualitative \tilde{h}^* de dépôts d'or pour différentes concentrations en $\text{H[AuCl}_4]$ en sous-phase (—) $5 \cdot 10^{-5}$ M ; (---) 10^{-4} M ; (···) $5 \cdot 10^{-4}$ M ; (—◆—) 10^{-3} M Paramètres : DODA $A = 70 \text{ \AA}^2/\text{molécule}$; électrode = Cu (profils mesurés après 15 minutes de croissance) (la partie hachurée sur la figure indique la limite de mesure de \tilde{h})

Ces profils indiquent comme dans le cas de l'électrodépôt que les dépôts sont plus denses au centre que sur les bords. De plus, il apparaît, comme nous l'avons observé visuellement, que l'épaisseur qualitative des agrégats métalliques semble augmenter avec la concentration des ions en solution. Elle atteint d'ailleurs la limite de détection (symbolisée par la partie hachurée sur la figure 4.15) lorsque la concentration en ions tétrachloroaurates vaut 10^{-3} M, indiquant que l'épaisseur correspondante est probablement importante. Toutefois, cette étude de l'épaisseur par la simple mesure de la variation de l'intensité transmise reste qualitative. Nous l'avons complétée par l'étude de l'épaisseur réelle des échantillons par des techniques ex-situ.

* \tilde{h} est une épaisseur purement qualitative estimée à partir de l'équation (3.2) indiquée au chapitre 3.

Mesures ex-situ :

Les dépôts obtenus pour les concentrations inférieures à 10^{-4} M étant très fins et très étroits, il ne nous a pas été possible de les récupérer. Par contre, nous avons pu étudier les dépôts obtenus pour les concentrations supérieures ou égales à 10^{-4} M. Nous avons utilisé des techniques de profilométrie mécanique et de profilométrie laser pour estimer l'épaisseur de nos échantillons.

La profilométrie mécanique a été effectuée à l'aide d'un profilomètre Tencor Instruments en utilisant un stylet de 10 mg. Cette technique mesure l'épaisseur par balayage du stylet à la surface de l'échantillon. Elle nécessite des échantillons relativement épais et donc des dépôts obtenus après des temps longs (≈ 24 heures). Ainsi, l'épaisseur mesurée pour les dépôts obtenus à partir d'une solution à 10^{-4} M en HAuCl_4 varie entre $0,1 \mu\text{m}$ sur les bords et $1 \mu\text{m}$ au centre. Celle mesurée sur les agrégats formés à la surface d'une solution à 10^{-3} M est comprise entre $0,1 \mu\text{m}$ et $5 \mu\text{m}$.

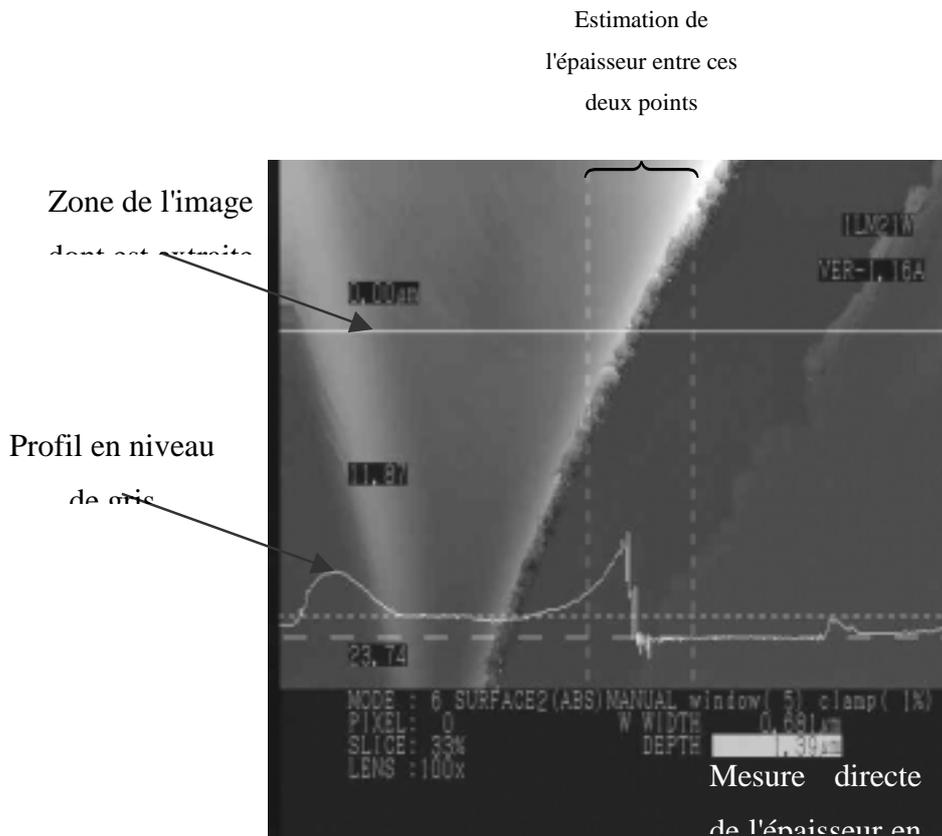


Figure 4.16 : Image obtenue par profilométrie laser de la surface d'un dépôt d'or
Paramètres : $[\text{HAuCl}_4] = 10^{-4}$ M ; DODA $A = 70 \text{ \AA}^2/\text{molécule}$; électrode = Cu
(profil mesuré après 2 heures de croissance)

Nous avons complété cette étude par la mesure de l'épaisseur à l'aide d'un microscope confocal à balayage laser 1LM21 de la firme Lasertec. Le principe de ce type d'appareil est d'effectuer un balayage de la surface de l'échantillon à l'aide d'un faisceau laser arrivant perpendiculairement au plan sur lequel l'objet est déposé. L'intensité lumineuse réfléchie est enregistrée par un système optique confocal. Toute déviation de la perpendicularité de la lumière réfléchie va se traduire par une diminution ou une augmentation de la luminosité enregistrée par l'objectif. On obtient alors une image en niveaux de gris de l'objet à étudier dont il est possible d'extraire l'épaisseur.

La figure 4.16 est une image obtenue par profilométrie laser lors de la mesure de l'épaisseur du centre d'un dépôt formé en deux heures à partir d'une solution de HAuCl_4 à 10^{-4} M. Comme on peut le voir, la mesure de l'épaisseur est directement fournie par l'appareil en sélectionnant une zone de l'image.

Nous avons effectué une dizaine de mesures sur des dépôts générés à partir de solutions à 10^{-3} M et 10^{-4} M en ions AuCl_4^- . Les résultats obtenus sont répertoriés dans le tableau suivant :

Tableau 4.2 : Mesures d'épaisseur obtenues par profilométrie laser en fonction de la concentration en ions AuCl_4^- dans la solution.
Paramètres : DODA A = $70 \text{ \AA}^2/\text{molécules}$; électrode = Cu
(profils mesurés après 2 heures de croissance)

	10^{-4} M	10^{-3} M
Epaisseur des bords	$\approx 0,1 \text{ }\mu\text{m}$	0,1 – 0,3 μm
Epaisseur du centre	1 – 1,4 μm	3 – 3,5 μm
Rayon des dépôts	$\approx 5 \text{ mm}$	$\approx 3 \text{ mm}$

L'ensemble des mesures par profilométrie confirme les résultats qualitatifs obtenus par l'étude in-situ de l'épaisseur. En effet, les dépôts obtenus à partir d'une solution à 10^{-3} M sont beaucoup plus épais que ceux formés à la surface d'une solution dix fois plus diluée. Il faut noter que, quelque soit la concentration en ions dans la sous-phase, les dépôts obtenus présentent néanmoins un caractère bidimensionnel marqué puisque le rapport épaisseur/rayon est toujours supérieur à 1000.

Les mesures de l'épaisseur des dépôts métalliques nous ont permis de mettre en évidence que celle-ci était liée à la concentration des ions en solution. Ainsi, si la vitesse de croissance "planaire" des dépôts décroît pour les concentrations supérieures à 10^{-4} M, l'épaississement de

ceux-ci continue à se produire. On peut donc penser que les dépôts formés pour des concentrations en HAuCl_4 supérieures à 10^{-4} M ont un caractère plus tridimensionnel que ceux formés pour les concentrations inférieures. Toutefois, l'aspect plutôt bidimensionnel de l'ensemble des dépôts a été mis en évidence. Cette étude semble valider les deux hypothèses formulées précédemment quant à la relation entre la concentration en ions tétrachloroaurates en solution et la vitesse de croissance "planaire". Néanmoins, elle ne permet pas de dire si un phénomène est prépondérant sur l'autre.

Nous tenterons dans la suite de ce chapitre d'apporter des arguments complémentaires quant aux processus mis en jeu par l'étude d'autres paramètres pouvant influencer la croissance à l'interface air/liquide.

B.3 Influence des autres paramètres sur la morphologie des dépôts :

Nous allons dans de cette section étudier successivement l'influence de la nature de l'électrode et de l'ajout d'ions dans la sous-phase sur la morphologie et la croissance des dépôts métalliques. Les ions ajoutés pourront agir sur la réaction de cémentation par stabilisation des réactifs ou des produits de celle-ci. Ils auront également un rôle sur la force ionique de la solution et donc sur l'interaction entre la monocouche chargée et le complexe de l'or. Par ailleurs, de la nature de l'électrode dépendent les paramètres cinétiques et thermodynamiques de la réaction de cémentation.

B.3.1 Influence de la nature de l'électrode :

La figure 4.17 représente deux photographies des dépôts métalliques obtenus après quatre cents secondes de mise en contact d'une électrode de cuivre et de zinc avec une solution d' HAuCl_4 à 10^{-3} M couverte par un film monomoléculaire de DODA à $70 \text{ \AA}^2/\text{molécule}$.

On remarque que la morphologie des films métalliques varie clairement selon la nature de l'électrode. Le dépôt généré à l'aide de l'électrode de zinc (cf. Fig. 4.17b) apparaît comme étant plus grand, moins dense mais également plus dentelé que celui obtenu avec l'électrode de cuivre (cf. Fig. 4.17a).

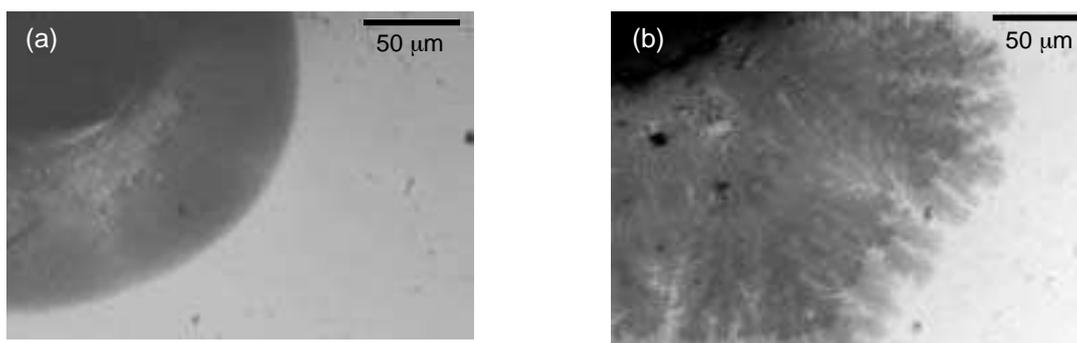


Figure 4.17 : Influence de la nature de l'électrode sur la morphologie des dépôts métalliques
 (a) cuivre ; (b) zinc
 Paramètres : $[HAuCl_4] = 10^{-3} M$; DODA A = $70 \text{ \AA}^2/\text{molécule}$
 (photographies prises après 400 secondes de croissance)

Ce résultat est à relier aux travaux de Zeiri et al. [19], qui ont observé dans le cas de la formation de films d'argent à l'interface air/liquide qu'il est possible de contrôler la morphologie de l'agrégat par un contrôle du potentiel imposé à l'électrode de travail. Ils ont mis en évidence un passage d'une morphologie circulaire dense à une morphologie plus ramifiée induite par une augmentation de la différence de potentiel imposée. On peut donc penser que l'écart entre les potentiels normaux des couples Zn/Zn^{2+} et $Au/AuCl_4^-$ étant beaucoup plus grand que celui entre Cu/Cu^{2+} et $Au/AuCl_4^-$, il est équivalent à l'imposition d'un potentiel plus négatif dans le cas de l'électrodépôt et induit de ce fait un changement de morphologie similaire. Un tel phénomène semble être confirmé par l'observation de la valeur prise par le potentiel mixte en fonction de la nature de l'électrode qui a été présentée au début de ce chapitre (cf. fig. 4.4). Toutefois, nous avons montré que sur l'ensemble de la gamme de potentiels étudiée au chapitre 2, les dépôts obtenus par voie potentiostatique présentent tous une morphologie globalement identique. La nature de l'électrode doit donc probablement agir sur l'ensemble du processus de croissance par une modification des réactions mises en jeu, modifiant ainsi la morphologie des films métalliques. Ainsi, l'observation plus approfondie du dépôt représenté sur la figure 4.17b met en évidence une transition morphologique entre le centre et les bords du dépôt. Cela indique que comme dans le cas de l'électrodépôt par imposition d'une rampe de courant de faible amplitude, la croissance le long de l'interface s'est ralentie durant une certaine période alors que l'épaississement a continué. Un tel phénomène suggère alors que la cémentation à partir d'une électrode de zinc est un processus peu stationnaire impliquant probablement une compétition entre deux réactions de réduction. En effet, nous avons vu lors de l'étude du diagramme de Pourbaix du zinc (cf. fig. 4.2) que le dégagement d'hydrogène était possible durant la réaction de déplacement chimique avec les

ions AuCl_4^- . Un tel phénomène pourrait rentrer en compétition avec la croissance "planaire" et donc la ralentir, ce qui modifierait globalement la morphologie de l'agrégat obtenu.

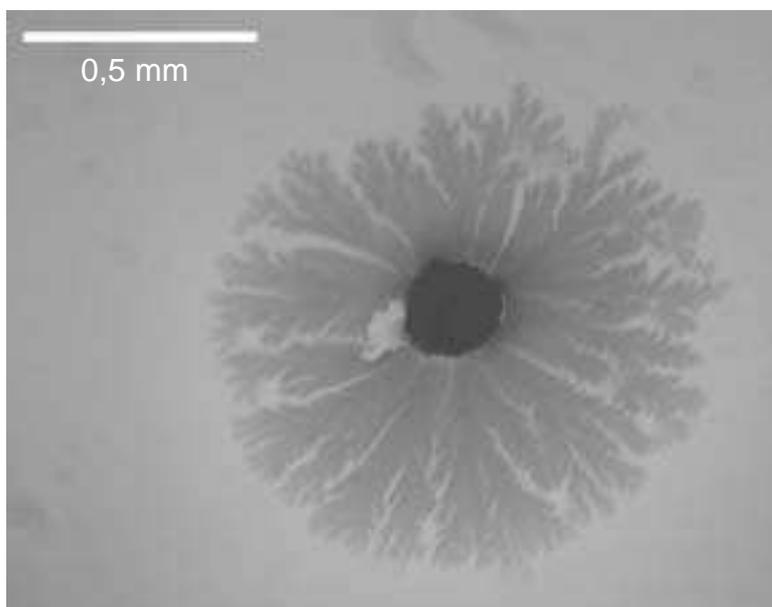


Figure 4.18 : Photographie d'un dépôt d'or à l'interface air/liquide obtenu par imposition d'un potentiel de $-0,3$ V/ECS
Paramètres : $[\text{HAuCl}_4] = 10^{-3}$ M ; DODA A = $75 \text{ \AA}^2/\text{molécule}$
ET = Au (\varnothing 0,2mm) ; CE = Au ; Ref = ECS
(photographie prise après 500 secondes de croissance)

Afin de confirmer qu'un dégagement d'hydrogène peut-être à l'origine de la morphologie particulière des dépôts obtenus dans le cas de la cémentation de l'or sur le zinc, nous avons effectué l'électrodépôt potentiostatique de l'or à l'interface air/liquide à un potentiel suffisamment négatif (i.e. $-0,3$ V/ECS) pour que la réduction du proton entre en compétition avec la formation du film métallique.

On remarque sur la figure 4.18 que le dépôt obtenu présente un aspect dentelé, voire même pulvérulent par endroit. Cette morphologie est proche de celle observée sur la figure 4.17b. Par ailleurs, Zeiri et al. [23] ont mis en évidence lors de l'électrodépôt de l'argent à l'interface air/eau qu'un phénomène cyclique oscillant d'accumulation et de détachement lié au dégagement de l'hydrogène peut être à l'origine de transitions entre des périodes d'épaississement et des périodes de croissance au cours de la formation du dépôt. Cependant, il n'a pas été possible d'observer ce type de transition dans le cas de l'électrodépôt par imposition du potentiel alors qu'elle semble exister dans le cas de la cémentation sur le zinc. Nous pouvons donc supposer que la formation des dépôts par cémentation des ions AuCl_4^- sur le zinc implique une probable compétition entre la réduction du proton et la formation du film métallique à l'origine de la morphologie observée.

B.3.2 Influence de l'ajout d'ions à la sous-phase :

Influence sur la croissance :

L'ajout d'ions indifférents à la solution devrait modifier l'interaction entre les ions métalliques et la monocouche de tensioactif ainsi que les phénomènes convectifs associés à l'évolution des gradients de concentration des espèces en solution.

Dans un premier temps, nous avons étudié l'influence de l'ajout de K_2SO_4 à la sous-phase. Nous avons utilisé des solutions contenant 10^{-2} M en sulfate de potassium et 10^{-4} M en $H AuCl_4$ ($pH \approx 4$). Les ions ajoutés sont 100 fois plus concentrés que les ions tétrachloroaurates et ne modifient pas le pH de la solution. Pour nos expériences de cémentation nous utilisons une électrode de cuivre afin de pouvoir comparer la morphologie et la taille des dépôts avec ceux obtenus en l'absence d'électrolyte. La réaction de cémentation sur le cuivre définie au début de ce chapitre reste valable puisque nos conditions d'acidité sont inchangées (cf. § A.1.3).

La figure 4.19 représente des photographies des dépôts métalliques obtenues en mille secondes en présence d'une monocouche de DODA et en l'absence ou en présence d'un excès de K_2SO_4 dans la sous-phase.

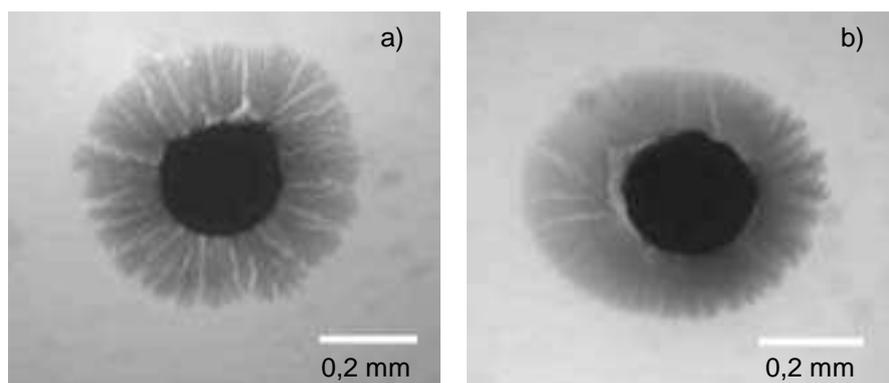


Figure 4.19 : Photographies de dépôts métalliques générés (a) en l'absence et (b) en présence de 10^{-2} M en K_2SO_4 dans la sous-phase. Paramètres : $[H AuCl_4] = 10^{-4}$ M ; DODA $A = 75 \text{ \AA}^2/\text{molécule}$; électrode : cuivre (photographies prises après 1000 secondes de croissance)

La présence d'un fort excès d'ions SO_4^{2-} dans la solution n'inhibe pas la croissance d'un dépôt d'or à l'interface air/liquide. Par comparaison entre les dépôts représentés sur les deux images de la figure 4.19, il apparaît que les ions sulfates ont une influence relativement faible

sur la formation d'un agrégat. Toutefois, on peut noter qu'en présence d'ions SO_4^{2-} le dépôt à une morphologie légèrement plus dense (cf. fig. 4.19 b) qu'en l'absence de ceux-ci (cf. fig. 4.19 a). Cette croissance "planaire" du dépôt malgré l'important effet d'écrantage des charges portées par les têtes polaires du tensioactif est surprenante. Ainsi, c'est principalement la présence de la monocouche qui favorise la croissance "planaire" du dépôt.

La figure 4.20 représente l'évolution temporelle du rayon des dépôts d'or formés en l'absence et en présence de différents électrolytes en excès dans la solution.

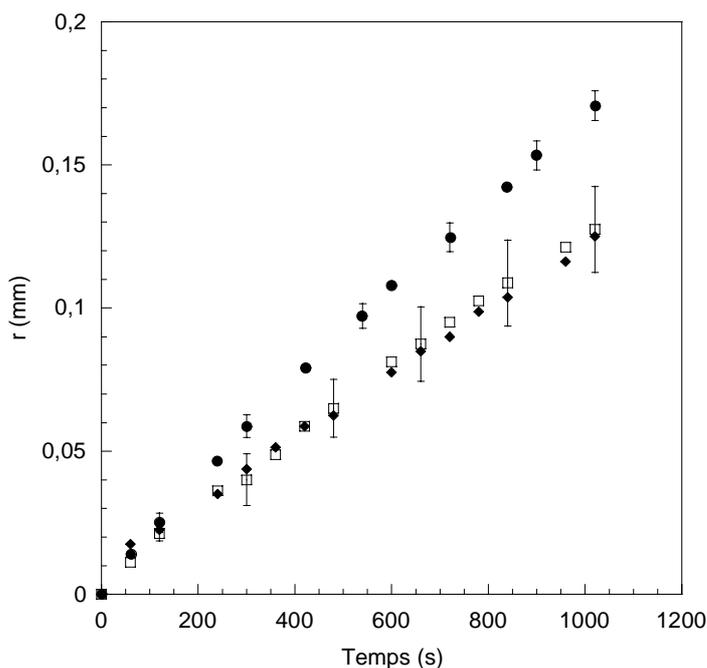


Figure 4.20 : Evolution du rayon des dépôts d'or en fonction du temps:
 (●) sans électrolyte ; (◐) 10^{-2} M K_2SO_4 ; (◑) 10^{-2} M KNO_3
 Paramètres : $[\text{HAuCl}_4] = 10^{-4}$ M ; DODA A = $75 \text{ \AA}^2/\text{molécule}$; électrode : cuivre

On remarque que l'ajout d'un électrolyte en excès dans la solution diminue la vitesse de croissance de l'agrégat le long de l'interface air/liquide. Un tel phénomène a également été observé par Zeiri et al. [19,24] dans le cas de l'électrodépôt d'argent. Il semble donc que la présence d'anions indifférents dans la solution diminue la quantité d'ions AuCl_4^- associés aux molécules de tensioactif, défavorisant ainsi la croissance "planaire" d'un dépôt à la surface de la solution. Au début de ce chapitre, nous avons confirmé l'importance de la présence d'une monocouche de DODA pour l'obtention d'un dépôt à l'interface air/liquide (cf. § B.1.1). Toutefois, nous avons également mis en évidence que ce sont les ions provenant de la solution qui gouvernent la majorité du processus global de formation du dépôt. La croissance est donc ralentie mais non stoppée. De plus, on constate que la quantité de charges portée par l'anion

ajouté n'a pas d'effet sur le processus de croissance. En effet, les courbes obtenues pour SO_4^{2-} et NO_3^- sont relativement identiques.

Nous avons par ailleurs étudié l'influence de la concentration en ions AuCl_4^- dans la sous-phase sur la morphologie et la cinétique de croissance des dépôts d'or à l'interface air/liquide en présence d'un excès d'électrolyte.

Influence de la concentration en ions tétrachloroaurates :

La figure 4.21 montre la photographie d'un dépôt d'or obtenu à partir d'une solution aqueuse contenant 10^{-3} M en HAuCl_4 et 10^{-2} M en K_2SO_4 .

Une transition morphologique est clairement visible sur la photographie de la figure 4.21. Le dépôt est dans un premier temps très compact et épais autour de l'électrode, puis il semble croître plus préférentiellement le long de l'interface air/liquide après un certain laps de temps. L'aspect dissymétrique des dépôts pourrait être relié au fait que le fil de cuivre n'est certainement pas parfaitement perpendiculaire à l'interface air/liquide. Ainsi, la surface de l'électrode en contact avec la solution est plus proche de celle d'un cylindre tronqué. En conséquence, il est possible que la formation du dépôt n'est pas lieu de façon parfaitement homogène sur tout le pourtour de l'électrode.

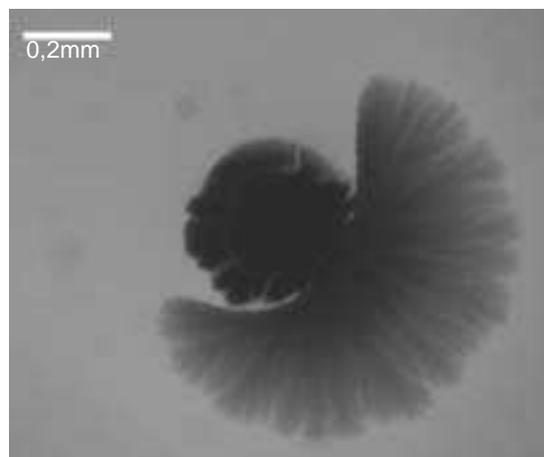


Figure 4.21 : Dépôt d'or obtenu pour $[\text{HAuCl}_4] = 10^{-3}$ M en présence de 10^{-2} M en K_2SO_4
Paramètres : DODA $A = 75 \text{ \AA}^2/\text{molécule}$; électrode = cuivre
(photographie prise après 700 secondes de croissance)

Cette transition est également visible si l'on étudie l'évolution du rayon du dépôt en fonction du temps (cf. figure 4.22).

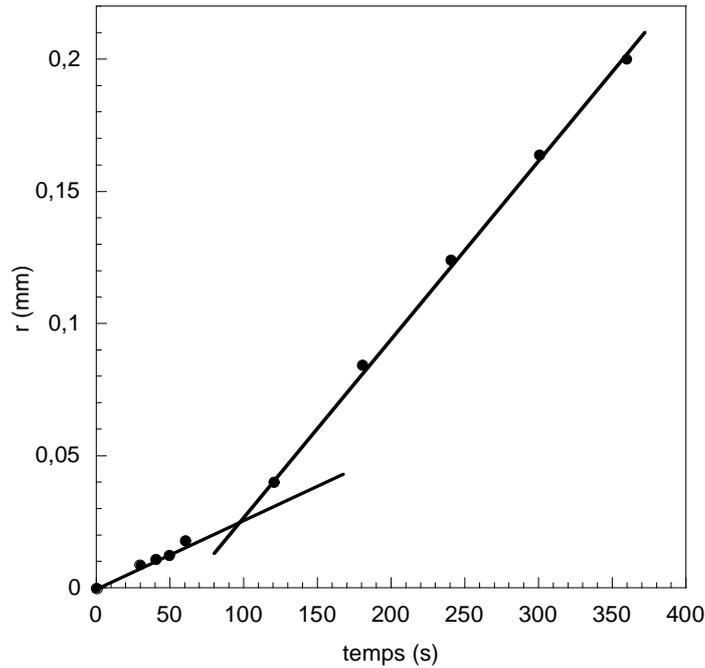


Figure 4.22 : Evolution du rayon des dépôts d'or en fonction du temps pour :
 $[\text{HAuCl}_4] = 10^{-3}\text{M}$; $[\text{K}_2\text{SO}_4] = 10^{-2}\text{M}$
 Paramètres : DODA A = $75 \text{ \AA}^2/\text{molécule}$; électrode : cuivre

En effet, on remarque que la pente de cette courbe change après environ 80 secondes. La croissance, initialement lente, devient alors beaucoup plus rapide ($v \approx 0,7 \mu\text{m}/\text{sec.}$) qu'en l'absence d'électrolyte dans la solution ($v \approx 0,14 \mu\text{m}/\text{sec.}$; d'après la fig. 4.13). Ainsi, la vitesse de croissance est, après la transition, comparable à la valeur maximale obtenue lors de l'électrodépôt de l'or à l'interface air/liquide ($v \approx 0,9 \mu\text{m}/\text{sec.}$).

Cette transition peut faire penser à un phénomène observé lors de l'électrodépôt de métaux en couches minces appelé l'effet Hecker [25]. En fait, lors de la formation de ces dépôts, des transitions morphologiques apparaissent liées au changement local de pH, à la présence d'oxygène dissous, ou encore à la présence d'impuretés [26]. Dans le cas de l'électrodépôt en cellule confinée, la configuration expérimentale permet d'identifier relativement facilement quel est le phénomène physique ou chimique qui peut être la cause de ces transitions. En raison du large volume de solution utilisé, l'identification de la cause de la transition n'est pas facilement analysable dans notre situation. Cependant, Younes et al. [27] ont constaté que l'utilisation d'une contre-électrode "attaquable" pour l'élaboration de dépôts d'argent à l'interface air/liquide induit une transition dans leur mode de croissance, du quasi-bidimensionnel vers le tridimensionnel. Ils ont montré que cette transition était liée aux ions provenant de la dissolution de l'anode qui migrent vers le dépôt et inhibent la croissance.

Dans notre cas, nous n'avons pas une contre-électrode attaquable mais une électrode de travail sacrificielle en cuivre. Celle-ci se dissout et libère des ions Cu^{2+} au voisinage de l'électrode. Lorsque l'on ajoute des ions sulfates dans la solution, on peut supposer que la dissolution du cuivre est favorisée. Ainsi, un fort excès d'ions Cu^{2+} se retrouve autour de l'électrode. Il est possible que ce soit la présence des ions cuivres qui ralentit la croissance "planaire" le long de l'interface air/liquide.

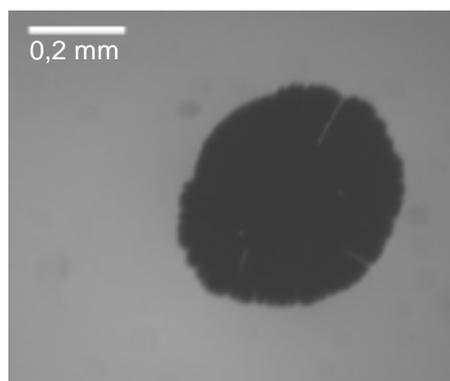


Figure 4.23 : Photographie d'un film d'or formé en présence de CuSO_4
 Paramètres : $[\text{HAuCl}_4] = 10^{-3} \text{ M}$; $[\text{K}_2\text{SO}_4] = 9 \cdot 10^{-3} \text{ M}$; $[\text{CuSO}_4] = 10^{-3} \text{ M}$
 $\text{DODA A} = 75 \text{ \AA}^2/\text{molécule}$; électrode = cuivre
 (photographie prise après 1000 secondes de croissance)

Pour vérifier cette hypothèse, nous avons alors ajouté 10^{-3} M de CuSO_4 à une solution contenant 10^{-3} M en HAuCl_4 et $9 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ en K_2SO_4 . Nous maintenons ainsi une force ionique presque constante. Nous avons ensuite formé un dépôt par cémentation sur le cuivre. Comme on peut voir sur la photographie présentée sur la figure 4.23 aucune transition morphologique n'est observable. Le dépôt a une morphologie dense et compacte identique à celle observée en l'absence d'électrolyte (cf. fig. 4.14b).

Il semble donc que ce soit la présence des ions cuivres provenant de la dissolution de l'électrode qui affecte la croissance des dépôts à l'interface air/liquide.

Nous pouvons alors expliquer la transition de mode de croissance observée sur la figure 4.21. En raison de l'excès d'ions Cu^{2+} près de l'électrode, l'agrégat a une morphologie très compacte et dense dans cette zone. Toutefois, comme le film métallique continue à croître, il arrive un moment où ses bords sont en contact avec une solution ne contenant que très peu d'ions cuivres. Une transition se produit alors. La croissance n'étant plus limitée par la vitesse de dissolution de l'électrode, elle est après la transition plus rapide qu'en l'absence d'ions sulfates. Elle devient alors uniquement limitée par la diffusion des ions AuCl_4^- comme dans le cas de l'électrodépôt par voie électrochimique.

Toutefois, nous devons comprendre comment les ions cuivres peuvent influencer sur la formation du dépôt d'or.

Pour cela, nous avons étudié par voltampérométrie cyclique la réduction de l'or en présence d'ions Cu^{2+} et de K_2SO_4 dans la solution à l'aide d'une électrode formée d'un disque polycristallin d'or de diamètre 0,5 mm scellé dans du verre. Après polissage à 0,25 μm de la surface du métal, celui-ci a été mis en contact avec une solution aqueuse de HAuCl_4 à 10^{-3} M contenant $9 \cdot 10^{-3}$ M en K_2SO_4 et 10^{-3} M en CuSO_4 . Après dégazage à l'azote de la solution pendant 20 minutes pour éviter la présence d'oxygène dissous, nous avons enregistré des voltampérogrammes successifs à des potentiels d'inversion du sens de balayage de plus en plus négatifs.

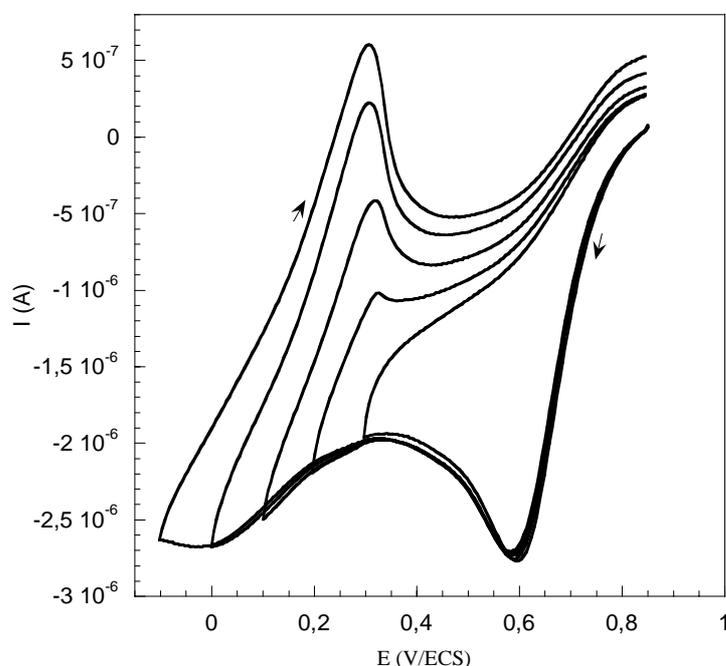


Figure 4.24 : Voltampérogrammes cycliques sur une électrode d'or pour des potentiels d'inversion du sens de balayage de plus en plus négatifs
 Paramètres : $[\text{HAuCl}_4] = 10^{-3}$ M ; $[\text{K}_2\text{SO}_4] = 9 \cdot 10^{-3}$ M ; $[\text{CuSO}_4] = 10^{-3}$ M
 Et = Au (\varnothing 0,5mm); CE = Pt, Ref = ECS, $v_b = 0,1$ V/sec.
 (les flèches sur la figure indiquent le sens de balayage)

On observe sur la figure 4.24 le pic correspondant à la réduction des anions AuCl_4^- à la surface de l'électrode d'or vers 0,6V/ECS comme nous l'avons vu au chapitre précédent (cf. chap. 3, § A.1.1). Par ailleurs, on constate que lorsque le potentiel d'inversion devient inférieur à 0,3V/ECS, apparaît un épaulement sur le balayage retour aux alentours de 0,3 V/ECS. Il traduit l'oxydation d'une espèce déposée à la surface de l'électrode d'or. Plus le potentiel d'inversion devient négatif, plus cet épaulement devient important. On voit également apparaître un pic au balayage aller à des potentiels plus négatifs que celui lié à la

réduction de Au(III). Celui-ci est certainement dû à la réduction des ions Cu^{2+} présents dans la solution.

Le cuivre est connu pour former des monocouches atomiques sur certains substrats comme l'or à des potentiels supérieurs à son potentiel de réduction [28]. Ainsi, il a été remarqué par Vvedenskii et al. [29] que lors de la dissolution potentiostatique d'alliage cuivre/or, un peu de cuivre est susceptible de se redéposer sur l'or. Dans nos expériences, lorsque le potentiel de l'électrode devient inférieur à 0,3 V/ECS, il est donc probable que l'on commence à déposer du cuivre.

Comme on peut le voir sur la figure 4.25, les potentiels mixtes d'une électrode de cuivre au contact d'une solution d' HAuCl_4 à 10^{-3} M en présence et en l'absence d'un excès d'ions SO_4^{2-} sont très proches et sont de l'ordre de 0 V/ECS. Le très léger écart (< 20 mV) visible entre les deux situations est trop faible pour être significatif. Le potentiel mixte varie de façon relativement identique dans les deux cas au cours de la croissance d'un dépôt à l'interface air/liquide.

On peut également noter que la transition morphologique observée en présence de K_2SO_4 se traduit par le début de l'augmentation du potentiel mixte pris par l'électrode de cuivre. Cela confirme que la croissance "planaire" est à l'origine de la variation temporelle du potentiel mixte.

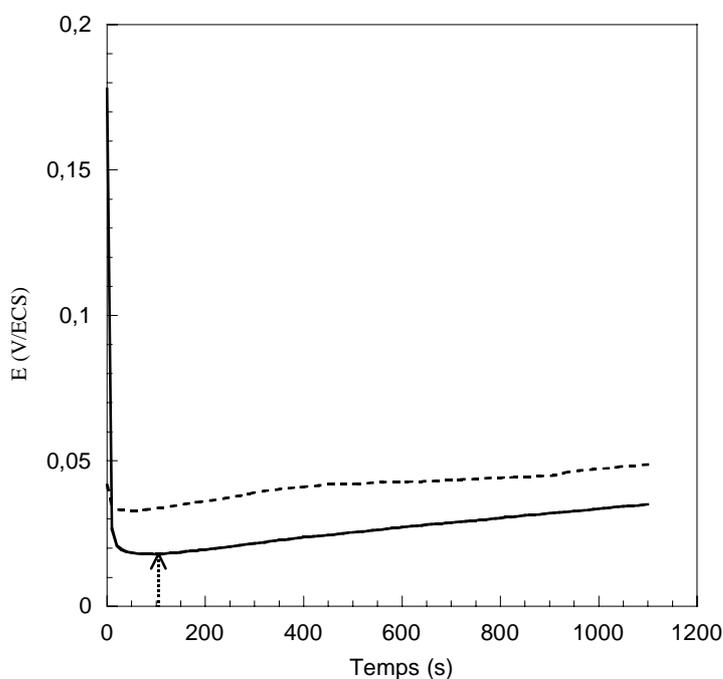


Figure 4.25 : Potentiel mixte d'une électrode de cuivre durant la croissance d'un dépôt d'or à l'interface air/liquide (---) en l'absence et (—) en présence de 10^{-2} M en K_2SO_4 dans la solution Paramètres : $[\text{HAuCl}_4] = 10^{-3}$ M ; DODA A = $75 \text{ \AA}^2/\text{molécule}$; ER = ECS (la flèche sur le graphique correspond à la transition de mode de croissance)

Enfin, ces deux potentiels mixtes restent très inférieurs à 0,3 V/ECS durant toute l'expérience. Il est donc envisageable que dans les deux situations le cuivre libéré par la dissolution de l'électrode se redépose sur le film d'or formé. Nous avons constaté, en effet, par spectroscopie des photoélectrons la présence d'un peu de cuivre métallique dans la composition des dépôts d'or (cf. § B.1.1).

Dans le cas de la cémentation, ce phénomène peut sembler particulier car c'est la dissolution de l'électrode qui libère les ions cuivres. Toutefois, dans certaines conditions de potentiel mixte, celui-ci peut avoir lieu. Il a d'ailleurs été appelé la cocémentation par Power et al. [15] et a été étudié dans le cas de la cémentation du cuivre sur le zinc par Van Straten et al. [30]. Ces auteurs ont ainsi montré que plus la quantité de zinc dissous dans la solution est importante, plus la formation d'un alliage cuivre-zinc est favorisée. Dans notre cas, c'est donc pour les concentrations en ions tétrachloroaurates importantes ($> 10^{-4}$ M) que la réaction de déplacement chimique permet la libération d'une grande quantité d'ions Cu^{2+} , créant un fort excès local en ces ions. Un processus de redépôt va se produire à la surface du film d'or. Il semble que ce processus défavorise le dépôt de l'or et donc ralentisse la croissance "planaire" de l'agrégat. En présence d'un excès d'ions SO_4^{2-} dans la solution, il semble que dès que les bords du dépôt atteignent une zone de la solution ne contenant que très peu d'ions cuivriques la croissance peut redémarrer. Ainsi, on observe des transitions dans la croissance. Ce phénomène est d'ailleurs également observé dans le cas de l'ajout d'ions NO_3^- dans la sous-phase. Par contre, aucune transition dans la croissance des agrégats n'apparaît en l'absence d'électrolyte pour les concentrations en HAuCl_4 supérieures à 10^{-4} M. Ainsi, l'hypothèse de la limitation de la formation du dépôt par la vitesse de dissolution de l'électrode reste probablement, dans ce cas, la principale cause de la morphologie dense des agrégats.

Nous avons vu ici l'effet de l'ajout d'ions à la sous-phase. Leur présence ne semble pas inhiber la croissance "planaire" des dépôts. En outre, elle induit pour les concentrations en HAuCl_4 supérieures à 10^{-4} M une transition dans le processus de croissance "planaire".

On peut alors se demander quelle serait l'influence de la présence d'ions capables de complexer à la fois les réactifs et les produits de la réaction de cémentation. Nous avons choisi de mener cette étude par l'ajout de chlorure de potassium (KCl) à la solution électrolytique. En effet, les ions chlorures Cl^- sont susceptibles de complexer les ions Cu^{2+}

libérés par la dissolution de l'électrode (par formation de CuCl_2) mais également de stabiliser le complexe tétrachloroaurate.

C UNE SITUATION PARTICULIERE : L'AJOUT D'IONS Cl^-

C.1 Mise en évidence du rôle des ions Cl^-

C.1.1 Description de la transition morphologique :

Nous avons dans un premier temps étudié l'influence de l'ajout d'une quantité croissante de KCl dans la sous-phase pour une concentration en HAuCl_4 égale à 10^{-3} M.

La figure 4.26 représente des photographies prises à des temps équivalents durant la formation de dépôts d'or à l'interface air/liquide par cémentation sur le cuivre pour des concentrations croissantes en KCl dans la solution.

On peut remarquer qu'augmenter la quantité d'ions Cl^- dans la solution induit une modification progressive de la morphologie des dépôts d'or. Ceux-ci passent d'une structure dense et uniforme pour les faibles concentrations (cf. figures 4.26a et 4.26b) vers une structure ramifiée pour les fortes concentrations en ions Cl^- (cf. figures 4.26c à 4.26f).

Pour mettre en évidence l'importance de la concentration en ions Cl^- sur la morphologie des dépôts, nous avons mesuré l'écart moyen entre deux branches successives à une même distance du centre du film métallique pour différentes concentrations en ions Cl^- .

Cette mesure fait apparaître trois zones distinctes (cf. fig. 4.27). En effet, pour les concentrations en KCl inférieures à 10^{-1} M, le dépôt est dense. Lorsque la concentration est comprise entre 0,1 M et 0,5 M l'écart entre deux branches croît. Enfin, au-delà de 0,5 M l'écart redevient constant. Cette dernière zone indique qu'au-delà d'une certaine concentration l'effet des ions chlorures sur la morphologie des dépôts devient constant.

Des expériences réalisées par ajout de HCl ($0 < \text{pH} < 3$) au lieu de KCl ont donné un résultat similaire. Par contre, comme nous l'avons vu, l'ajout d'un fort excès d'ions SO_4^{2-} ou NO_3^- ne permet pas l'obtention de dépôts ramifiés. Cela indique bien le rôle crucial joué par

les ions chlorures dans l'évolution morphologique des agrégats. Toutefois, ce phénomène reste localisé autour de l'électrode.

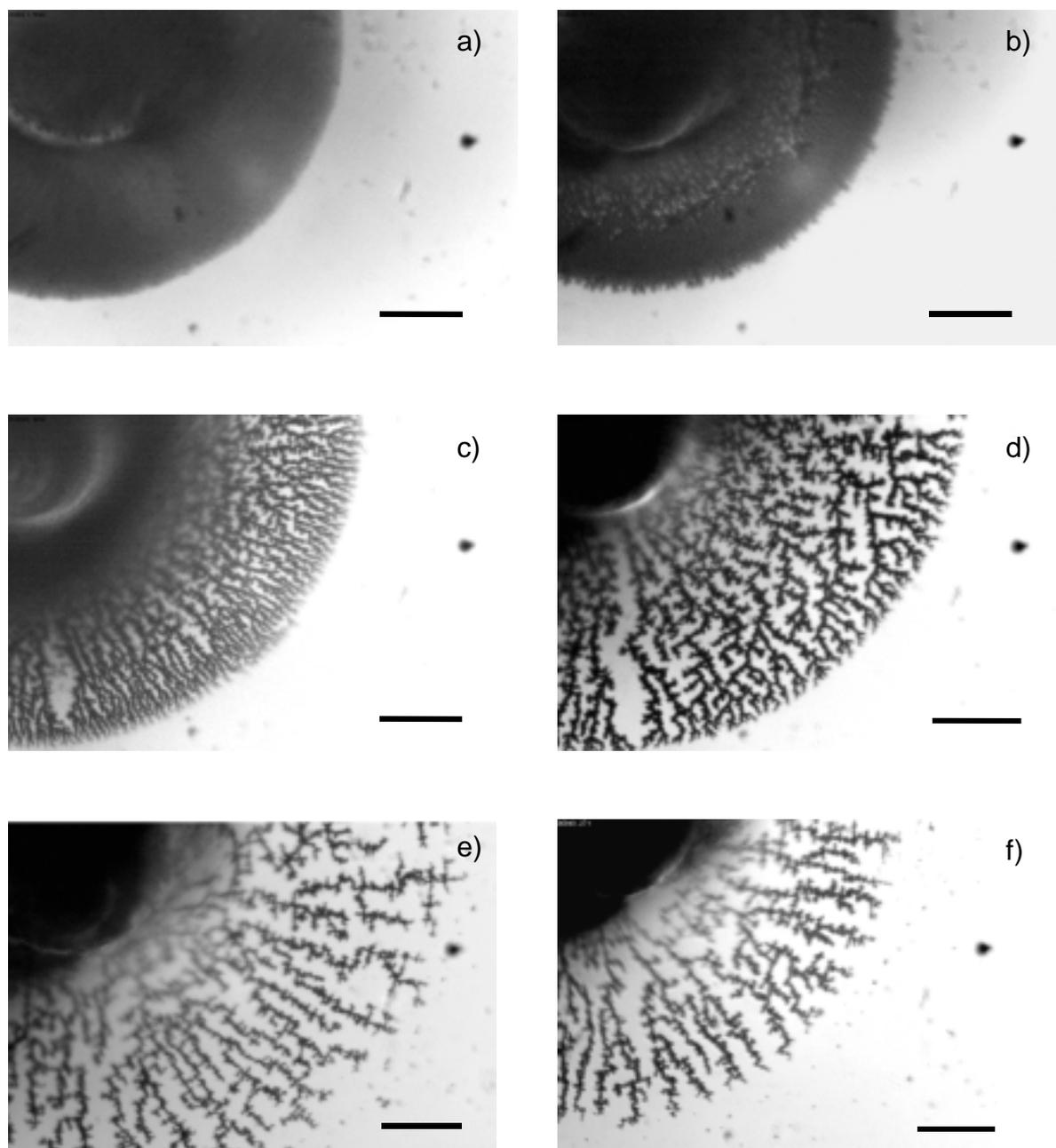


Figure 4.26 : Evolution morphologique des dépôts d'or à l'interface air/liquide en fonction de la concentration en Cl^- dans la sous-phase : a) 10^{-3} M ; b) 10^{-2} M ; c) 0,1 M ; d) 0,2 M ; e) 0,5 M ; f) 1 M
Paramètres : $[\text{HAuCl}_4] = 10^{-3}$ M ; DODA A = $70 \text{ \AA}^2/\text{molécule}$; électrode = cuivre
Barre d'échelle : $100 \mu\text{m}$
(Photographies prises après 14 minutes de croissance)

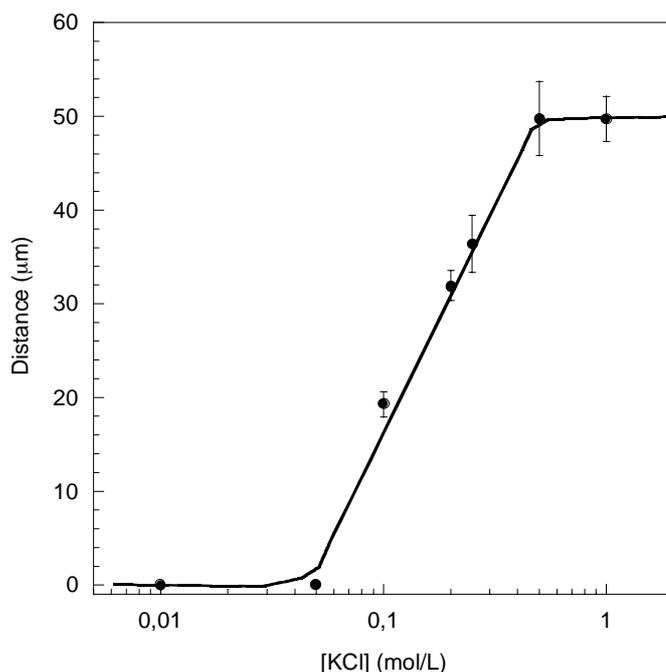


Figure 4.27 : Dépendance de la distance moyenne entre deux branches voisines du dépôt en fonction de la concentration en KCl dans la solution.
 Paramètres : $[\text{HAuCl}_4] = 10^{-3} \text{ M}$; DODA A = $70 \text{ \AA}^2/\text{molécule}$; électrode = cuivre
 (mesures effectuées après 15 minutes de croissance)

C.1.2 Un phénomène localisé et spécifique à l'électrode de cuivre :

La formation d'un dépôt ramifié en présence d'ions Cl^- est, après un certain laps de temps, suivie d'une transition dans le processus de croissance comme nous l'avons remarqué dans le cas des ions SO_4^{2-} et NO_3^- . La figure 4.28 présente une image prise juste après cette transition.

On peut supposer que, comme dans la section B.4.2, la présence d'un excès d'anions Cl^- va avoir un effet local sur la réaction de déplacement chimique. Cette modification de la réaction au niveau de l'électrode va jouer un rôle principalement dans les premiers temps de la croissance. Par contre, lorsque les bords dentelés du dépôt s'éloignent suffisamment de l'électrode pour ne plus être influencés par la présence des produits liés à la réaction d'oxydo-réduction qui a lieu à la surface de l'électrode de cuivre, la croissance redevient dense comme en l'absence d'ions Cl^- .

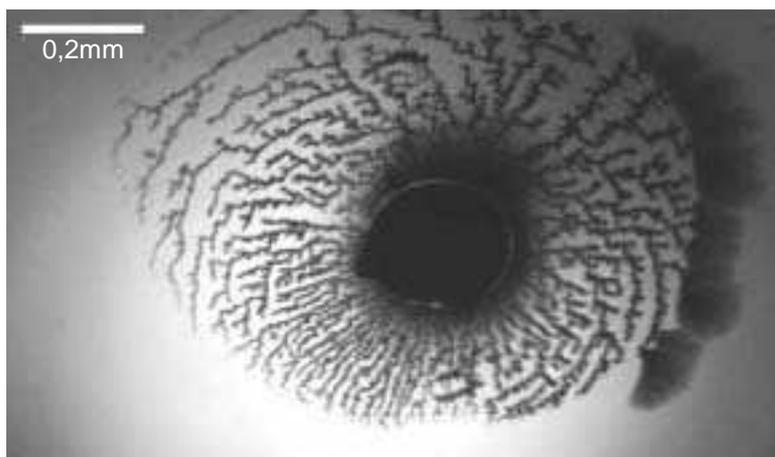


Figure 4.28 : Photographie montrant la transition du mode de croissance d'un dépôt en présence d'ions Cl^-
 Paramètres : $[\text{HAuCl}_4] = 10^{-3}\text{M}$; $[\text{KCl}] = 0,2\text{M}$; $\text{DODA A} = 75 \text{ \AA}^2/\text{molécule}$
 électrode = cuivre
 (Photographie prise après 15 minutes de croissance)

Afin de mettre en évidence ce changement local dans la réaction de cémentation, nous avons effectué l'expérience suivante. Une électrode de cuivre et une électrode d'or reliées électriquement entre elles ont été mises en contact avec la surface d'une solution aqueuse d'ions tétrachloroaurates contenant 0,1 M en KCl et sur laquelle a été épanchée une monocouche de DODA. L'électrode de cuivre et l'électrode d'or étant pratiquement au même potentiel, la réaction de déplacement chimique se produit au niveau des deux électrodes.

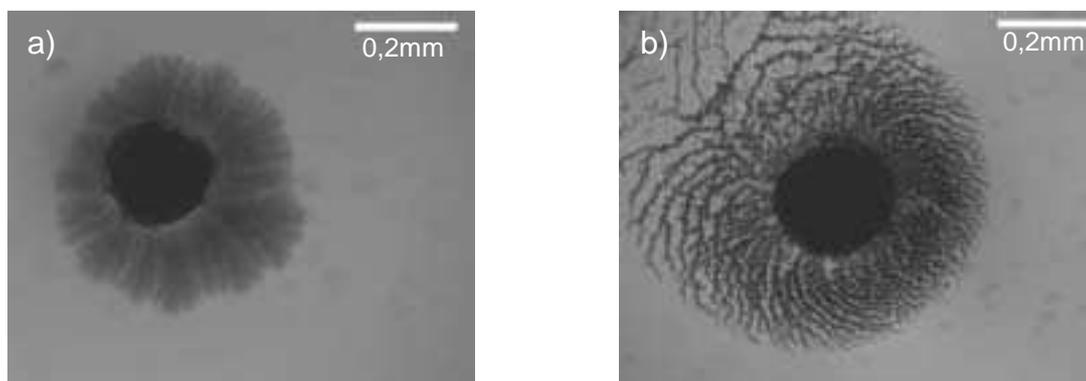


Figure 4.29 : Photographies des dépôts obtenus en reliant
 une électrode d'or (a) à une électrode de cuivre (b)
 Paramètres : $[\text{HAuCl}_4] = 10^{-3} \text{ M}$; $[\text{KCl}] = 0,1 \text{ M}$; $\text{DODA A} = 75 \text{ \AA}^2/\text{molécule}$
 (Photographies prises après 400 secondes de croissance)

Comme on peut le voir sur la figure 4.29, un dépôt ramifié ne se forme qu'autour de l'électrode de cuivre (cf. figure 4.29b).

Cela confirme le caractère localisé du processus puisque les deux électrodes sont dans la même solution et que le film métallique ramifié ne se forme qu'autour de l'électrode de cuivre.

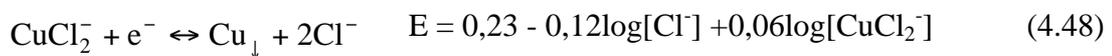
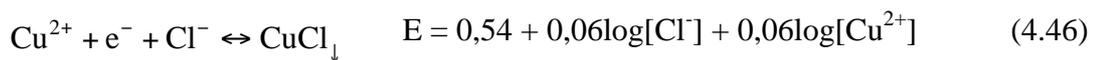
Nous aurions pu envisager que la présence d'un fort excès d'ions chlorures dans la solution puisse permettre de stabiliser des degrés d'oxydation intermédiaires du complexe de l'or, ce qui modifierait localement la réaction de cémentation et favoriserait la formation d'un agrégat dentelé. Toutefois, comme l'ont indiqué Schmidt et al. [31], lorsque la concentration en HAuCl_4 est inférieure ou égale à 10^{-3} M, il est nécessaire que celle en ions Cl^- soit très importante ($\text{pCl} < -0,7$) pour que la formation des espèces de type Au(I) soit possible. En effet, la constante d'équilibre (K_d) de la réaction de dismutation :



est très faible ($K_d \approx 2 \cdot 10^{-8}$) [32]. Par ailleurs, une étude de l'électrochimie de l'or dans les solutions acides contenant des ions chlorures effectuée par Herrera Gallego et al. [33] ne met pas en évidence de façon claire l'existence d'une espèce intermédiaire Au(I) durant la réduction de l'or pour $[\text{Cl}^-] < 1\text{M}$. Par contre, elle indique un possible rôle de AuCl_2^- dans le processus d'électrodissolution.

Dans notre situation, nous pouvons donc supposer qu'il est plus probable que ce soit une modification de la demi-réaction d'oxydation du cuivre qui permet la formation des dépôts dentelés, plutôt qu'un changement significatif au niveau de la réduction des ions tétrachloroaurates. En effet, sur l'expérience de la figure 4.29 seule la réaction de cémentation au niveau de l'électrode de cuivre va libérer des cations métalliques en solution lors de son oxydation. A la surface de l'électrode d'or, il ne se produit que la réduction des ions tétrachloroaurates. On peut en déduire que c'est bien la nature de l'électrode qui a un rôle sur la formation des agrégats ramifiés.

Les ions chlorures en milieu acide sont connus pour stabiliser le degré d'oxydation 1 du cuivre durant sa dissolution anodique [34]. Si l'on utilise le diagramme de Pourbaix que nous avons tracé au début de ce chapitre, en considérant en plus les équilibres d'oxydoréduction mettant en jeu les ions chlorures, il est possible de mettre en évidence un domaine de pH pour lequel le degré d'oxydation 1 du cuivre est stabilisé. Nous avons tracé ce diagramme de la figure 4.30 pour trois concentrations en ions Cl^- en solution, en prenant en compte les quatre équilibres suivants [10] :



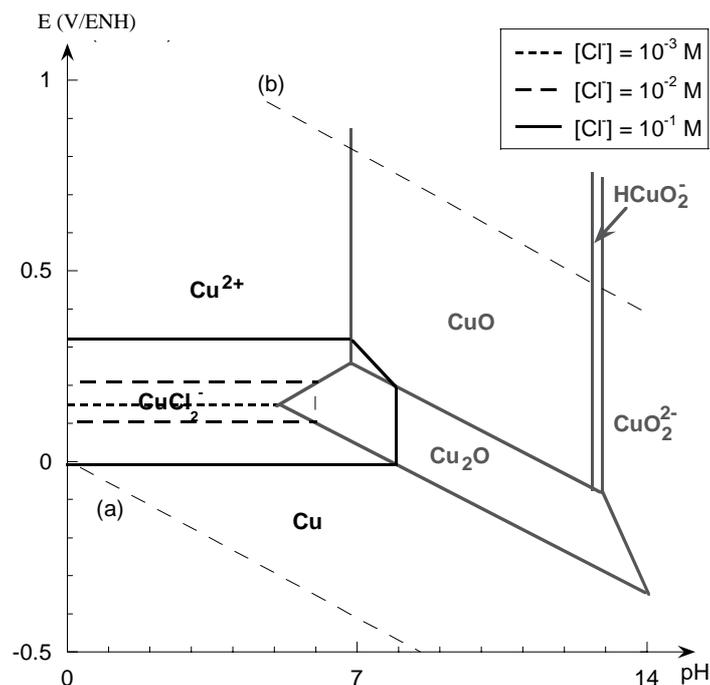


Figure 4.30 : Diagramme Cu-H₂O - Cl⁻ pour différentes concentrations en ions Cl⁻ dans la solution
 Paramètres : [Cuⁿ⁺] = 10⁻⁶ M ; T = 25°C

Les solutions aqueuses d'hydrogène tétrachloroaurate utilisées comme sous-phase ont un pH compris entre 3 et 4. Comme l'indique la figure 4.30, on peut constater que dans ce domaine et pour les concentrations en ions chlorures supérieures à 10⁻³M, la dissolution du cuivre entraîne la production d'ion CuCl₂⁻. On remarque par ailleurs qu'aucune zone de prédominance du précipité de CuCl n'est visible sur le diagramme de la figure 4.30. Pourtant, il n'est pas impossible que ce composé soit présent sous la forme d'un film déposé à la surface de l'électrode et qu'il serve d'intermédiaire réactionnel comme l'ont indiqué beaucoup d'auteurs lors de l'étude de la dissolution anodique du cuivre [34-37].

Ainsi, on peut supposer que c'est la formation d'un composé soluble et encore oxydable (CuCl₂⁻) au niveau de l'électrode de cuivre qui peut-être à l'origine de la modification morphologique des agrégats d'or.

Toutefois, afin d'isoler le rôle d'un tel composé sur le processus de formation des dépôts ramifiés il est nécessaire d'étudier la dynamique de la croissance de ceux-ci.

C.1.3 Etude de la dynamique de croissance

La figure 4.31 représente des photographies d'un agrégat d'or dentelé prises au cours de sa croissance à l'interface air/liquide.

On remarque sur la première figure que la mise en contact d'un cylindre de cuivre avec la surface d'une solution d'ions tétrachloroaurates contenant un fort excès d'ions chlorures, en présence d'une monocouche de DODA, engendre la formation de microparticules autour de l'électrode. Les images suivantes montrent que ces objets s'agrègent à l'interface air/liquide pour former des clusters de forme allongée (encerclés sur la figure 4.31). Ceux-ci se déplacent à la surface de la solution vers l'électrode pour y adhérer irréversiblement. Lorsqu'ils rencontrent une branche du dépôt, ils y restent accrochés. Ainsi, le dépôt résultant est ramifié et brillant, gardant un aspect métallique et présentant une forme relativement circulaire. Il est important de constater que le processus d'agrégation semble s'estomper avec le temps. En effet, sur la dernière image de la figure 4.31, on remarque qu'il n'y a presque plus de particules qui apparaissent aux bouts des branches. Par ailleurs, on peut constater que les branches semblent s'épaissir avec le temps. Cela indiquerait que celles-ci seraient suffisamment conductrices pour permettre la réduction de AuCl_4^- sous elles.

Afin de confirmer la morphologie des agrégats, nous les avons observés en microscopie électronique à balayage. Les quatre photographies de la figure 4.32 montrent des parties d'un dépôt formé à partir d'une solution à 10^{-3} M en AuCl_4^- et contenant 0,2 M en KCl.

On remarque sur ces images que l'agrégat dentelé est "boursouflé". Nous attribuons ces "boursouffures" aux clusters métalliques qui le composent. Par contre, sa surface est uniforme, ce qui laisse effectivement supposer qu'un dépôt d'or s'est formé autour des microparticules après leur agrégation. En effet, lorsque l'on observe les images 4.32 c et d, on remarque que le dépôt présente une surface irrégulière. Il semble même que des nanoparticules d'or sont incluses dans la matrice uniforme (cf. Figure 4.32d).

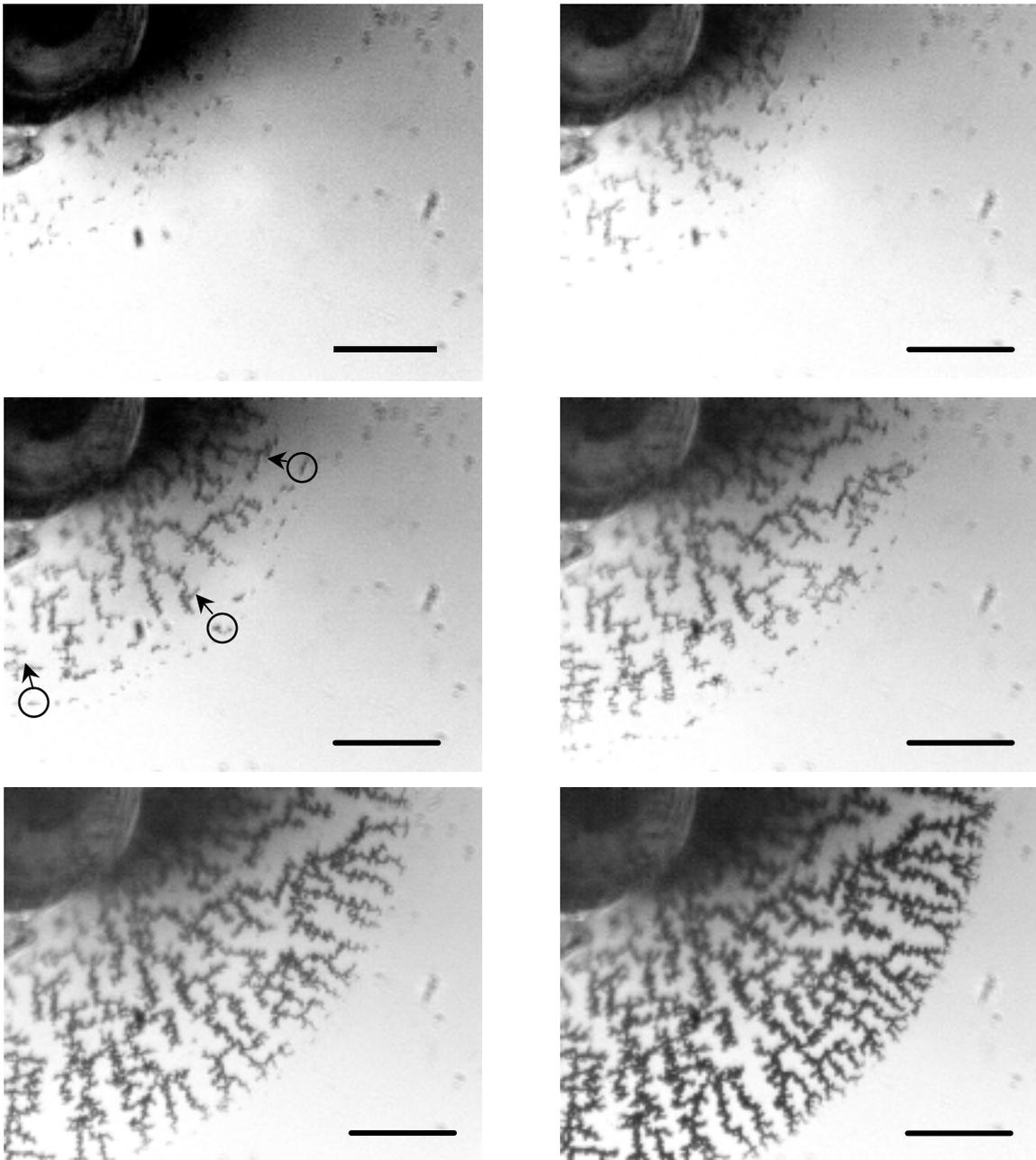


Figure 4.31 : Croissance d'un dépôt d'or à l'interface air/liquide en présence d'un fort excès d'ions Cl^- en solution.
 Paramètres : $[\text{HAuCl}_4] = 10^{-3} \text{ M}$; $[\text{KCl}] = 0,25 \text{ M}$; $\text{DODA A} = 70 \text{ \AA}^2/\text{molécule}$
 électrode = cuivre ; barre d'échelle : $100 \mu\text{m}$
 (photographies prises après 60, 120, 180, 270, 430 et 600 secondes)

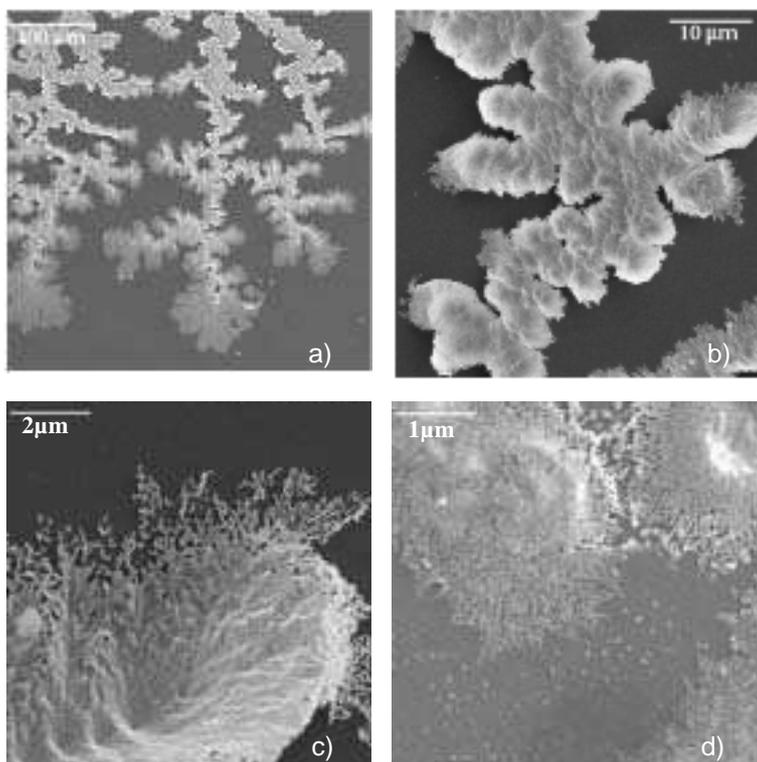


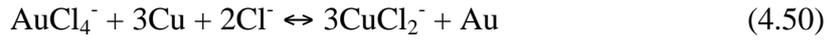
Figure 4.32 : Photographies en microscopie électronique à balayage d'un dépôt dentelé
 Paramètres : $[\text{HAuCl}_4] = 10^{-3}\text{M}$; $[\text{KCl}] = 0,2\text{M}$; $\text{DODA A} = 70 \text{ \AA}^2/\text{molécule}$
 (Durée de la croissance ≈ 10 minutes)

Ainsi, l'étude de la dynamique de croissance des dépôts dentelés semble indiquer que celle-ci s'effectue selon deux voies simultanées. D'un côté, il y a la génération de micro- et de nanoparticules qui s'agglomèrent à la surface du dépôt, lui donnant son aspect dentelé. Et de l'autre, il y a réduction des ions tétrachloroaurates à la surface de l'agrégat, ce qui permet la formation d'un film métallique uniforme. Ce second processus lui confère sa cohésion.

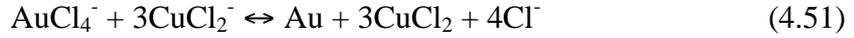
On peut alors se demander quel est le phénomène à l'origine de la formation des particules.

C.1.4 La formation des particules d'or :

Nous avons indiqué précédemment que lors de la réaction de cémentation de l'or sur le cuivre en présence d'un excès d'ions Cl^- , il est probable que le produit de l'oxydation du cuivre soit CuCl_2^- . Dans ces conditions, la réaction d'oxydo-réduction à la surface de l'électrode devient :

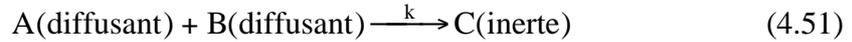


Ce complexe du cuivre au degré d'oxydation I est susceptible de diffuser dans la solution pour rencontrer une concentration plus importante en sel d'or. Il est alors oxydé en phase homogène par AuCl_4^- en CuCl_2^- suivant la réaction :



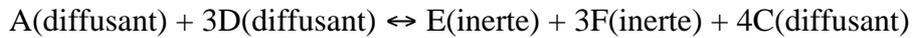
Cette dernière réaction serait à l'origine de la formation des particules en solution autour de l'électrode.

Un tel phénomène peut être comparé à un processus de réaction-diffusion comme il a été décrit par Gálfi et al. [38]. Ces auteurs ont considéré deux espèces chimiques, A et B, initialement séparées dans l'espace de part et d'autre d'une frontière linéaire. Elles sont susceptibles de diffuser l'une vers l'autre et de réagir pour donner un produit C selon l'équation bilan :



Ainsi, ils ont pu déterminer les profils de concentration des différentes espèces et en déduire la position et la taille du front de réaction.

Notre situation est beaucoup plus complexe que celle décrite par Gálfi et al.. Toutefois, elle peut être décrite par un modèle en deux étapes successives :



La première étape du processus correspond à la dissolution du cuivre, qui implique un appauvrissement local en ions AuCl_4^- près de l'électrode mais également la diffusion de ceux-ci vers elle. La seconde étape qui consiste en une réaction entre deux espèces diffusantes CuCl_2^- et AuCl_4^- est plus complexe à décrire. Nous devons imaginer qu'il existe autour de l'électrode un front de réaction où les concentrations des deux espèces sont suffisamment importantes pour produire des particules d'or métallique. Cette zone doit s'étaler de l'électrode vers le sein de la solution avec le temps puisqu'elle est associée à la diffusion des ions CuCl_2^- . Comme la formation de cette espèce intermédiaire implique des ions AuCl_4^- provenant de la solution et réagissant à la surface de l'électrode de cuivre, on peut supposer que la propagation du front de réaction est limité dans le temps.

Afin de confirmer l'existence d'un tel processus, nous avons choisi d'observer la réaction de cémentation de l'or sur le cuivre en présence de 0,1 M en KCl dans une cellule confinée plane de 250 μm d'épaisseur formée de deux plaques de verre. Ce mode opératoire a été choisi car, tout en permettant une bonne observation du phénomène, il évite que celui-ci ne soit trop

perturbé par la convection naturelle. Nous avons reporté sur la figure 4.33 une série d'images obtenue durant la réaction ainsi que les profils moyens en intensité lumineuse transmise au travers de la cellule aux mêmes instants. Nous avons augmenté légèrement la concentration en HAuCl_4 afin que la quantité de particules générées soit suffisante pour permettre l'observation du processus.

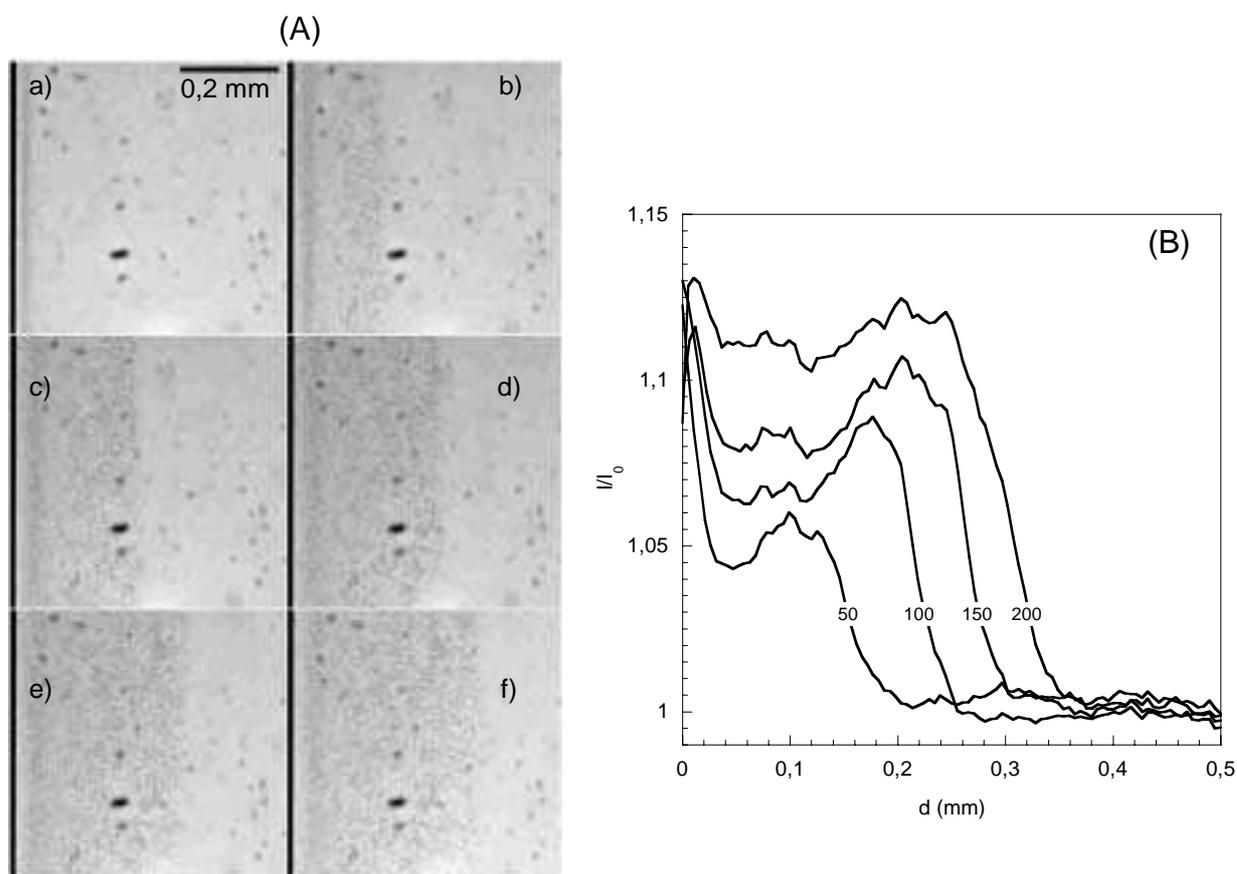


Figure 4.33 : (A) Images successives obtenues durant la cémentation de l'or sur le cuivre en présence de KCl dans une cellule plane de $250 \mu\text{m}$ d'épaisseur
 (B) profils en intensité lumineuse des images.
 Paramètres : $[\text{HAuCl}_4] = 2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$; $[\text{KCl}] = 0,1 \text{ M}$; électrode = cuivre
 (écart entre deux photographies : 50 secondes ; les chiffres sur les profils correspondent au temps en seconde)

Comme on peut le remarquer sur la figure 4.33 (A), la mise en contact d'une électrode de cuivre avec une solution aqueuse de HAuCl_4 à $2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ et KCl à $0,1 \text{ M}$ provoque la formation spontanée d'un front de particules qui assombrit l'image au voisinage de l'électrode. Ce front avance au cours du temps, de l'électrode vers la solution. Ce phénomène est confirmé par l'étude des profils en intensité lumineuse transmise. Le maximum des profils, correspondant à la principale zone de génération des particules, est à une certaine distance de l'électrode et se déplace avec le temps. Cependant, on remarque que la réaction à l'arrière du front continue à se produire puisque la hauteur des profils augmente au cours du temps comme nous l'avions

indiqué dans notre modèle. Ainsi, la zone de réaction s'étale également au cours du temps en partant de l'électrode, comme le montrent les images de la figure 4.33 (A). Cette expérience semble confirmer nos hypothèses quant à la formation d'une espèce intermédiaire (CuCl_2^-) diffusant de l'électrode vers la solution et favorisant la génération de particules.

En résumé, la présence d'un excès d'ions chlorures dans la solution modifie localement la réaction de cémentation de l'or sur le cuivre, impliquant la formation de dépôts dentelés. En effet, le mode de formation de ces dépôts fait intervenir une étape de génération de particules d'or à une certaine distance de l'électrode. Nous supposons qu'un processus de réaction diffusion en deux étapes faisant intervenir l'espèce intermédiaire CuCl_2^- provoque la formation d'un front de particules qui s'étale de l'électrode vers la solution.

Toutefois, ce phénomène ne permet pas d'élucider le processus d'agrégation des particules sans lequel aucun dépôt ne se formerait à l'interface air/liquide.

C.2 Mécanisme de formation d'un dépôt dentelé :

Les observations sur le mécanisme de formation d'un dépôt dentelé à l'interface air/liquide effectuées à la section précédente ont clairement mis en évidence que deux processus d'agrégation des particules avaient lieu (cf. § C.1.3). Le premier est l'agrégation à l'interface air/liquide des particules entre elles, formant de petits agrégats mesurant quelques dizaines de micromètres. Le second concerne l'agrégation irréversible de ces agrégats au niveau de l'électrode et du dépôt.

C.2.1 Discussion sur le processus d'agglomération des particules à l'interface air/liquide :

En premier lieu, l'observation du fond de la cuve de Langmuir après la formation d'un dépôt dentelé nous indique la présence de particules. Cette constatation a été complétée par l'observation latérale de la zone de réaction autour de l'électrode. Pour cela, nous avons placé une solution de HAuCl_4 contenant un excès de KCl dans une cuve de spectroscopie à usage

unique en polystyrène de 1 cm de côté, puis nous y avons trempé une électrode de cuivre. A l'aide d'une caméra vidéo, nous avons filmé latéralement la zone autour de l'électrode. Ainsi, comme le montre la figure 4.34, une large majorité des particules d'or formées autour de l'électrode tombe au fond du récipient par gravité.

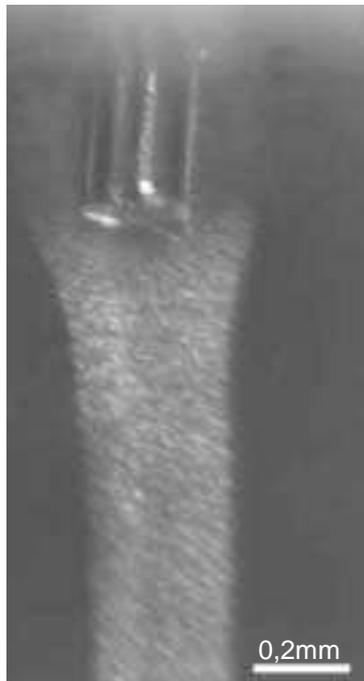


Figure 4.34 : Image latérale de la zone de réaction autour de l'électrode
Paramètres : $[HAuCl_4] = 10^{-3} M$; $[KCl] = 0,2 M$; électrode = cuivre
(Photographie prise 5 minutes environs après la mise en contact de l'électrode)

Toutefois, on suppose que lors de la cémentation à l'interface air/liquide, un certain nombre d'entre elles va rester piégé à l'interface air/liquide par des forces électrostatiques [39] ou de tension de surface [40].

C'est à ce moment que les particules vont s'agglomérer entre elles afin de former des agrégats. Ce processus nous rappelle celui de l'agglomération bidimensionnelle de colloïdes, qui a fait l'objet d'un nombre important d'études théoriques [41-46], expérimentales [47-57], et de simulations numériques [58,59]. Ainsi, il a été montré que cette agrégation pouvait être liée à plusieurs types d'interactions entre les objets : des interactions électrostatiques, de Van der Waals ou capillaires.

Dans notre cas, en raison de la quantité importante d'électrolyte dans la solution, les interactions électrostatiques ne peuvent agir que sur une très petite distance autour des particules. Par ailleurs, les interactions capillaires dépendent principalement de la forme du ménisque autour des objets. Lorsque l'agrégat est très petit, le ménisque l'est aussi, et donc ces

forces sont très faibles. Les forces attractives dites de Van der Waals qui agissent entre les particules semble donc être la cause de leur agrégation à l'interface air/liquide.

On peut alors se demander si la présence de la monocouche de DODA est nécessaire à la formation des agrégats de particules.

Influence de la nature du tensioactif :

Pour mettre en évidence le rôle du tensioactif sur la formation des dépôts dentelés, nous avons effectué des réactions de cémentation de l'or sur le cuivre en présence de KCl et après avoir épandu différents tensioactifs à la surface de la solution.

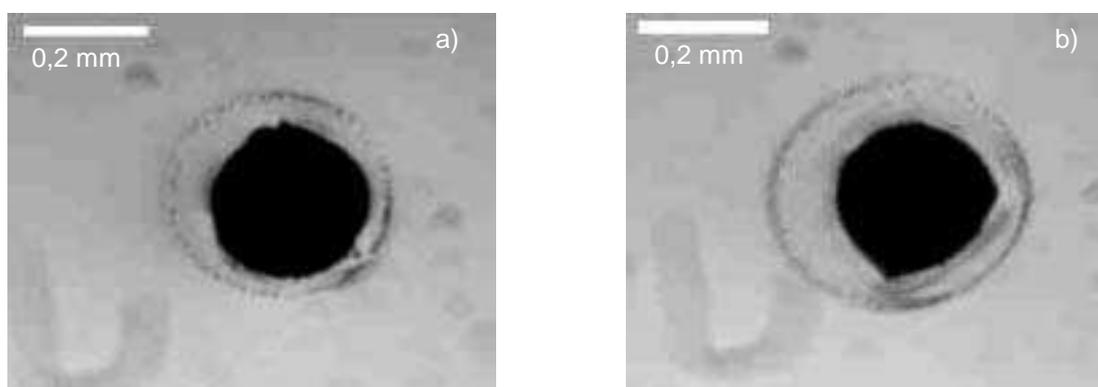


Figure 4.35 : Images de la formation de particules à l'interface air/liquide en présence de KCl et d'une monocouche de : (a) Alcool Béhénique ($\Pi = 4$ mN/m), (b) Dihexadecylphosphate ($\Pi = 4$ mN/m).
Paramètres : $[\text{HAuCl}_4] = 10^{-3}$ M ; $[\text{KCl}] = 0,2$ M ; électrode = cuivre
(Photographies prises après 500 secondes)

Comme on peut le voir sur la figure 4.35, en présence d'un tensioactif non-chargé (cf. figure 4.35a) ou anionique (cf. figure 4.35b), un anneau de particules se forme autour de l'électrode à l'interface air/liquide. Ces particules ne s'agglomèrent pas entre elles et ne migrent pas vers l'électrode. Aucun dépôt dentelé n'est observable.

Ainsi, la nature du tensioactif semble avoir un rôle prépondérant sur le phénomène d'agrégation des particules à l'interface air/liquide.

On peut alors supposer qu'en raison du fort excès d'ions Cl^- dans la solution, les particules d'or formées présentent un excès de charges négatives en surface. Le DODA étant chargé positivement, il est susceptible de s'adsorber sur elles et donc d'écranter les répulsions électrostatiques. Ce phénomène agirait à très courte distance et favoriserait leur agrégation irréversible.

Toutefois, les deux types d'interaction (de Van der Waals et électrostatique) introduits ici n'expliquent pas la formation du dépôt autour de l'électrode qui est plutôt le résultat d'une force à longue portée qui agirait sur les agrégats métalliques. En effet, les forces de Van der Waals sont connues pour agir sur une relativement courte distance [60].

C.2.2 Discussion sur le processus d'agrégation à l'électrode :

Une hypothèse possible pour expliquer le phénomène d'agrégation autour de l'électrode consiste à envisager l'existence de forces capillaires, qui agiraient lorsqu'un agrégat de nanoparticules d'or a atteint une certaine taille. Chan et al. [42] ont montré que l'intensité des forces capillaires entre des particules à l'interface air/liquide dépendait beaucoup de leur taille. Ainsi, ils ont déterminé que les particules devaient avoir un rayon de l'ordre du micromètre pour qu'elles soient sensibles à ces forces. Cette propriété pourrait justifier le fait que lorsque le tensioactif est non-chargé ou anionique, les nanoparticules d'or ne peuvent pas s'agglomérer entre elles et ont donc une taille trop petite pour que les forces capillaires permettent leur agrégation au niveau de l'électrode.

Afin de comprendre le processus d'agrégation des agrégats de particules métalliques autour de l'électrode de cuivre à l'interface air/liquide et tenter de mettre en évidence ces interactions capillaires, nous avons essayé de reproduire ce phénomène à l'aide de billes de verre ($\varnothing = 10\mu\text{m}$). Celles-ci ont été épandues à la surface d'une solution d'eau pure. Auparavant, nous avons formé un film de Langmuir de DODA ($\Pi = 4\text{mN}$) à l'interface air/liquide afin d'être dans les mêmes conditions en terme de tension de surface que dans nos expériences de cémentation. Nous avons alors mis en contact avec l'interface air/liquide une électrode de cuivre ($\varnothing = 0,25\text{mm}$) pour observer l'effet du ménisque sur l'agrégation des billes de verre.

La figure 4.36 représente une image enregistrée après que le fil de cuivre ait touché l'interface.

On remarque que lorsque l'électrode de cuivre entre en contact avec la solution, un certain nombre de particules de verre situées à l'interface air/liquide s'agglomèrent autour d'elle. Ce phénomène est probablement lié à la formation d'un ménisque autour de l'électrode et autour des micro-billes. En effet, Paunov et al. ont calculé analytiquement les interactions capillaires existantes entre un mur et des microparticules situées à l'interface air/liquide [46]. Ils ont ainsi montré que l'équilibre des forces attractives et répulsives liées à la forme des ménisques

autour des différents objets impliquait dans tous les cas une force résultante attractive à longue portée, tant que les particules ont un rayon inférieur à 100 μm . Ces calculs ont d'ailleurs été vérifiés expérimentalement [51-54].

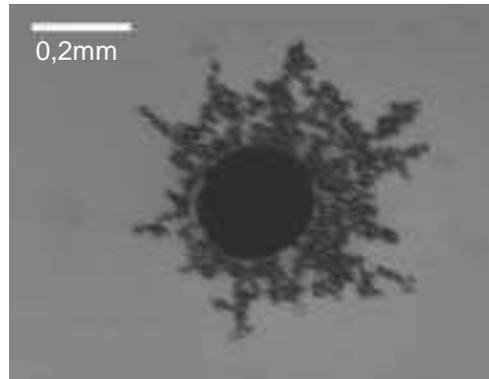


Figure 4.36 : Agrégation de particules de verre autour d'une électrode de cuivre.
Paramètres : particules SiO_2 $\varnothing = 10\mu\text{m}$; électrode = cuivre ($\varnothing = 0,25\text{mm}$)
DODA $\Pi = 4 \text{ mN/m}$; sous-phase : eau

Ainsi, on peut estimer que dans l'expérience que nous venons de présenter, la principale interaction mise en cause entre les micro-billes de verre et l'électrode est bien liée aux forces capillaires. Par ailleurs, on peut penser que le tensioactif agit également sur le phénomène d'agglomération des billes de verre. En effet, Paunov et al. [43] ont montré que le fait de diminuer la tension interfaciale facilite la déformation des ménisques et augmente l'importance des interactions capillaires.

Ainsi, lorsqu'une électrode de cuivre est mise en contact avec la surface d'une solution de tétrachloroaurate en présence de KCl et sur laquelle il a été épandu du DODA, on peut penser que la formation de clusters métalliques de taille relativement importante à l'interface air/liquide favorise leur attraction vers l'électrode en raison des forces capillaires. Ils s'agglomèrent alors autour de celle-ci comme dans le cas des billes de verre.

C.3 Conclusion :

Nous avons au cours de cette section montré qu'en présence d'une électrode de cuivre l'ajout de quantités croissantes de KCl à la solution électrolytique favorisait la génération de dépôts dentelés à l'interface air/liquide. Ce changement de morphologie nous incite à penser que les ions chlorures entraînent une modification de la réaction de cémentation de l'or sur le

cuivre. Ainsi, nous avons supposé que la formation de particules est associée à un processus de réaction-diffusion en deux étapes. Celui-ci mettrait en jeu une espèce intermédiaire du cuivre au degré d'oxydation I (CuCl_2^-) qui serait susceptible de s'oxyder en CuCl_2 lorsqu'elle rencontre des ions AuCl_4^- .

Par ailleurs, l'étude de la dynamique de la croissance des dépôts dentelés montre que ce processus s'effectue en deux étapes simultanées. Dans la première étape, les particules métalliques piégées à l'interface air/liquide s'agglomèrent entre elles. Dans la seconde, les agrégats de particules diffusent vers l'électrode pour y adhérer de façon irréversible, conférant au dépôt son aspect dentelé.

Le premier processus d'agrégation des particules d'or à l'interface air/liquide semble être lié à la nature du tensioactif. On peut ainsi supposer que l'utilisation d'un tensioactif cationique permet de neutraliser en partie l'excès de charge négative porté par les nanoparticules, favorisant ainsi leur agglomération et la formation d'agrégats de taille relativement importante. Nous pensons alors que la présence d'un ménisque autour de l'électrode permet, lors de la seconde étape, une interaction capillaire entre elle et les agrégats d'or.

Il faut admettre que la formation de dépôts dentelés liée à la présence des ions Cl^- reste tout de même obscure. En effet, nos explications restent relativement schématiques. Cependant, notre configuration expérimentale ne favorise pas un examen très approfondi des processus de génération et d'agrégation des particules d'or. Il est probable que des phénomènes de convection locale interviennent également dans ce processus.

D. CONCLUSION :

Nous avons au cours de ce chapitre montré qu'une réaction de déplacement chimique pouvait également être utilisée pour la formation de dépôts à l'interface air/liquide.

Cette méthode nous a permis de mettre en évidence le rôle à la fois du tensioactif sur la morphologie des films métalliques et celui des concentrations des espèces dissoutes dans la solution. Ainsi, il apparaît que le processus de croissance "planaire" des dépôts d'or par ce mode de réduction est relativement proche de celui obtenu par voie potentiostatique. En effet, celui-ci semble être principalement contrôlé par la réduction des ions AuCl_4^- provenant de la

solution. Dans le cas de l'utilisation d'une électrode en cuivre un phénomène de cocémentation apparaît et est capable, pour les concentrations supérieures à 10^{-4} M, d'induire une transition dans le mode de croissance "planaire" des dépôts.

Enfin, nous avons montré que l'ajout d'ions chlorures à la sous-phase induit un changement drastique de la morphologie des agrégats aux premiers instants de la croissance. En effet, ceux-ci deviennent de plus en plus dentelés en augmentant la concentration en Cl^- . A la fois la charge du tensioactif et la nature de l'électrode sont essentielles à l'obtention d'un dépôt ramifié. Nous avons interprété les phénomènes de formation des particules d'or et de leur agrégation à la surface du liquide respectivement par un processus de réaction-diffusion en deux étapes et par l'existence de forces attractives à longue portée.

BIBLIOGRAPHIE

1. G.P. Power, I.M. Ritchie, *"Modern aspect of electrochemistry"*, vol. 11, ed R.E. White, J.O'M. Bockris, B.E. Conway, Plenum Press, New York, (1975)
2. C.A. Fleming, *Hydrometallurgy*, **30**, 127 (1992)
3. D.J. MacKinnon, T.R. Ingraham, R. Kerby, *Can. Met. Quart.*, **10**, 165 (1971)
4. J. Hajdu, *Plat. and Surf. Finish.*, 29 (sept. 1996)
5. E. Guerra, D.B. Dreisinger, *Hydrometallurgy*, **51**, 155 (1999)
6. H.H. Nguyen, T. Tran, P.L.M. Wong, *Hydrometallurgy*, **46**, 55 (1997)
7. Y.J. Hsu, M.J. Kim, T. Tran, *Electrochimica Acta*, **44**, 1617 (1999)
8. G. Puvvada, T. Tran, *Hydrometallurgy*, **37**, 193 (1995)
9. Y. C. Guan, K.N. Han, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 1139 (1995)
10. G. Milazzo, S. Caroli, *"Tables of Standard Electrode Potentials"*, John Wiley & Sons, New York (1978)
11. M. Pourbaix, *"Atlas d'Equilibres Electrochimiques"*, Gauthier-Villars & Cie, Paris (1963)
12. J. Besson, *"Précis de Thermodynamique et Cinétique Electrochimique"*, Ellipse, Paris (1984)
13. D. Landolt, *"Traité des Matériaux"*, Vol. 12, Presses polytechniques et universitaires romandes, Lausanne (1997)
14. R. Collongues, L. Hackspill, P. Hagenmuller, A. Hérold, J. Isabey, Paul Pascal, M. Perez, *"Nouveau Traité de Chimie Minérale"*, Tome 3, Masson, Paris (1957)
15. G.P. Power, I.M. Ritchie, *Aust. J. Chem.*, **26**, 699 (1976)
16. L. Kiss, *"Kinetics of Electrochemical Metal Dissolution"*, Elsevier, New York (1988)
17. D; Briggs, M.P. Seah, *"Practical Surface Analysis"*, Vol. 1, Wiley, Chichester (1996)
18. M.P. Seah, *App. Surf. Sci.*, **144-145**, 161 (1999)
19. L. Zeiri, O. Younes, S. Efrima, M. Deutsch, *J. Phys. Chem. B*, **101**, 9299 (1997)
20. J. Sedzimir, *Archive of Metallurgy*, **45**, 71 (2000)
21. J. Zheng, M. Khan, S.R. La Brooy, M. Ritchie, P. Singh, *J. Appl. Electrochem.*, **26**, 509 (1996)
22. N. A. Kotov, M. E. Darbello Zanicuelli, F. C. Meldrum, J.H. Fendler, *Langmuir*, **9**, 3710 (1993)
23. L. Zeiri, O. Younes, S. Efrima, M. Deutsch, *Phys. Rev. Lett.*, **79**, 4685 (1997)

24. L. Zeiri, S. Efrima, M. Deutsch, *J. Phys. Chem. B*, **101**, 9757 (1997)
25. N. Hecker, D. G. Grier, L. M. Sander, "*Fractal Aspect of Materials*", Ed. R. B. Laibowitz, B. B. Mandelbrodt, D; E. Passoja, MRS : University Park, PA (1995)
26. A. Kuhn, F. Argoul, *Phys. Rev. E*, **49**, 4298 (1994)
27. O. Younes, L. Zeiri, S. Efrima, M. Deutsch, *Langmuir*, **13**, 1767 (1997)
28. M.C. Santos, L. H. Mascaro, S. A. S. Machado, *Electrochimica Acta*, **43**, 2263 (1998)
29. A.V. Vvedenskii, I.K. Marshakov, *Russ. J. Electrochem.*, **33**, 273 (1997)
30. F.W. Van Straten, W. F. Ehret, *J. Am. Chem. Soc.*, **61**, 1798 (1939)
31. U. Schmidt, M. Donten, J.G. Osteryoung, *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 2013 (1997)
32. M.A. Diaz, G.H. Kelsall, N.J. Welham, *J. Electroanal. Chem.*, **361**, 25 (1993)
33. J. Herrera Gallego, C.E. Castellano, A.J. Calandra, A.J. Arvia, *J. Electroanal. Chem.*, **66**, 207 (1975)
34. A. Moreau, *Electrochimica Acta*, **26**, 1609 (1981)
35. H.P. Lee, K. Nobe, *J. Electrochem. Soc.*, **133**, 2035 (1986)
36. O.E. Barcia, O. R. Mattos, N. Pebere, B. Tribollet, *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 2825 (1993)
37. M. Itagaki, M. Tagaki, K. Watanabe, *Corr. Sci.*, **38**, 1109 (1996)
38. L. Gálfi, Z. Rácz, *Phys. Rev. A*, **38**, 3151 (1988)
39. J. C. Earnshaw, *J. Phys. D*, **19**, 1863 (1986)
40. P. Pieranski, *Phys. Rev. Lett.*, **45**, 569 (1980)
41. F. Martinez-Lopez, M. A. Carbrerizo-Vilchez, R. Hidalgo-Alvarez, *J. Coll. Inter. Sci.*, **232**, 303 (2000)
42. D.Y.C. Chan, J.D. Henry, Jr., L.R. White, *J. Coll. Inter. Sci.*, **79**, 410 (1981)
43. V.N. Paunov, P.A. Kralchevsky, N.D. Denkov, K. Nagayama, *J. Coll. Inter. Sci.*, **157**, 100 (1993)
44. P.A. Krachelvsky, V.N. Paunov, N.D. Denkov, I.B. Ivanov, K. Nagayama, *J. Coll. Inter. Sci.*, **155**, 420 (1993)
45. P.A. Krachelvsky, V.N. Paunov, I.B. Ivanov, K. Nagayama, *J. Coll. Inter. Sci.*, **151**, 79 (1992).
46. V.N. Paunov, P.A. Kralchevsky, N.D. Denkov, I.B. Ivanov, K. Nagayama, *Coll. Surf.*, **67**, 119 (1992)
47. J. Stankiewicz, M.A. Cabrerizo Vilchez, R. Hidalgo Alvarez, *Phys. Rev. E*, **47**, 1663 (1993)
48. A. J. Hurd, D.W. Schaefer, *Phys. Rev. Lett.*, **54**, 1043 (1985)

49. G.-X. Ye, T. Michely, V. Weidenhof, I. Friedrich, M. Wuttig, *Phys. Rev. Lett.*, **81**, 622 (1998)
50. G. Y. Onoda, *Phys. Rev. Lett.*, **55**, 226 (1985)
51. Z. Horvölgyi, M. Zrinyi, *Fractals*, **1**, 460 (1993)
52. Z. Horvölgyi, G. Medveczky, M. Zrinyi, *Coll. Surf.*, **60**, 79 (1991)
53. C.D. Dushkin, P.A. Kralchevsky, V.N. Paunov, H. Yoshimura, K. Nagayama, *Langmuir*, **12**, 641 (1996)
54. C.D. Dushkin, H. Yoshimura, K. Nagayama, *J. Coll. Inter. Sci.*, **181**, 657 (1996)
55. D.J. Robinson, J.C. Earnshaw, *Phys. Rev. A*, **46**, 2045 (1992)
56. D.J. Robinson, J.C. Earnshaw, *Phys. Rev. A*, **46**, 2055 (1992)
57. D.J. Robinson, J.C. Earnshaw, *Phys. Rev. A*, **46**, 2065 (1992)
58. A. Moncho-Jorda, F. Martinez-Lopez, R. Hidalgo-Alvarez, *Physica A*, **282**, 50 (2000)
59. P. Meakin, *Phys. Rev. B*, **29**, 2930 (1984)
60. R. J. Hunter, "*Foundations of colloid science*", volume 1, Oxford University Press, Oxford (1987)

Conclusion et Perspectives

Dans le cadre de ce travail de thèse, nous nous sommes intéressés à la formation électrochimique de dépôts d'or au niveau de l'interface air/liquide. Nous avons tenté de relier les paramètres physiques et chimiques qui contrôlent les processus d'électrodépôt à l'aspect quasi-bidimensionnel de ces dépôts métalliques.

Partie de la simple "intuition" que l'obtention de ce type de dépôt nécessitait le confinement des processus d'électrodépôt au niveau de l'interface air/liquide, nous avons décidé de mettre à profit une interaction électrostatique entre un sel anionique de l'or (le tétrachloroaurate) et un film monomoléculaire d'un tensioactif chargé positivement (le DODA). Nous avons montré que les ions tétrachloroaurates s'adsorbent sous le film de Langmuir, permettant une neutralisation des charges positives portées par les têtes polaires des molécules de DODA. Cela favorise une augmentation du courant de réduction du complexe chloré de l'or, confirmant la présence d'un excès local en ions métalliques.

Nous avons ensuite apporté la preuve expérimentale que la formation d'un film de Langmuir de DODA à la surface d'une solution aqueuse d'ions tétrachloroaurates permet l'obtention par électrodépôt et par cémentation de films métalliques au niveau de l'interface air/liquide.

L'étude des processus électrochimiques impliqués dans l'électrodépôt nous a permis de mettre en évidence que la croissance "planaire" des dépôts était due à l'existence d'un potentiel particulier de réduction des anions tétrachloroaurates relié à la présence de la monocouche de DODA. Ainsi, dans le cas de la cémentation, il apparaît que les potentiels mixtes pris par les électrodes de cuivre ou de zinc sont suffisamment négatifs pour permettre la réduction des deux couples rédox mis en jeu dans le processus de croissance "planaire". Dans ce cadre, l'étude de l'influence de la concentration en ions tétrachloroaurates fait apparaître que si la réaction de cémentation n'est plus contrôlée par le mode de transport des ions en solution, la vitesse de croissance "planaire" diminue, impliquant un épaississement des dépôts. En effet, l'électrodépôt par voie potentiostatique nous a indiqué que la croissance

"planaire" à l'interface air/liquide a lieu en parallèle du processus de réduction en solution. Nous avons alors montré que la propagation anisotrope des dépôts à la surface de la solution ne s'amorce que lorsque le processus de réduction des ions métalliques présents dans la solution devient limité par leur mode de transport.

Par ailleurs, nous avons mis en évidence des transitions de mode de croissance au cours de la formation des dépôts d'or. Ainsi, apparaît-il une transition entre une phase de croissance "planaire" et une phase d'épaississement lors de l'électrolyse par imposition d'un courant fixé, indiquant que ces deux modes de réduction sont distincts. La maîtrise des paramètres qui gouvernent la croissance "planaire", à savoir le potentiel de réduction du deuxième couple rédox et le courant limite de diffusion des ions tétrachloroaurates, nous a permis de maintenir le système dans un état métastable et de faire osciller l'électrodépôt entre la propagation du dépôt le long de l'interface air/liquide et son épaississement. D'autre part, dans le cas de la formation des dépôts par cémentation, un phénomène de cocémentation peut également induire une transition dans le mode de croissance "planaire" des dépôts. Celui-ci se produit en présence d'une électrode de cuivre lorsque les concentrations en ions AuCl_4^- sont supérieures à 10^{-4} M et en présence d'ions SO_4^{2-} ou NO_3^- , inhibant localement la propagation anisotrope des dépôts.

Ainsi, il apparaît que pour les formations par voie électrochimique et par cémentation des dépôts ce sont principalement les processus en solution qui gouvernent la croissance "planaire" des dépôts.

Enfin, une situation particulière a été mise en évidence. En effet, l'ajout de quantité croissante d'ions chlorures à la solution électrolytique induit un changement progressif de la morphologie des agrégats aux premiers instants de la croissance. Ceux-ci prennent un aspect dentelé par l'agrégation à la surface du liquide de particules d'or. Nous avons tenté d'interpréter ce phénomène en justifiant la formation des particules métalliques par un processus de réaction-diffusion en deux étapes, impliquant l'existence d'une espèce intermédiaire du cuivre au degré d'oxydation I. La formation du dépôt dentelé a quant à elle été associée à l'existence de forces à longues portées entre l'électrode et les agrégats particuliers situés à l'interface air/liquide.

A l'issue de ce travail, de nombreuses questions restent bien sûr ouvertes.

Nous avons clairement mis en évidence l'importance de la présence du tensioactif chargé sur l'obtention des dépôts d'or à l'interface air/liquide. Il apparaît qu'il n'est pas uniquement un support à la croissance "planaire" mais qu'il exerce également une influence sur le processus

électrochimique. Cependant, nous n'avons pas pu montrer si le contrôle qu'il engendre sur la réduction des ions tétrachloroaurates au niveau de l'interface air/liquide est plutôt thermodynamique ou plutôt cinétique. Dans ce cadre, il serait intéressant de savoir si les propriétés physico-chimiques de la monocouche organique sont en liaison avec l'apparition de ce deuxième potentiel rédox. Ainsi, l'utilisation d'autres tensioactifs pour la formation du film de Langmuir et l'étude de l'influence de la densité surfacique en molécules tensioactives sur la valeur de ce deuxième potentiel de réduction seraient instructives. L'utilisation d'autres techniques que les techniques électrochimiques telles que la spectroscopie Raman confocale ou la réflectivité des rayons X au niveau de l'interface air/liquide pourraient également apporter des renseignements complémentaires sur la structure de la couche d'ions adsorbés sous le film de Langmuir et sur ses propriétés physico-chimiques.

L'étude de la formation des dépôts par cémentation a mis en évidence la formation de dépôts ayant une morphologie dentelée. Il serait nécessaire d'apporter davantage d'explications à ce phénomène. En effet, nous n'avons pas pu montrer de façon précise la relation qui existe entre l'aspect macroscopique du dépôt et les processus mis en jeu. Ainsi, une étude plus approfondie en cellule confinée des processus électrochimiques pourrait apporter beaucoup d'informations sur le mécanisme de formation des particules d'or dans la solution.

Par ailleurs, nous avons mis en évidence l'existence de phénomènes non linéaires de transition de mode de croissance et d'oscillation entre croissance "planaire" et épaissement. Il semble que ceux-ci soient déterminés par les propriétés physiques et chimiques du système expérimental que nous avons étudié. Il serait intéressant de pouvoir étendre ces phénomènes spatio-temporels dans le cas de l'électrodépôt d'autres métaux afin de déterminer s'il est possible de les contrôler davantage.

Nous avons montré que l'ensemble des phénomènes de croissance "planaire" observés avaient lieu en parallèle du dépôt tridimensionnel. On peut alors se demander comment il serait possible de favoriser la propagation horizontale des dépôts tout en diminuant leur épaissement. Une possibilité serait de rendre la solution électrolytique visqueuse afin de diminuer les phénomènes associés à la convection et de ralentir la diffusion des ions.

Toutefois, la connaissance et la maîtrise des différents processus chimiques et physiques à l'interface nous permet actuellement de faire croître des dépôts ayant un aspect "bidimensionnel" relativement prédéterminé. Dans ce contexte, le choix de l'or n'est pas le fruit du hasard. En effet, la nature de ce métal et la morphologie des dépôts obtenus nous

permet de songer à l'utilisation de ceux-ci dans les domaines de la catalyse ou de l'optique. Cependant, des études ayant pour objectif de contrôler de façon précise la porosité et la structure microscopique de ces films métalliques restent à mener avant d'envisager le développement d'applications de ce type.

Crédits photographiques

Figure 1.1 est réimprimée avec la permission de C. R. Martin, *Chem. Mater.*, **8**, 1739 (1996) (©1996 American Chemical Society).

Figure 1.2 est réimprimée avec la permission de C. A Foss Jr. et Coll., *J. Phys. Chem.*, **98**, 2963 (1994) (©1994 American Chemical Society).

Figure 1.3 est réimprimée avec la permission de J. E. G. J. Wijnhoven et Coll., *Adv. Mater.*, **12**, 888 (2000) (©2000 WILEY-VCH).

Figure 1.4 est réimprimée avec la permission de M. P. Pileni et Coll., *Adv. Mater.*, **11**, 1358 (1999) (©1999 WILEY-VCH).

Figure 1.5 est réimprimée avec la permission de G. S. Attard et Coll., *Science*, **278**, 838 (1997) (©1997 American Association for the Advancement of Science).

Figure 1.6 est réimprimée avec la permission de I. J. Brown. et Coll., *Electrochem. Acta*, **46**, 2711 (2001) (©2001 Elsevier).

Figure 1.8 est réimprimée avec la permission de L. Zeiri et Coll., *Langmuir*, **12**, 5180 (1996) (©1996 American Chemical Society).

Figure 1.10 est réimprimée avec la permission de S. Nakabayashi et Coll., *J. Electroanal. Chem.*, **473**, 54 (1999) (©1999 Elsevier).

Figure 1.11 est réimprimée avec la permission de S. R. Letellier et Coll., *Biochim. Biophys. Acta (BBA), General subjects*, **1380**, 31 (1998) (©1998 Elsevier).

Figure 1.12 est réimprimée avec la permission de K. C. Yi et Coll., *J. Phys. Chem.*, **98**, 3872 (1994) (©1994 American Chemical Society).

Figure 1.13 et 1.14 sont réimprimées avec la permission de X. K. Zhao et Coll., *J. Phys. Chem.*, **94**, 3384 (1993) (©1993 American Chemical Society).

Figure 1.16 est réimprimée avec la permission de S. Ravaine et Coll., *Mat. Sci. Eng. C*, **8-9**, 437 (1999) (©1999 Elsevier).

Croissance électrochimique d'or à l'interface air/liquide

La possibilité d'effectuer des dépôts par voie électrochimique est utilisée dans l'industrie notamment dans les procédés de revêtements métalliques. Cette méthode de réduction des ions est connue depuis longtemps et apparaît encore comme un outil prometteur de synthèse de nouveaux micro- ou nano-matériaux ayant une structure et une morphologie contrôlées.

Dans ce contexte, nous avons étudié la croissance de films d'or au niveau de l'interface air/liquide d'une solution aqueuse d'ions tétrachloroaurates (AuCl_4^-). Ces dépôts métalliques sont obtenus par confinement des processus d'électrodéposition ou de cémentation dans cette zone de la solution. Pour cela, nous avons mis à profit une interaction électrostatique entre les anions métalliques en solution et un film monomoléculaire d'un tensioactif chargé positivement (le diméthylidioctadécylammonium).

L'étude des processus électrochimiques a mis en évidence l'existence de deux potentiels de réduction des ions métalliques. L'un est associé à un processus de croissance "bidimensionnelle" le long de l'interface air/liquide.

Il est directement lié à la présence de la monocouche. L'autre correspond au processus ayant lieu classiquement en solution: il conduit à un épaissement des dépôts.

Nous avons alors montré qu'il est possible de contrôler le mode de croissance des films d'or entre propagation "bidimensionnelle" et épaissement tridimensionnel. De plus, la synthèse des dépôts par cémentation nous a permis de mettre en évidence l'influence de la pression de surface ainsi que de l'ajout d'ions chlorure sur la croissance des dépôts métalliques. Cet ajout de chlorure permet en particulier la formation de dépôts à l'aspect dendritique.

Mots clés : Electrochimie, Interface, Electrodéposition, cémentation, film de Langmuir, films, métalliques, dépôts bidimensionnels, or, AuCl_4^- , diméthylidioctadécylammonium

Electrochemical growth of gold at the gas/liquid interface

The possibility to make a deposit by the electrochemical way is used in the industry notably in the processes of metallic coating. This method of reducing the ions is known from a long time. It always appears as a promising tool for the synthesis of new micro- or nano-materials, with a controlled structure and morphology.

In this context, we studied the growth of gold films at the gas/liquid interface of an aqueous tetrachloroaurate (AuCl_4^-) solution. These metallic deposits are obtained by confining the electrodeposition or electroless process in this area of the solution, thanks to electrostatic interactions between the metallic anions in solution and a monomolecular film of a positively charged surfactant (the dimethyldioctadecylammonium).

The study of the electrochemical process revealed the existence of two reducing potentials of the metallic ions. The one associated with the two-dimensional growth of the gold film is directly linked to the presence of the monolayer. Then, we showed that it is possible to control the growth mode of the gold films between two-dimensional and three-dimensional deposition. More over, the electroless deposition allows us to show the role of different parameters. For example, the addition of greater and greater quantities of chloride ions in the solution enables the formation of deposits with a greater and greater indented aspect.