

EQUIPE : ENERGETIQUE ET REACTIVITE AUX INTERFACES

1. Personnel

Responsables : Dung Di CAPRIO (Chargé de recherche CNRS, dicaprio@ccr.jussieu.fr),

Mireille TURMINE (Maître de conférences, turmine@ccr.jussieu.fr)

Jean-Pierre BADIALI (Directeur de recherche CNRS, badiali@ccr.jussieu.fr)

Chantal BADRE (Doctorante, badre@ccr.jussieu.fr)

Cecilia BETTI (Doctorante)

Laurent GAILLON (Maître de conférences, gaillon@ccr.jussieu.fr)

Joël LELIEVRE (Maître de conférences, leliev@ccr.jussieu.fr)

Pierre LETELLIER (Professeur émérite, letel@ccr.jussieu.fr)

Alain MAYAFFRE (Maître de conférences, al.mayaffre@wanadoo.fr)

Véronique PEYRE (Maître de conférences, peyre@ccr.jussieu.fr)

Cécile RIZZI (Maître de conférences, rizzi@ccr.jussieu.fr)

Juliette SIRIEIX-PLENET (Maître de conférences, sirieix@ccr.jussieu.fr)

Abdelhafed TALEB (Maître de conférences, ataleb@ccr.jussieu.fr)

Eduard VAKARIN (Chargé de recherche CNRS, vakarin@ccr.jussieu.fr)

2. Objectifs de recherche

Le pôle ERI se constitue de deux équipes. Elles s'intéressent aux comportements de systèmes complexes qui sont abordés à la fois d'un point de vue expérimental et par le biais de modélisations. Les systèmes complexes étudiés sont des systèmes d'actualité tels que les liquides ioniques également connus sous le nom de « solvants verts » ou des matrices particulières telles que les milieux désordonnés comme par exemple les substrats poreux.

Notre approche expérimentale consiste à essayer de lier les comportements physicochimiques des systèmes complexes à leur organisation ou structuration à des échelles intermédiaires (mésoéchelles). On constate que la réactivité dans ces systèmes est intimement liée à ces propriétés. Ainsi, nous nous intéressons à des milieux réactionnels aussi variés que les solutions micellaires, les liquides ioniques, les mélanges hydro-organiques mais aussi les surfaces structurées fonctionnalisées (polymères, oxyde de zinc,...). Afin de créer de nouveaux milieux réactionnels, nous sommes amenés à synthétiser un certain nombre de composés notamment des tensioactifs et surtout des liquides ioniques, dont nous contrôlons la pureté. Les propriétés physicochimiques de ces milieux réactionnels sont caractérisées par diverses techniques. Parallèlement à ces travaux expérimentaux, nous développons des approches thermodynamiques pour décrire les comportements de ces milieux.

Le groupe de théoriciens modélise ces systèmes en utilisant de manière variée les outils de la physique statistique et s'intéresse plus particulièrement aux propriétés aux interfaces.

Nous développons une description simple et intuitive des liquides, en vue de décrire des systèmes chargés complexes de type « matière molle ». Pour cela nous développons un formalisme basé sur une théorie des champs, qui permet d'allier le côté simple et robuste de cette approche avec le fait qu'elle est connue pour être bien adaptée pour décrire les forces à longue portée tel que le potentiel coulombien.

Une autre particularité des systèmes complexes est de ne pas permettre un accès direct à toutes les caractéristiques du système à partir de mesures expérimentales. Par exemple, il est difficile de connaître la polydispersité d'un système d'objets. La détermination d'une grandeur pertinente à partir de l'expérience nécessite alors de modéliser l'information manquante (polydispersité dans cet exemple). Il est alors légitime de se demander comment minimiser l'erreur lors de cette modélisation. Pour cela que nous avons choisi d'éclairer ce problème sous l'angle de la théorie de l'information en rapport avec la physique statistique.

Nous étudions également à partir des outils de la physique statistique les propriétés hors équilibre tels que les régimes transitoires: phénomènes de croissance ou de corrosion de couches électrochimiques. La morphologie des interfaces que nous obtenons est très variée. Nous étudions alors la corrélation entre l'évolution des couches et leur morphologie.

De manière plus fondamentale, nous explorons certains aspects de la physique tels que la mécanique quantique ou la relativité sous un éclairage original qui allie à la fois la thermodynamique et la géométrie.

3. Thématiques de recherche

Physique statistique et caractérisation de milieux désordonnés.

- Adsorption et transition de phase dans les milieux poreux.
- Phénomène d'intercalation dans un réseau hôte amorphe.

Description des systèmes ioniques par une théorie des champs.

- systèmes ioniques aux interfaces,
- systèmes ioniques asymétriques, effets de valence et de taille.
- Application de ces études à l'étude des liquides ioniques.

Développement d'approches mésoscopiques par des modèles d'automates cellulaires.

- Etude des processus de corrosion : dynamique de croissance de films d'oxydes, temps d'incubation, élaboration de nanoobjets (déviations par rapport à la loi de Faraday)... .
- Etude des mécanismes intervenant dans la libération spontanée de petites particules radioactives pour le réacteur nucléaire de Tchernobyl.

Etudes de nouveaux milieux réactionnels.

- Synthèses de nouveaux solvants tels que les liquides ioniques

- Etudes des propriétés physicochimiques des liquides ioniques et leurs mélanges avec d'autres solvants.
- Applications de ces milieux aux méthodes de séparation.

Les phénomènes d'agrégation dans des solvants autres que l'eau

- agrégation des tensioactifs dans divers milieux (mélanges hydro-organiques, liquides ioniques,...)
- interactions entre les tensioactifs et d'autres supports (argiles, polymères,...)

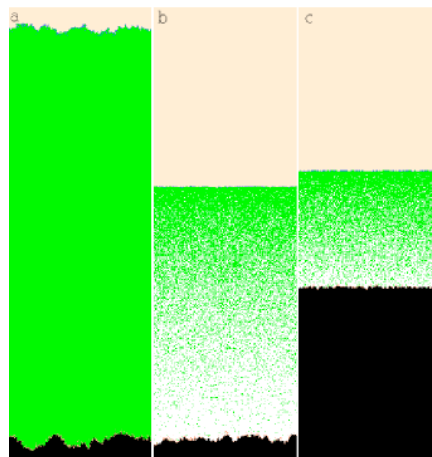
Etudes des micelles mixtes constituées d'un tensioactif perfluoré et d'un tensioactif hydrogéné

Réactivité de surface structurée et fonctionnalisée

- Elaboration de surfaces fonctionnalisées (silanisation) : étude de leurs propriétés physicochimiques par mouillabilité
- Relations entre la réactivité et la morphologie de l'interface solide – liquide.

4. Quelques résultats innovants

Les simulations numériques basées sur le modèle des automates cellulaires sont utilisées pour étudier les phénomènes de corrosion tels que la croissance de film d'oxyde, la déviation par rapport à la loi de Faraday, le temps d'incubation... . Les résultats obtenus nous ont permis de mettre en évidence certaines relations entre la rugosité et la production de particules. Ce qui offre la possibilité d'utiliser la dissolution électrochimique comme voie de fabrication de particules.



Simulations basées sur le modèle des automates cellulaires, montrant la croissance d'un film d'oxyde formé par deux fronts l'un de croissance et l'autre de corrosion pour différents modèles. a- modèle d'Eden, b- modèle avec la diffusion c- modèle avec la diffusion et l'effet de la rétroaction.

5. Actualités et production scientifique

5.1 Collaborations universitaires

PROGRAMMES DE COOPERATION EUROPEENS.

Action intégrée : Polonium 2004-2005, Institut de Physique Chimique de l'Académie des Sciences de Pologne, Varsovie, Pologne. « Elaboration et étude de capteurs redox constitués de liquide ionique dans une matrice sol-gel. »

Action intégrée : Polonium 2006-2007, Institut de Physique Chimique de l'Académie des Sciences de Pologne, Varsovie, Pologne. « Films de liquides ioniques déposés sur un support conducteur en tant qu'éléments de détecteurs ampérométriques. »

Action intégrée : Polonium 2005-2006, Institut de Physique Chimique de l'Académie des Sciences de Pologne, Varsovie, Pologne. « Simulation de processus de corrosion localisée à l'interface métal en présence de défauts. »

Contrat ECONET 2006 (Ministère des Affaires étrangères), Institut de Physique de la Matière Condensée (Lviv, Ukraine), Institut de Physique Chimique de l'Académie des Sciences de Pologne (Varsovie, Pologne), Institut pour les Problèmes de Sûreté des Centrales Nucleaires de l'Académie des Sciences de Ukraine (Tchernobyl, Ukraine). « Emission spontanée de poussières radioactives de tailles nanométriques à partir du réacteur de Tchernobyl. Aspects expérimentaux et théoriques. »

PROGRAMMES DE COOPERATION BILATERAUX DU CNRS.

CNRS - Académie de Hongrie (HAS) 2006-2007, Université de Veszprém, Hongrie. « Etude de solutions ioniques asymétriques aux interfaces chargées: simulations numériques et approche par la théorie des champs. »

CNRS – Académie des Sciences de Ukraine (NASU) 2006-2007, Institut de Physique de la Matière Condensée, Lviv, Ukraine. « Etude des propriétés des solutions ioniques en phase homogène et aux interfaces: Phénomènes d'agrégation et criticalité. »

PROFESSEUR INVITE.

Pr. Fabio Reis, Instituto de Física, Universidad Federal Fluminense, Niteroi, Brésil.

5.4 Publications avec comité de lecture

Simulations of Corrosion and Passivation Phenomena: Diffusion Feedback on the Corrosion Rate. *J. Phys. Chem. B*, 2004, **108**, 952-958. A. TALEB, A. CHAUSSE, M. DYMITROWSKA, J. STAFIEJ, J.P. BADIALI.

Simulations of diffusion limited corrosion at the metal|environment interface. *J. Electroanal. Chem.*, 2004, **563**, 239-247. J. SAUNIER, A. CHAUSSE, J. STAFIEJ, J.P. BADIALI.

A brief scientific biography of Myroslav Holovko. *J. Mol. Liq.*, 2004, **112**, 1-3. Y.V. KALYUZHNYI, G. STELL, J.P. BADIALI.

Correlation between the equilibrium and transport properties of intercalation systems. *Solid State Ionics*, 2004, **171**, 261-267. E.V. VAKARIN, J.P. BADIALI.

Surface rearrangement at complex adsorbate-substrate interfaces. *Surface Science*, 2004, **565**, 279-288. E.V. VAKARIN, J.P. BADIALI.

Simulations of corrosion processes with spontaneous separation of cathodic and anodic reaction zones. *Polish Journal of Chemistry*, 2004, **78(9)**, 1795-1810. C. VAUTRIN-UL, A. CHAUSSE, J. STAFIEJ, J.P. BADIALI.

Numerical simulations of corrosion processes. Properties of the corrosion front and formation of islands. *Condensed Matter Physics*, 2004, **40**, 813-828. C. VAUTRIN-UL, A. CHAUSSE, J. STAFIEJ, J.P. BADIALI.

Specific ionic interactions within a simple extension of the Gouy-Chapman theory including hard sphere effects. *J. Electroanal. Chem.*, 2004, **572**, 51-59. D. DI CAPRIO, Z. BORKOWSKA, J. STAFIEJ.

Voltammetric analysis of the catalytic reactivity of electrogenerated Co-I-salen with organohalogenated derivatives in an ionic liquid at room temperature. *J. Mol. Catalysis A, Chem.*, 2004, **214**, 91-94. L. GAILLON, F. BEDIQUI

Behaviour of a binary solvent mixture constituted by an amphiphilic ionic liquid, 1-decyl-3-methylimidazolium bromide and water Potentiometric and conductimetric studies. *Talanta*, 2004, **63**, 979-986. J. SIRIEIX-PLENET, L. GAILLON, P. LETELLIER

Investigation of ion-selective electrodes with neutral ionophores and ionic sites by EIS. I. Theory. *J. Electroanal. Chem.*, 2004, **570**, 275-289. C. GABRIELLI, P. HEMERY, P. LETELLIER, M. MASURE, H. PERROT, M.I. RAHMI, M. TURMINE

Investigation of ion-selective electrodes with neutral ionophores and ionic sites by EIS. II. Application to K⁺ detection. *J. Electroanal. Chem.*, 2004, **570**, 291-304. C. GABRIELLI, P. HEMERY, P. LETELLIER, M. MASURE, H. PERROT, M.I. RAHMI, M. TURMINE

Thermodynamic study of the protonation of dimethyldodecylamine-N-oxide micelles in aqueous solution at 298 K. Establishment of a theoretical relationship linking critical micelle concentrations and pH. *Langmuir*, 2004, **20**, 8490-8495. V. LAIR, S. BOUGUERRA, M. TURMINE, P. LETELLIER

Critical aggregation concentration in mixed solutions of anionic polyelectrolytes and cationic surfactants. *Langmuir*, 2004, **20**, 8496-8503. N. JAIN, S. TRABELSI, S. GUILLOT, D. MCLOUGHLIN, D. LANGEVIN, P. LETELLIER, M. TURMINE

Can we envisage thermodynamics based on nonextensive equations of state? Analysis and suggestions. *J. Phys. Chem. B*, 2004, **108**, 18980-18987. M. TURMINE, A. MAYAFFRE, P. LETELLIER

Volumetric study of binary solvent mixtures constituted by amphiphilic ionic liquids at room temperature (1-alkyl-3-methylimidazolium bromide) and water. *J. Sol. Chem.*, 2004, **33**, 1333. L. GAILLON, J. SIRIEIX-PLENET, P. LETELLIER

Field theoretical approach of ionic systems. In *"Ionic Soft Matter: Modern Trends in Theory and Applications"*, Kluwer Academic Publishers, 2005, **206**, 1-17. D. DI CAPRIO, J. STAFIEJ, J.P. BADIALI

Anomalous temperature dependence of differential capacity at an uncharged interface with Debye - Huckel electrolyte. Field theoretical approach. *J. Electroanal. Chem.*, 2005, **582**, 41-49. D. DI CAPRIO, J. STAFIEJ, Z. BORKOWSKA

Contact conditions for the charge in the theory of the electrical double layer. *J. Chem. Phys.*, 2005, **123**, 234705/1 – 234705/5. M. HOLOVKO, J.P. BADIALI, D. DI CAPRIO

Role of structural fluctuations in the insertion into complex host matrices. *Electrochim. Acta*, 2005, **50**, 1719-1724. E.V. VAKARIN, J.P. BADIALI.

Diffusion, interactions and universal behavior in a corrosion growth. *J. Electroanal. Chem.* 2005, **582**, 267-273. J. SAUNIER, M.DYMISTROWSKA, A. CHAUSSE, J. STAFIEJ, J.P. BADIALI

The concept of entropy. Relation between action and entropy. *Condensed Matter Physics*, 2005, **44**, 655-664. J.P. BADIALI

The contact theorem and sum rules in the theory of electrical double layer. *Condensed Matter Physics*, 2005, **42**, 281-286. M.F. HOLOVKO, J.P. BADIALI

Entropy, time-irreversibility and the Schroedinger equation in a primarily discrete spacetime. *J. Physics A: Mathematical and General*, 2005, **38(13)**, 2835-2847. J.P. BADIALI

Electroactive ceramic carbon electrode modified with ionic liquid. *Electrochem. Comm.*, 2005, **7**, 299-304. E. ROZNIECKA, G. SHUL, J. SIRIEIX-PLENET, L. GAILLON, M. OPALLO

Ion transfer processes at ionic liquid based redox active drop deposited on an electrode surface. *Chem. Comm.*, 2005, **23**, 2954-2956. J. NIEDZIOLKA, E. ROZNIECKA, J. STAFIEJ, J. SIRIEIX-PLENET, L. GAILLON, D. DI-CAPRIO, M. OPALLO

Detergent Binding as a Sensor of Hydrophobicity and Polar Interactions in the Binding Cavities of Proteins. *Langmuir*, 2005, **21**, 8865-8875. V. PEYRE, V. LAIR, V. ANDRE, G. LE MAIRE, U. KRAGH-HANSEN, M. LE MAIRE, J. V. MÖLLER

Ion transfer processes at the room temperature ionic liquid|aqueous solution interface supported by a hydrophobic carbon nanofibers – silica composite film. *J. Electroanal. Chem.*, 2006, **587**, 133-139. E. ROZNIECKA, J. NIEDZIOLKA, J. SIRIEIX-PLENET, L. GAILLON, M. A. MURPHY, F. MARKEN, M. OPALLO

Micelle formation in ethyl-ammonium nitrate (an ionic liquid). *Colloid Surf. A*, 2006, **275**, 50-54. S. BORDEL VELASCO, M. TURMINE, D. DI CAPRIO, P. LETELLIER

Kinetics and isotherms of adsorption of alkyldimethylamine oxide on a porous hydrophobic polymer: A thermodynamic approach to a Langmuir-like phenomenon. *Colloid Surf. A*, 2006, **281**, 261-270. V. PEYRE, A. LAKHAL, A. FRONTEAU, M. NZANG-EMANE, P. LETELLIER

Ion transfer at carbon paste electrode based on ionic liquid. *Electrochem. Comm.*, 2006, **8**, 1111-1114. G. SHUL, J. SIRIEIX-PLENET, L. GAILLON, M. OPALLO

A model for fast electrochemical electron transfer reactions. *Chem. Phys.*, 2006, **324**, 140-147. J. MOHR, W. SCHMICKLER, J.P. BADIALI

Negative linear compressibility in confined dilatating systems. *J. Chem. Phys.*, 2006, **124**, 144515/1-144515/6. E.V. VAKARIN, Y. DUDA, J.P. BADIALI.

On a Mechanism of Low-Pressure Insertion of Chain Molecules into Crystalline Matrices. *Journal of Physical Chemistry B*, 2006, **110(37)**, 18074-18077. E.V. VAKARIN, J.P. BADIALI.

Scaling Theory in a Model of Corrosion and Passivation. *Journal of Physical Chemistry B*, 2006, **110(35)**, 17554-17562. F.D.A.A. REIS, J. STAFIEJ, J.P. BADIALI

Maximum entropy approach to power-law distributions in coupled dynamic-stochastic systems. *Phys. Rev. E*, 2006, **74**, 036120/1-036120/5. E.V. VAKARIN, J.P. BADIALI.

Evidence of a phase transition in water-1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate (bmimBF₄) and water-1-butyl-2,3-dimethylimidazolium tetrafluoroborate (bdmimBF₄) mixtures at 298 K: determination of the surface thermal coefficient, $b_{T,P}$. *J. Phys. Chem. B*, 2006, **110**, 14212-14214. I. BOU MALHAM, P. LETELLIER, M. TURMINE

Modification of the wettability of a polymeric substrate by pH effect. Determination of the surface acid dissociation constant by contact angle measurements. *Langmuir*, 2006, **22**, 8424-8430. C. BADRE, A. MAYAFFRE, P. LETELLIER, M. TURMINE

6. Equipements

- Système de mesures d'angle de contact DSA10, Krüss
- Tensiomètre K11, Krüss
- Lyophilisateur, Cryo-Rivoire
- Spectrophotomètre UV-Visible Cary 50, Varian
- Densimètre DMA5000 Anton-Paar
- Zetasizer, Malvern
- Stop-flow (pour études de cinétique rapide), Applied Photophysics
- Potentiostat Voltalab – Radiometer Analytical

7. Anciens doctorants

Ibrahim BOU MALHAM, octobre 2006

Propriétés physicochimiques de quelques liquides ioniques à base d'imidazoliums et de leurs mélanges avec l'eau en vue de leur utilisation comme nouveaux milieux réactionnels

Situation actuelle: Post-doc à l'université Paris XI