



HAL
open science

Electrochimie à une particule individuelle de taille micrométrique: Une technique pour la caractérisation grain par grain des matériaux conducteurs divisés

Michel Perdicakis, Nadège Grosselin, Jacques Bessière

► To cite this version:

Michel Perdicakis, Nadège Grosselin, Jacques Bessière. Electrochimie à une particule individuelle de taille micrométrique: Une technique pour la caractérisation grain par grain des matériaux conducteurs divisés. *Chimie Nouvelle*, 2004, 22 (87), pp.106. hal-01978529

HAL Id: hal-01978529

<https://hal.science/hal-01978529>

Submitted on 16 Jan 2019

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.

Electrochimie à une particule individuelle de taille micrométrique

Une technique pour la caractérisation grain par grain des matériaux conducteurs divisés

Michel PERDICAKIS*, Nadège GROSSELIN,
Jacques BESSIERE.
Laboratoire de Chimie Physique et de Microbiologie pour
l'Environnement (LCPME), UMR 7564 CNRS - Université
Henri Poincaré, Nancy 1, 405, rue de Vandœuvre, 54600
Villers-lès-Nancy, France,
Tél. : +33 (0) 3 83 68 52 23, Fax : +33 (0) 3 83 27 54 44
perdi@lcpme.cnrs-nancy.fr

Electrochemistry at the Level of a Single Conducting Particle in the Micrometric Range. A New Technique for Characterizing the Divided Materials Grain after Grain

Abstract

Carbon paste electrodes are the main tool of electrochemists for studying divided materials. However, very often, the electrochemical behaviour of the samples may be deeply affected by the binder used in the carbon paste preparation, by the carbon particles in the vicinity of the material or by the presence of a supporting electrolyte at high concentration. Moreover, these electrodes do not allow to point out a possible heterogeneity of the materials composition since they provide an overall electrochemical response for a collection of particles. The proposed technique allows the characterization of the intrinsic electrochemical behaviour of the particles without external disturbance. It consists in the use of a conducting particle sizing between 10 and 100 μm as the working electrode. In this paper, we wanted to illustrate the advantages of this technique over to the classic ones using examples concerning the characterization and the reactivity (chemical or electrochemical) of various materials.

Keywords

Ultramicroelectrochemistry, micrometric conducting particles, voltammetry, characterization of divided materials.

1. Introduction

Dans de nombreux domaines de la chimie, et plus particulièrement dans ceux de la valorisation des matières premières minérales (caractérisation de minéraux mixtes, opérations de broyage, nouveaux matériaux), de la catalyse et de la chimie de l'environnement, il est souvent nécessaire de caractériser la réactivité de matériaux conducteurs finement divisés dont la taille est inférieure à 100 μm . Pour ce faire, les électrochimistes disposent actuellement de deux moyens : le premier consiste à confectionner, quand ceci est possible, des électrodes massives de taille millimétrique à partir du matériau à étudier, et le second, à s'intéresser à un ensemble de particules qui seront examinées de façon globale par différents outils dont la très populaire électrode à pâte de carbone.

Les électrodes massives, réalisées de la même façon que les électrodes tournantes métalliques classiques à partir de tout matériau conducteur, sont les plus simples à mettre en œuvre et permettent l'utilisation de la quasi-totalité des techniques électrochimiques. Cependant, la transposition de résultats concernant la réactivité de matériaux massifs à des matériaux finement divisés est souvent hasardeuse, surtout si l'on caractérise des matériaux conditionnés chimiquement au préalable. Par exemple, quand on fait réagir les ions Ag^+ 10^{-4} M avec des électrodes massives de pyrite, on détecte à la surface du minéral de l'argent métallique tandis qu'une fine suspension de pyrite conduit à la formation de Ag_2S . En effet, lors du conditionnement de l'électrode, qui se fait bien souvent dans la cellule électrochimique elle-même, la surface de solide mis en contact avec la solution est très petite par rapport à celle engagée dans le cas d'une suspension de particules. Cette façon d'opérer n'est donc pas représentative des conditions réelles. De plus, une électrode massive, qui est utilisée souvent tout le long d'une étude, peut être contaminée irréversiblement par certains réactifs, comme c'est le cas de la pyrite qui a été mise en contact avec des ions Hg^{2+} . D'autre part, le polissage peut également modifier l'état de surface des matériaux à étudier et, par conséquent, leur réactivité, surtout s'il l'on a affaire à des minéraux naturels.

Pour ces raisons, il vaut donc mieux s'intéresser directement à la caractérisation du matériau divisé après conditionnement plutôt qu'à un échantillon massif. Actuellement deux méthodes peuvent être utilisées principalement pour cette caractérisation : la mise en suspension des particules à étudier et l'utilisation de différentes électrodes à pâte de carbone. Ces deux méthodes sont applicables aussi bien à des composés conducteurs qu'isolants.

Les premières mesures voltampérométriques avec un solide en suspension effectuées en 1955 par Kolthoff et Stocket [1] concernaient le comportement électrochimique des halogénures d'argent. La méthode consiste à appliquer un potentiel aux particules du matériau à étudier -maintenues en suspension par une agitation mécanique- grâce à une électrode inattaquable qui sert de collecteur de courant. Avec un tel dispositif, les conditions hydrodynamiques sont loin d'être idéales sauf quand l'emploi d'une électrode tournante est envisageable. En tout état de cause, lors de l'utilisation de cette méthode, une incertitude subsistera toujours sur le rôle exact joué par le collecteur

de courant. Des phénomènes d'adsorption ou de passivation observés peuvent avoir lieu sur l'électrode inattaquable et non pas sur le matériau à étudier. Comment être sûr qu'un processus de synergie, et notamment de catalyse, ne se produit pas, en présence du couple collecteur-matériau ?

Les électrodes à pâte de carbone sont confectionnées en mélangeant de la poudre de graphite avec un liant pour former une pâte. En incorporant le matériau divisé à étudier à cette pâte, on obtient une électrode à pâte de carbone "modifiée" (EPCM). Il existe plusieurs variantes de ce type d'électrode selon la nature du liant employé. On peut utiliser un composé organique [2, 3], une solution électrolytique [4] ou même confectionner une électrode sans liant [5]. Les EPCM présentent l'avantage d'engager des courants relativement petits qui ne déforment pas les voltampérogrammes par des chutes ohmiques importantes. Leur principal inconvénient, mise à part l'existence des particules de carbone jouant le rôle de collecteurs de courant à proximité du matériau à étudier, est la présence du liant. Ce dernier agit parfois comme un véritable solvant et ralentit les processus électrochimiques.

Dans un ouvrage récent, Scholtz et Meyer [6] proposent une nouvelle technique pour la caractérisation électrochimique de microparticules conductrices ou isolantes. Elle consiste en leur immobilisation mécanique sur la surface d'une électrode solide (carbone, or...). La technique paraît très prometteuse, car elle permet la caractérisation rapide de quelques microgrammes de solide par voltammétrie cyclique avec des vitesses de balayage atteignant quelques dizaines de mV/s. Vu la quantité infinitésimale de matière employée, le composé à étudier est transformé électrochimiquement dans son intégralité. Les auteurs font une revue critique des techniques électrochimiques utilisées pour l'analyse des solides. Ils signalent la déformation des voltampérogrammes obtenus avec des solides en suspension au voisinage du potentiel de charge nulle de l'électrode en raison de l'accroissement de la quantité de solide fixé sur l'électrode. Ceci est souvent ignoré ou passé sous silence par les utilisateurs de la technique. Ils mettent aussi l'accent sur les inconvénients que peut présenter le liant intervenant dans les EPCM. Par contre, ils ne font pas mention d'interférences éventuelles dues à la présence de carbone, en grains dans le cas de l'EPCM ou massif dans le cas de leur technique, au voisinage immédiat du matériau à étudier.

Les trois techniques que nous venons de citer caractérisent un ensemble de particules et fournissent une réponse globale. Elles ne permettent donc pas la mise en évidence d'éventuelles hétérogénéités de composition. Pouvoir caractériser une par une, et de façon non perturbatrice, les fines particules entrant dans la composition d'une suspension par leur courbe intensité-potential était donc un objectif à atteindre. Ceci présente un intérêt majeur dans l'étude de matériaux divisés hétérogènes par la composition (minerais, minéraux mixtes...), la taille des particules ou la réactivité superficielle (cimentation, catalyseurs, polymères conducteurs...).

Le développement des techniques ultramicroélectrochimiques depuis une vingtaine d'années, suite aux premiers travaux de Fleischmann, Wightman, Amatore et de leurs collaborateurs [7, 8], a permis de révolutionner aussi bien l'électro-

chimie fondamentale que l'électrochimie analytique. Cependant le nombre d'ultramicroélectrodes (UME) commercialisées est limité (platine, or, carbone vitreux et argent) et la fabrication d'autres UME au laboratoire est parfois très délicate voire impossible d'où l'intérêt de concevoir d'autres types d'UME qui pourraient être réalisées à partir de n'importe quel matériau conducteur. Une formule intéressante consiste en l'utilisation des UME à cavité qui permettent d'étudier des solides très fins ou non-conducteurs [9].

La nécessité de caractériser individuellement des particules de taille micrométrique ainsi que le désir de disposer pour des applications analytiques d'UME, même imparfaites, en divers matériaux nous ont conduits à développer une technique électrochimique qui utilise une particule conductrice comme électrode de travail [10, 11]. Elle permet la caractérisation de tout matériau conducteur, même si l'on n'en dispose que de quelques microgrammes, et reste applicable dans des milieux très résistants sans ajout d'électrolyte indifférent, tout comme les UME. D'autre part la résolution des voltampérogrammes est bien supérieure à celle obtenue avec les EPCM.

Dans ce qui suit, à partir d'exemples concernant la caractérisation et la réactivité du sélénure d'argent [10], et les interactions de la pyrite avec les métaux lourds [11] et le thymol [12], nous montrerons l'intérêt de cette nouvelle technique électrochimique par rapport aux EPCM. Puis, à partir du comportement électrochimique du ferrocyanure de potassium à une particule de platine, nous tenterons de mieux cerner les processus pouvant intervenir lors de l'utilisation de ce dispositif expérimental [13].

2. Dispositif expérimental

Le principe du dispositif (fig. 1) a été inspiré par celui proposé en 1990 par Bursel pour l'étude d'agglomérats de catalyseurs à base de carbone [14].

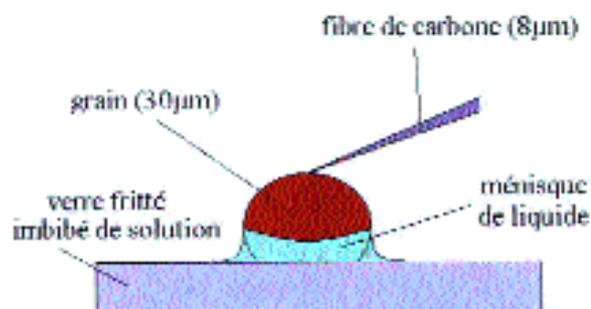


Figure 1. Principe du dispositif expérimental.

Il consiste à utiliser comme électrode de travail une particule de matériau conducteur déposée sur un diaphragme imbibé de solution électrolytique. Le contact électrique avec la particule est assuré, sous microscope, par une fibre de carbone d'un diamètre de 8 µm fixée à un micromanipulateur. Une représentation du dispositif mis au point est donnée à la figure 2.

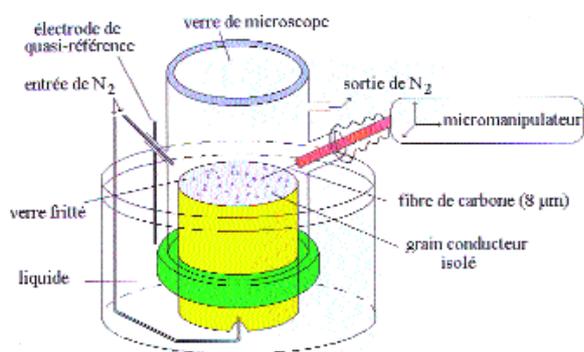


Figure 2. Représentation schématique du dispositif expérimental pour la caractérisation électrochimique de particules individuelles.

La solution électrolytique est en contact avec la partie inférieure du diaphragme poreux qui est imbibé en permanence par capillarité. Une chambre munie d'une fenêtre optique permet l'utilisation du dispositif sous atmosphère contrôlée. Un montage à deux électrodes, où un fil d'argent est utilisé comme quasi-référence, est suffisant pour le tracé des voltampérogrammes vu la faible valeur des courants mesurés.

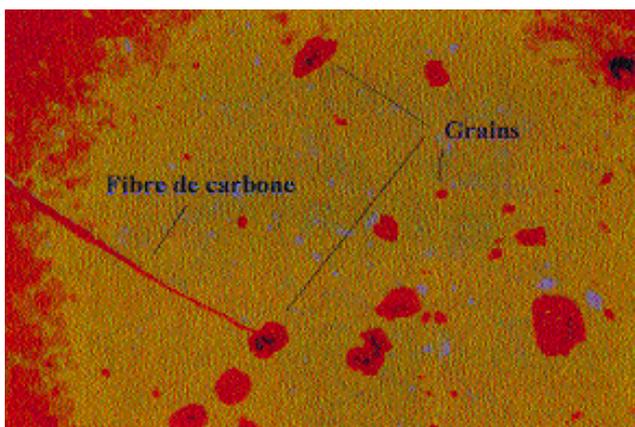


Figure 3. Photographie sous microscope de grains de Ag_2Se posés sur le verre fritté (Agrandissement $\times 100$).

La photographie de la figure 3 représente une vue sous microscope au cours d'une expérience. On distingue le verre fritté sur lequel reposent les particules à étudier et la fibre de carbone qui assure le contact électrique avec la particule sélectionnée. Les EPCM ont été préparées selon la méthode préconisée par Boulanger et Lecuire [5].

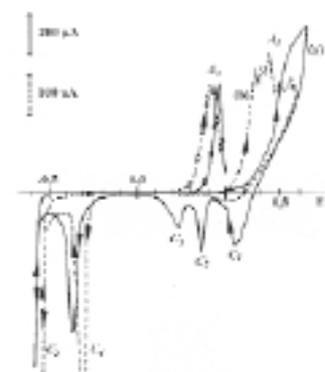
3. Comportement électrochimique et chimique du sélénure d'argent

Ce composé avait retenu notre attention parce qu'en raison de sa très grande insolubilité ($\text{p}K_s = 64$) il est le constituant des boues anodiques toxiques, résultant du raffinage électrolytique du cuivre, le plus difficile à lixivier. Des voies chimiques et électrochimiques avaient été envisagées pour le mettre en solution. La comparaison des voltampérogrammes de Ag_2Se , obtenus avec une MCPE et à une particule individuelle, conduit à des résultats très spectaculaires.

3.1. Voltampérométrie de Ag_2Se en milieu sulfurique

Dans l'acide sulfurique concentré, qui est le milieu-même de l'électroaffinage du cuivre, le processus d'oxydation électrochimique du sélénure d'argent est complexe : même s'il conduit préférentiellement à la formation de sélénite, du sélénium élémentaire et du séléniat apparaissent également [15]. La figure 4 rassemble les voltampérogrammes à une EPCM (courbe 4A) et à une particule isolée de Ag_2Se (courbe 4B). La courbe intensité-potential, tracée à la particule de sélénure d'argent, est parfaitement définie même si elle engage des courants 2000 fois inférieurs à ceux observés à l'EPCM. L'oxydation du minéral a lieu en A1 lors du balayage aller. Après inversion du sens de balayage des potentiels, la courbe relative à la particule de Ag_2Se révèle un seul pic cathodique C4, juste avant la réduction de Ag_2Se , correspondant à la réduction du sélénium élémentaire formé en A1. Sur le voltampérogramme obtenu avec l'EPCM, on remarque la présence de trois pics C1, C2 et C3 en plus du pic C4. Une étude systématique a pu montrer que ces trois pics étaient dus à la fixation des espèces Ag_2SeO_3 , Ag_2SeO_4 et Ag_2SO_4 , non pas sur les particules de Ag_2Se mais sur celles de graphite.

Figure 4. Voltampérogrammes de Ag_2Se en milieu H_2SO_4 2M. Potentiel initial 0,0 V vs. Fc+/Fc, balayage vers les potentiels positifs : à une EPCM (a) (vitesse de balayage 1 mV/s, (---) premier cycle, (---) deuxième cycle), à une particule individuelle (b) (vitesse de balayage 2 mV/s, (---) premier cycle, (---) deuxième cycle).



3.2. Voltampérométrie de Ag_2Se dans l'eau pure

Comme pour les UME, la technique développée permet d'opérer dans des milieux très résistants.

Ceci présente un intérêt pour la caractérisation de matériaux en l'absence d'espèces "étrangères". Le voltampérogramme de la figure 5 a été obtenu avec une particule de Ag_2Se dans l'eau pure sans ajout d'électrolyte indifférent. La courbe est aussi bien définie qu'en présence d'acide sulfurique.

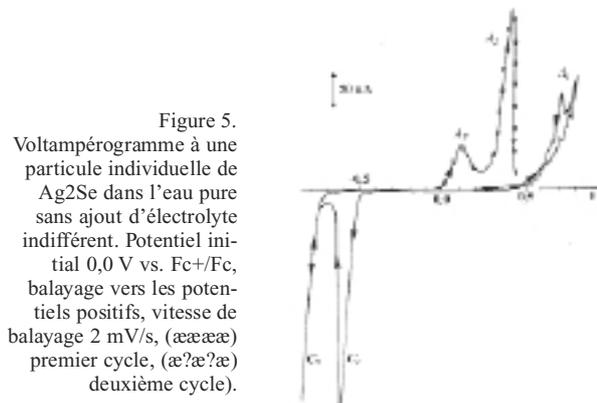


Figure 5. Voltampérogramme à une particule individuelle de Ag_2Se dans l'eau pure sans ajout d'électrolyte indifférent. Potentiel initial 0,0 V vs. Fc+/Fc, balayage vers les potentiels positifs, vitesse de balayage 2 mV/s, (---) premier cycle, (---) deuxième cycle.

3.3 Oxydation de Ag₂Se par les ions Cu²⁺ dans les mélanges eau-acétonitrile

Ce milieu a été envisagé pour effectuer cette oxydation suite aux travaux de Parker [16] qui avait mis en évidence le pouvoir oxydant très élevé du Cu(II) dans les solvants comportant la fonction nitrile.

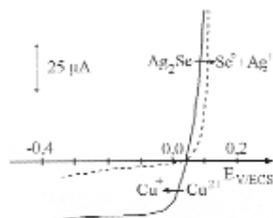


Figure 6. Voltampérogrammes à une EPCM de Ag₂Se dans le milieu H₂O 10% - CH₃CN 20% - H₂SO₄ 1 M : (---) Ag₂Se seul, (—) Ag₂Se en présence de Cu²⁺ 5 · 10⁻⁴ M. Vitesse de balayage 1 mV/s.

Dans le mélange H₂O 10% - CH₃CN 20% - H₂SO₄ 1 M, la courbe intensité-potential d'une solution d'ions Cu²⁺ à une EPCM de Ag₂Se (fig. 6), qui montre l'existence d'un important courant de corrosion, laisse prévoir l'oxydation chimique spontanée du séléniure d'argent par le sulfate cuivrique. Or, ceci n'est pas confirmé expérimentalement lorsqu'on traite une suspension de Ag₂Se par du sulfate de cuivre dans le milieu hydro-organique.

Si l'on examine maintenant le voltampérogramme de la même solution à un grain de Ag₂Se (fig. 7a), où les ions cuivriques ne sont pas électroactifs, le résultat précédent ne paraît pas surprenant. Ils le sont, par contre, à une électrode de platine ou de carbone (fig. 7b). Etant donné la disposition relative des courbes a et b, la réaction chimique entre Ag₂Se et les ions Cu²⁺ devrait être catalysée en ajoutant dans la suspension de la poudre de carbone ou de platine. Cette prévision est vérifiée expérimentalement, le chalcogénure étant oxydé totalement en Se⁰ [15].

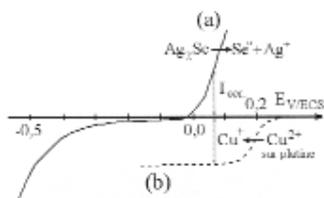


Figure 7. Voltampérogrammes dans le milieu H₂O 10% - CH₂CN 20% - H₂SO₄ 1 M en présence de Cu²⁺ 5 · 10⁻⁴ M : (a) à une particule de Ag₂Se: (—), (b) à une UME de platine (---). Vitesse de balayage 2 mV/s.

C'est le rôle catalytique joué par les particules de carbone se trouvant à proximité des particules de Ag₂Se dans l'EPCM qui explique l'apparition du courant de corrosion sur voltampérogramme de la figure 6.

Nous venons de voir deux exemples, l'un, en milieu sulfurique et l'autre, en milieu hydro-organique qui confirment bien l'influence majeure que peut jouer le collecteur de courant (ici le carbone) sur les courbes intensité-potential tracées avec une EPCM et les fausses interprétations qui peuvent en découler.

4. Réactivité de la pyrite : inhibition de son oxydation, réaction avec les métaux lourds.

L'oxydation par l'air des minéraux sulfurés, et principalement de la pyrite (FeS₂), conduit à la formation d'acide sulfu-

rique qui entraîne de nombreuses pollutions par les métaux lourds par drainage acide des sols. Il est donc important, sinon d'empêcher, au moins de ralentir cette oxydation. D'autre part, la connaissance des mécanismes de fixation des métaux lourds est nécessaire pour comprendre leur mobilité dans les sols et proposer des procédés de remédiation.

4.1. Utilisation du thymol pour l'inhibition de l'oxydation de la pyrite

Le thymol a été proposé à plusieurs reprises comme inhibiteur de la lixiviation bactérienne de la pyrite du fait de ses propriétés bactéricides. Il a été suggéré récemment que cette molécule inhiberait aussi l'oxydation chimique du minéral par l'oxygène ou le Fe(III) [17].

Les études que nous avons menées ont montré que ce n'était pas le thymol qui était responsable du ralentissement de l'oxydation de la pyrite [18] mais son produit d'oxydation qui forme une pellicule protectrice à la surface du minéral. Un composé analogue se forme aussi lors de l'oxydation électrochimique du thymol sur une électrode de pyrite. Celui-ci peut être très bien visualisé sur les courbes intensité-potential à condition de les tracer à un grain de pyrite. En effet, la figure 8 montre que l'oxydation préalable du thymol (pic A1), qui précède de quelques dizaines de mV celle de la pyrite, repousse celle du minéral à des potentiels plus élevés. Les électrodes classiques, aussi bien massives que les EPCM (fig. 9), ne permettent pas d'obtenir une résolution suffisante pour visualiser ce phénomène.

Figure 8. Voltampérogrammes à une particule de pyrite en milieu Na₂SO₄ 0.1 M à pH 2. Vitesse de balayage 2 mV/s, départ à 0,30 V vers les potentiels croissants. (—) : sans thymol, (—) : en présence de thymol (3,3 · 10⁻³ M).

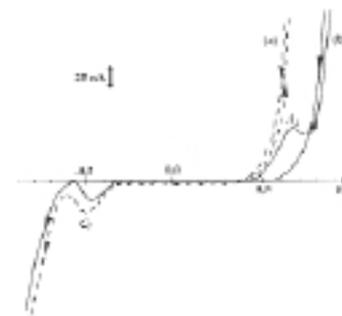
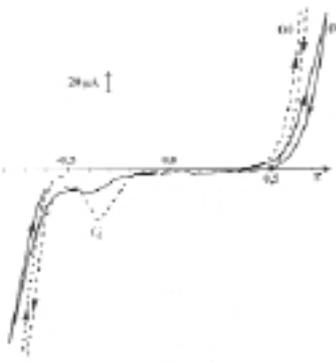


Figure 9. Voltampérogrammes à une EPCM de pyrite en milieu Na₂SO₄ 0,1 M à pH 2. Vitesse de balayage 1 mV/s, départ à 0,30 V vers les potentiels croissants. (—) : sans thymol, (—) : en présence de thymol (3,3 · 10⁻³ M).



3.2. Interaction de la pyrite avec les ions Ag⁺ et Hg²⁺

Au cours de cette étude nous avons été amenés à caractériser électrochimiquement des particules prélevées à des suspensions de pyrite au cours de son conditionnement avec des ions Ag⁺ et Hg²⁺ [11].

La pyrite réagit à pH 3 avec les ions Ag^+ pour former dans un premier temps Ag_2S à la surface du minéral : $4 \text{FeS}_2 + 14 \text{Ag}^+ + 4 \text{H}_2\text{O} + 4 \text{Fe}^{2+} + 7 \text{Ag}_2\text{S} + \text{SO}_4^{2-} + 8 \text{H}^+$. En présence de Ag^+ en excès, la réaction précédente est suivie par l'oxydation du sulfure d'argent par les ions Ag^+ pour donner de l'argent métallique : $\text{Ag}_2\text{S} + 6 \text{Ag}^+ + 4 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 8 \text{Ag}^0 + \text{SO}_4^{2-} + 8 \text{H}^+$. Dans ce dernier cas, comme le montre la figure 10, les deux espèces Ag^0 (pic A1) et Ag_2S (pic A2) sont nettement mises en évidence, en milieu chlorure, à l'échelle d'un grain de pyrite par leur signal d'oxydation. L'électrode à pâte de carbone ne permet pas de distinguer le signal de Ag_2S trop proche de celui de la pyrite.

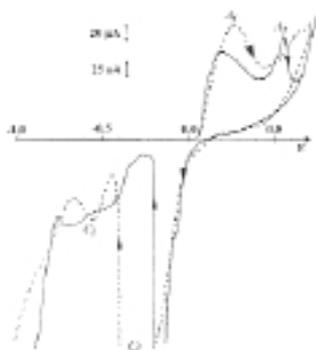


Figure 10.
Pyrite conditionnée avec Ag^+ 10-2 M.
Voltampérommes à une EPCM : (---) 1 mV/s) et à une particule individuelle: (—) 2 mV/s) en milieu NaCl 0,1 M à pH 3. Départ à 0,05 V vers les potentiels croissants.

En ce qui concerne le mercure, la nature exacte des espèces déposées sur la surface de la pyrite lors de la réaction de ce minéral avec Hg(II) demeure encore inconnue malgré de nombreuses études effectuées sur le solide par des méthodes principalement spectroscopiques. La caractérisation électrochimique de grains de pyrite issus d'une suspension, préalablement conditionnée par $\text{Hg(NO}_3)_2$ à pH 2,8, a permis de montrer que le mercure était engagé sous deux formes différentes à la surface de FeS_2 [11] qui sont en cours d'identification. Ces deux espèces du mercure sont réductibles et correspondent aux pics cathodiques C2 et C3 sur les voltampérommes de la figure 11. L'espèce réductible en C2 se forme en premier et sa dissolution exige l'emploi d'un milieu à la fois acide et complexant (HCl). La seconde espèce est moins stable, sa dissolution pouvant être réalisée soit en milieu acide (HClO_4) soit en milieu complexant (chlorure). Sur la figure 11, nous pouvons apprécier l'excellente résolution du voltampéromme correspondant à la particule de pyrite (11b) par rapport à la EPCM (11a).

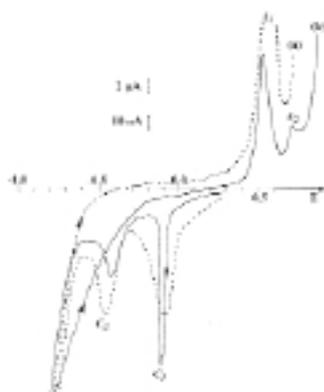


Figure 11.
Pyrite conditionnée avec Hg^{2+} 10-3 M.
Voltampérommes à une EPCM : (a) (---) et à une particule individuelle (b) (—) en milieu NaClO_4 0,1 M à pH 3. Vitesse de balayage (a) : 1 mV/s et (b) 2 mV/s. Départ à 0,25 V vers les potentiels négatifs.

Dans ces deux exemples concernant la réactivité de la pyrite, on atteint donc une sélectivité bien supérieure à celle obtenue par les EPCM. Par ailleurs, il est remarquable de constater que les très faibles quantités d'argent ou de mercure adsorbées sur un grain de pyrite (de l'ordre de quelques pmol) sont très bien détectées. La méthode permettrait donc a priori d'effectuer la spéciation de ces espèces *in situ*.

4. Comparaison des réponses électrochimiques d'une particule de platine et d'une UME.

Lors de balayages cycliques effectués avec une particule de séléniure d'argent, d'un diamètre proche de 30 μm , les voltampérommes correspondants présentaient des pics lors du balayage retour même en employant des vitesses de balayage (ν) de l'ordre de quelques mV/s. Ces pics correspondent à la transformation d'espèces solubles formées pendant le balayage aller. Or, il est bien connu que des UME de taille comparable ne présentent des pics que lorsque ν est de l'ordre du V/s en raison de la vitesse de diffusion très rapide des espèces formées à l'électrode hors de la couche de diffusion [7]. Ceci nous a incités à examiner le comportement électrochimique d'espèces électroactives solubles comme l'ion hexacyanoferrate (II) à des particules non électroactives (platine et or) afin de mieux appréhender les phénomènes.

Dans un premier temps, les voltampérommes de $\text{K}_4\text{Fe(CN)}_6$ ont été enregistrés à une UME de platine de 50 μm et à une particule de platine de taille équivalente, avec $\nu = 10$ mV/s (fig. 12). On constate que le voltampéromme à l'UME (figure 12B) correspond à un état pratiquement stationnaire tandis que celui tracé à la particule de platine (figure 12A) comporte des pics marqués. Quand ν atteint la valeur de 100 mV/s, des pics apparaissent aussi à l'UME (figure 12C), mais ils sont moins importants que ceux observés à la particule de platine avec $\nu = 10$ mV/s.

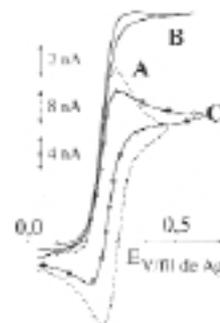


Figure 12.
Voltampérommes de $\text{K}_4\text{Fe(CN)}_6$ 2 10-3 M (en milieu KCl 1 M) à une particule de platine de $\sim 50 \mu\text{m}$ (A) et à une UME de platine de taille équivalente (B et C). Vitesses de balayage : A et B = 10 mV/s, C = 100 mV/s.

Pour expliquer cette différence de comportement, l'étude systématique des différentes caractéristiques des voltampérommes (courant de pic (i), écart de potentiel entre pics anodique et cathodique (ΔE_p) et quantité d'électricité échangée (Q)), en fonction de ν et de la porosité du verre fritté a été entreprise. Les caractéristiques ne correspondent pas à un type de voltampérommétrie. L'allure globale des courbes intensité-potential peut être interprétée comme la superposition de trois sortes de voltampérommétrie : à l'état stationnaire, en couche mince et cyclique, dont les importances relatives évoluent en fonction de la valeur de ν .

Les diagrammes de la figure 13 représentent les résultats obtenus avec un fritté de porosité 1. Sur la courbe $\log i = f(\log \nu)$ le courant de pic croît en fonction de ν et, trois parties a, b et c, qui sont pratiquement linéaires avec des pentes respectives de 0,32, 0,83 et 0,50, peuvent être distinguées (fig. 13A). L'écart entre pics ΔE_p est presque toujours inférieur à 56 mV (avec un minimum de 20 mV) sauf quand ν dépasse 1 V/s (fig. 13B). Le diagramme $\log Q = f(\log \nu)$ présente deux changements de pente tout comme la courbe $\log i = f(\log \nu)$ (fig. 13C). Ils délimitent approximativement les mêmes zones a, b et c. C'est dans la zone

b que la variation de Q est la plus faible. La délimitation exacte de ces zones dépend légèrement de la porosité du diaphragme.

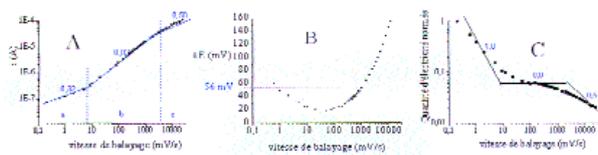


Figure 13. Evolution de $\log i$, DE_p , et $\log Q$ en fonction de $\log v$ sur les voltampérogrammes enregistrés à une particule de platine de \varnothing 50 μm en présence de $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 2 10^{-3} M dans KCl 1 M.

Les phénomènes observés s'expliquent par le mouillage de la particule de platine qui se traduit par la formation d'un ménisque de liquide (cf. fig. 1). Ce ménisque, qui se comporte comme une couche mince, est responsable de l'apparition de pics dont le DE_p peut atteindre des valeurs aussi faibles que 20 mV. Si le ménisque ne se forme pas, pour des raisons liées à l'état de surface de la particule, les valeurs de DE_p sont 56 mV, les pics augmentent beaucoup moins vite avec v et leur hauteur est celle prévue par la théorie de la voltammétrie cyclique. Le ménisque peut, par contre, se former quand on positionne la particule à la surface de la solution en l'absence du verre fritté (fig. 14) si l'état de surface de la particule s'y prête. Le fritté a comme conséquence la limitation de la "fuite" du ménisque, ce qui exalte l'importance relative de la composante couche mince par rapport aux deux autres. Les résultats expérimentaux ont été modélisés en admettant que le système se comporte comme un ensemble constitué d'une UME et d'une couche mince. Ceci reste vrai tant que l'épaisseur de la couche de diffusion reste supérieure à celle de la couche mince (zones a et b). Quand la valeur de v devient suffisamment élevée pour que l'épaisseur de la couche de diffusion soit inférieure à celle de la couche mince (zone c), le système évolue en fonction de v selon la théorie de la voltammétrie cyclique.

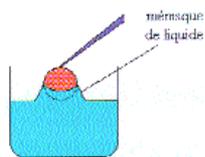


Figure 14. Particule de platine collée à une fibre de carbone et positionnée à la surface de la solution.

La présence du verre fritté ne se traduit pas par une diminution importante des courants mesurés à l'état stationnaire. Selon la porosité du diaphragme utilisé, elle varie de 0,17 à 0,67%. L'utilisation de cette technique ne conduit donc pas à une grande perte de sensibilité.

5. Conclusions

Il est donc possible de caractériser individuellement, et de façon non perturbatrice, des particules conductrices de taille micrométrique par leur courbe intensité-potentiel. La technique développée fournit les mêmes informations que les électrodes à pâte de carbone, mais sans en présenter les inconvénients tout en ayant une meilleure résolution. En outre, elle permet d'accéder à la réponse électrochimique propre à chacun des constituants d'un ensemble de particules de nature différente en les examinant l'une après l'autre.

La technique développée pourrait trouver son application pour la caractérisation de matériaux peu disponibles comme les

nouveaux matériaux (polymères conducteurs...), les "cuivres gris" etc., puisqu'un seul grain micrométrique est a priori suffisant. Par ailleurs, elle permettrait l'étude de la réactivité des minéraux mixtes et la mise en évidence d'hétérogénéités de surface lors d'opérations de broyage ou de cémentation.

Comme avec les UME, il est possible d'opérer avec une particule micrométrique conductrice dans des milieux très résistants même sans ajout d'électrolyte indifférent. Ainsi, cette technique devient-elle une méthode de choix pour l'étude, dans des conditions non perturbatrices, de la réactivité des solides divisés et notamment des minéraux naturels.

Un autre atout de l'électrochimie à une particule micrométrique est le fait que, pour des études appliquées, on peut disposer rapidement et sans problèmes d'ordre technologique d'une UME particulière faite en n'importe quel matériau conducteur. Même si l'analyse mathématique des voltampérogrammes est délicate, en raison de la connaissance imparfaite de la géométrie de l'"électrode" et du mode complexe de transport de matière dans ce dispositif, cette technique permet la mise en évidence des produits solubles formés au niveau du grain micrométrique par un balayage retour sans qu'il soit nécessaire d'imposer des vitesses de balayage extrêmement élevées comme c'est le cas avec les UME.

Remerciements

Les auteurs remercient chaleureusement le Dr Christian Amatore de l'intérêt qu'il a manifesté pour l'ensemble de ce travail et de ses judicieuses remarques sur la dernière partie.

References

1. I.M. Kolthoff, J.T. Stock, *Analyst*, **1955**, *80*, 860.
2. R.N. Adams, *Anal. Chem.*, **1958**, *30*, 1576.
3. K. Kalcher et al., *Electroanalysis*, **1995**, *7*, 5.
4. D. Bauer, M.P. Gaillochet, *Electrochim. Acta*, **1974**, *19*, 597.
5. C. Boulanger, J.M. Lecuire, *Electrochim. Acta*, **1987**, *32*, 345.
6. F. Scholtz, B. Meyer, 'Voltammetry of solid microparticles immobilized on electrode surfaces', in *Electroanalytical Chemistry* vol 20, Ed. A. Bard, I. Rubinstein, M. Dekker inc., New York **1998**.
7. R.M. Wightman, D.O. Wipf, 'Voltammetry at Ultramicroelectrodes', in *Electroanalytical Chemistry* vol 15, Ed. A. J. Bard, M. Dekker inc., New York **1989**.
8. 'Microelectrodes: Theory and Applications', Ed. M.I. Montenegro, M. A. Queirós, J.L. Daschbach, NATO ASI Series E- Vol. 197, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht **1991**.
9. V. Vivier, C. Cachet-Vivier, B. L. Wu, C. S. Cha, J.-Y. Nedelec, L. T. Yu, *Electrochemical and Solid State Letters*, **1999**, *2*, 385.
10. M. Perdicakis, N. Gosselin, J. Bessière, *Electrochim. Acta*, **1997**, *42*, 3351.
11. M. Perdicakis, N. Gosselin, J. Bessière, *Anal. Chim. Acta*, **1999**, *385*, 467.
12. M. Perdicakis, N. Gosselin, J. Bessière, 'Electrochemistry at the level of a single conducting particle in the micrometric range. A new technique for characterizing the components of a mineral pulp grain after grain'. *Proceedings of the "Rewas '99"*, San Sebastián, Spain September 5-9, **1999**, Vol I p. 501-510. The Minerals, Metals & Materials Society, Warrendale, Pennsylvania.
13. M. Perdicakis, N. Gosselin and J. Bessière, article en cours de rédaction.
14. M. Bursell and P. Björnbom, *J. Electrochem. Soc.*, **1990**, *137*, 363.
15. N. Avoundogba, thèse Nancy **1995**.
16. D.M. Muir, A.J. Parker, D.E. Giles, *Hydrometallurgy*, **1976**, *2*, 127.
17. Ch. Mustin, J. Berthelin, Ph. Marion, Ph. de Donato, *Appl. and Env. Microbiol.*, **1992**, *58*, 1121.
18. E. Hacquard, S. Geoffroy, N. Gosselin, M. Perdicakis, J. Bessière, 'Sorption of phenolic compounds and metal hydroxides on pyrite for the purpose of the inertization of mining wastes'. *Proceedings of the "Rewas '99"*, San Sebastián, Spain September 5-9, **1999**, Vol III p. 2605-2614. The Minerals, Metals & Materials Society, Warrendale, Pennsylvania.