



# Impact de l'hydratation/déshydratation sur la spéciation de surface d'espèces adsorbées

Romain Botella

## ► To cite this version:

Romain Botella. Impact de l'hydratation/déshydratation sur la spéciation de surface d'espèces adsorbées. Chimie analytique. Université Paris sciences et lettres, 2020. Français. NNT : 2020UPSLC017 . tel-03457427

**HAL Id: tel-03457427**

**<https://pastel.hal.science/tel-03457427>**

Submitted on 30 Nov 2021

**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.



**THÈSE DE DOCTORAT**  
**DE L'UNIVERSITÉ PSL**

Préparée à l'École Nationale Supérieure de Chimie de Paris

**Impact de l'hydratation/déshydratation sur la spéciation  
de surface d'espèces adsorbées**

Soutenue par

**Romain BOTELLA**

Le 30 Novembre 2020

Ecole doctorale n° 388

**Chimie physique et chimie  
analytique de Paris Centre**

Spécialité

**Chimie Physique**

Composition du jury :

|                                                                                  |                           |
|----------------------------------------------------------------------------------|---------------------------|
| Xavier, CARRIER<br>Professeur, Sorbonne Université                               | <i>Président</i>          |
| Cédric, CARTERET<br>Professeur, Université de Lorraine                           | <i>Rapporteur</i>         |
| Bénédicte, PRELOT<br>DR, ICGM, Université de Montpellier                         | <i>Rapporteur</i>         |
| Mickaël, RIVALLAN<br>IR, Institut Français des Pétroles<br>et Energies Nouvelles | <i>Examineur</i>          |
| Dominique, COSTA<br>DR, IRCP, Chimie ParisTech                                   | <i>Co-encadrante</i>      |
| Grégory, LEFEVRE<br>DR, IRCP, Chimie ParisTech                                   | <i>Directeur de thèse</i> |



## Remerciements

Cette thèse a été une source d'apprentissage immense pour moi et il est normal que je remercie toutes les personnes m'ayant apporté au cours de ces trois ans.

D'abord mon directeur de thèse, Grégory Lefèvre, qui m'a soutenu au cours de ces trois ans. Il a su me laisser l'autonomie dont j'ai besoin pour mener mes recherches, tout en me faisant bénéficier de ses conseils lorsque j'en avais besoin. Je retiendrai notamment tout ses conseils sur l'efficacité qui me seront utiles pour le reste de ma carrière.

Je remercie Dominique Costa, qui m'a formé à la modélisation moléculaire et notamment aux approches DFT. Je la remercie pour sa patience et sa présence malgré la discontinuité de mon investissement, due au couplage difficile des approches expérimentales et simulatoires. Cette expérience m'a beaucoup apporté et je lui en suis reconnaissant. Merci également à Fatah Chiteh, qui est arrivé plus tard dans l'encadrement de mes travaux mais a su être de bon conseil.

Satoru Nakashima a été mon encadrant au cours d'un court séjour au Japon dans le cadre de ma thèse, mais l'impact de ces deux mois sur ma thèse ne peut certainement pas être ignoré. Je le remercie de son apport scientifique considérable, pour son accueil au sein de son équipe.

Mes frères et sœurs d'armes viennent ensuite. En regardant le chemin parcouru, j'ai du mal à imaginer que j'aurais pu arriver au bout sans le soutien et les conseils de ceux qui ont vécu la thèse avec moi. Je remercie Marc, Caroline, Teddy, Zimin, Benjamin, Min Hui (l'ordre n'a pas vraiment d'importance). Leur bonne humeur, leur soutien et les bons moments passés ont forgé des liens forts qui, je l'espère, seront durables. Je remercie également Rana Choumane, post-doc dont la sympathie et la bienveillance m'ont accompagné au cours de la rédaction et jusqu'à la soutenance.

Les membres de l'équipe MIM2 (anciennement RM2D), ont également été d'une grande aide au cours de cette aventure. Je souhaite remercier Philippe Barboux, Domitille Giaume, Gérard Côte, Jean-Claude Badot et Michel Minier pour leur soutien, leurs questionnements vis-à-vis de mes travaux au cours de nos discussions et leur bienveillance à mon égard. Un remerciement spécial va à Ikrame Benkaddour, gestionnaire de l'équipe MIM2, qui a su me guider au travers des démarches administratives avec gentillesse et patience.

Vient ensuite le tour des stagiaires. D'abord les miens : Chuyang, Marina et Mélissa (là encore, l'ordre n'a aucune importance). Ces étudiants m'ont permis de découvrir l'enseignement. Je les remercie pour leur motivation et leur sérieux qui m'ont permis d'obtenir les données nécessaires pour écrire ma thèse, que ce soit dans la rédaction d'une partie entière d'un chapitre, ou bien dans la vérification des dernières hypothèses nécessaires pour tirer les conclusions en fin de rédaction.

Les autres stagiaires viennent ensuite. Je les ai croisés, j'ai discuté avec eux et je leur ai expliqué certains points, ils ont participé à la vie de l'équipe et ont amené de la bonne humeur qui a adouci les moments difficiles de cette thèse. Merci à Jiawen, Sarah, Lucia, Gisèle, Lucia, Mattheus, Ine, Marjorie, Yan Lin, Leith, Bohrane et Eugénie.

Enfin, les personnels de l'IRCP avec qui j'ai eu le plus de contacts, et qui m'ont témoigné de la sympathie, méritent que je leur témoigne ma reconnaissance. Valérie Albin, pour ses conseils avisés en matière d'hygiène et sécurité. Armelle Ringuédé, directrice adjointe de l'école doctorale 398, pour sa gentillesse à mon égard et ses tentatives de calmer mon stress vis-à-vis des dates butoirs. Didier Lelong, au magasin, pour sa flexibilité pour m'approvisionner en diazote gazeux, même quand ce n'était pas le bon jour dans le planning. Sebastiana, qui m'a quelque fois fourni des produits, me permettant ainsi de sauver mes expériences. Et Ali, pour sa bonne humeur et son aide au magasin. Egalement, je remercie Gérard pour sa bienveillance et sa conversation qui a permis plusieurs fois de s'éloigner des tracas de mes recherches.



Bien qu'ayant passé énormément de temps au laboratoire, le retour à la maison et les weekends auraient été bien difficiles sans ma copine, Céline Marin, qui m'a soutenu et réconforté au cours des ces trois longues années. Pour cela, et pour bien d'autres choses, elle mérite toute ma reconnaissance et tout mon amour. Mes parents et ma petite sœur m'ont également soutenu du début à la fin et je les remercie d'avoir été présents pour moi, et de m'avoir laissé leur parler de science pendant trois ans.

Un grand merci à tous.

# Sommaire

## **Introduction Générale (p. 7)**

## **Chapitre I : Notions et vocabulaire important (p. 13)**

I. La surface des (hydr)oxydes métalliques (p. 15)

II. Adsorption à l'interface (hydr)oxyde métallique/solution aqueuse (p. 18)

III. L'interface solide/solution aqueuse: organisation des ions en couches électriques (p. 22)

IV. La spectroscopie infrarouge : généralités (p. 23)

V. Systèmes étudiés et état de l'art (p. 27)

## **Matériels et méthodes expérimentales (p. 51)**

## **Chapitre II : Description des aspects chimiques du séchage (p. 63)**

I. Introduction et description globale du séchage (p. 65)

II. Etude approfondie du séchage (p. 67)

III. Conclusion (p.86)

## **Chapitre III : Adsorption des ions sulfates à la surface de la goethite : étude *in situ* de l'interface solide/solution (p. 91)**

I. Introduction (p. 93)

II. Partie expérimentale (p. 93)

III. Résultats et discussion (p.93)

IV. Conclusion (p.103)

## **Chapitre IV : Séchage d'une solution de sulfate de sodium en contact avec un film de goethite : étude de l'influence du séchage et de l'effet du pH de la solution initiale (p. 107)**

I. Introduction (p. 109)

II. Partie expérimentale (p. 110)

III. Résultats et discussion (p. 110)

IV. Conclusion (p. 129)

## **Chapitre V.: Etude de l'adsorption de molybdates à la surface de la lépidocrocite par spectroscopie ATR-IR (p. 133)**

I. Introduction générale (p.135)

II. Partie expérimentale (p.135)

III. Résultats et discussion (p.136)

IV. Conclusion (p. 152)

**Chapitre VI: Séchage d'une solution de molybdates à l'interface avec la lépidocrocite : étude de l'effet de la concentration en adsorbat et de l'influence du rinçage (p. 155)**

I. Introduction (p. 157)

II. Partie expérimentale (p. 157)

III. Résultats et discussion (p. 158)

IV. Conclusion (p. 175)

**Chapitre VII: Influence of hydration/dehydration on adsorbed molecules: Case of phthalate on goethite (p. 179)**

I. Introduction (p. 181)

II. Materials and method (p. 182)

III. Results (p. 184)

IV. Discussion (p. 187)

IV. Conclusion (p. 193)

**Chapitre VIII: Spectroscopie ATR-IR polarisée: étude de l'orientation des substrats et adsorbats (p. 195)**

I. Introduction (p. 197)

II. Partie expérimentale et simulation DFT (p. 197)

III. Résultats et discussion (p. 198)

IV. Conclusion (p. 224)

**Conclusion générale et perspectives (p. 227)**

# **Introduction générale**



Un chimiste du solide dirait que les surfaces existent grâce à l'état solide, un chimiste des surfaces dirait que les surfaces permettent de dire que l'état solide existe. Quoiqu'il en soit, les deux sont indubitablement liés. L'état solide est caractérisé par une certaine cohésion de ses constituants entre eux (qui lui permet d'avoir une forme propre) et un certain ordre (structure cristallographique). Il en existe de différents types, présentant différentes propriétés selon leur composition, qu'elle soit organique, inorganique ou hybride. Parmi ces différents types de solide, les oxydes et plus particulièrement les oxydes métalliques vont être le sujet central de ce manuscrit [i.1]. Les oxydes métalliques sont constitués d'ions superoxydes  $O_2^{2-}$  coordonnés à des ions métalliques présentant un degré d'oxydation plus ou moins important. La stœchiométrie de l'oxyde permet ainsi d'assurer l'électroneutralité de l'ensemble de l'édifice. Pour faire pénétrer des atomes ou des molécules dans la structure de ce solide et ainsi le modifier, il faut passer par les extrémités de ce solide c'est-à-dire ces surfaces.

Les surfaces sont les délimitations spatiales des états homogènes de la matière, mais ne peuvent en aucun cas être limitées à cela. Dans le cas du solide, si sa structure interne (cœur ou *bulk*) est ordonnée, dans laquelle les constituants sont bien rangés les uns par rapport aux autres (d'où le fait que des opérations de symétrie laissent le système inchangé), alors la formation d'une surface rompt cette symétrie. D'un point de vue chimique, les constituants interagissent entre eux par des interactions qui peuvent être de différentes natures et de différentes intensités selon le type de solide. Dans le cas d'un matériau amorphe, le solide présente aussi un ordre (difficile de parler de symétrie dans ce cas) à courte distance ce qui signifie que la formation d'une surface entraîne également une rupture de l'ordre à courte distance. La formation de la surface non seulement rompt cette symétrie mais rompt également ces liaisons faibles ou fortes entre les constituants du solide créant une insaturation en surface, parfois présentée en termes de liaisons « pendantes ». La surface seule n'existe que dans le vide. En général une surface solide marque la séparation et la zone de contact avec un autre état de la matière ce qui est appelé une interface. L'interface la plus courante est l'interface solide/gaz mais il en existe bien évidemment plusieurs autres parmi lesquelles l'interface solide/solution.

Cette insaturation de la surface permet d'avoir une certaine réactivité. C'est cette réactivité qui permet aux surfaces solides d'interagir avec d'autres objets (atomes, molécules) par le phénomène d'adsorption [i.2,i.3]. L'adsorption est une interaction plus ou moins forte de la surface avec un atome ou une molécule. L'adsorption peut être réalisée à différentes interfaces, notamment solide/solution [i.4]. Dans le cas d'une interface solide/solution, la présence du solvant en excès entraîne une modification de l'énergie de l'ensemble de la surface qui modifie grandement la réactivité de cette dernière. C'est particulièrement le cas sur les oxydes métalliques qui voient leur surface se modifier par rapport à l'état sec (interface solide/gaz).

Ainsi, l'espèce adsorbée (par exemple un ion moléculaire) présente des propriétés intrinsèques, définies par rapport à son état isolé dans le vide (ou en phase gazeuse). Cette entité passe dans la phase liquide (solvant) et devient donc un soluté, ce qui fait varier son énergie par solvation. L'effet de la solvation est plus ou moins important selon le couple solvant/soluté. Une fois en solution, l'ion moléculaire diffuse jusqu'à l'interface avec le solide et interagit avec la surface de ce dernier. En s'adsorbant, son énergie va diminuer car l'interaction stabilise l'ion (il est en quelque sorte partiellement solvato par la surface) [i.5]. Arrivé à ce point, l'ion est adsorbé à la surface et il ne reste plus qu'à récupérer le solide avec l'adsorbat. Pour cela, il faut éliminer le solvant qui n'est pas nécessairement désiré dans la forme finale du matériau. L'élimination du solvant peut se faire de plusieurs manières [i.6-i.8] et ces dernières présentent des caractéristiques intéressantes qui justifient leur emploi ou non selon le système, mais cette opération est généralement considérée comme consistant simplement à « éliminer le solvant ». Bien que l'intuition d'une modification de la surface au cours du séchage soit acquise, peu d'efforts ont été consacrés à l'étude approfondie de l'influence chimique de ce phénomène sur la surface et notamment les molécules adsorbées.

Si l'opération de séchage consiste simplement à enlever le solvant, l'ion devrait alors être présent à la surface dans le même état à l'interface solide/gaz comme à l'interface solide/solution, l'ion adsorbé devrait interagir avec la surface solide de la même manière que le solvant soit présent ou non (figure i.1, flèche solide). Or l'ion déposé à l'interface solide/solution est solvato. L'hypothèse selon laquelle l'élimination du solvant entraîne une perte de stabilité (car une paire d'ion dissociée dans une phase gaz ne peut exister qu'à des énergies plus importantes) pouvant en retour modifier l'adsorbat (soit dans son identité chimique ou bien dans sa manière d'interagir avec le substrat, figure i.1 flèches en

pointillés) est assez convaincante. Or très peu de travaux ont été réalisés pour tenter de répondre à la question de l'influence du séchage sur le devenir de l'adsorbat. L'élucidation de l'influence d'un tel phénomène pourrait donner des pistes pour le développement de nouvelles méthodes de synthèse de catalyseurs à l'aide de solutions aqueuses.

Ainsi, l'un des objectifs de ce travail est d'étudier de manière plus approfondie cette étape de séchage et de tenter d'établir le lien entre l'interface solide/gaz et l'interface solide/solution. Ce dernier va également entraîner un approfondissement des interfaces solide/solution constituant les étapes de pré-séchage (l'adsorption, car l'état stationnaire de ce phénomène constitue l'état initial du séchage). Un autre objectif est de développer une méthodologie permettant d'étudier l'orientation des adsorbats en utilisant un rayonnement linéairement polarisé en spectroscopie infrarouge (IR).

Pour étudier ce phénomène en s'affranchissant au maximum des obstacles dus à la relative instabilité chimique du substrat, les hydroxydes de fer goethite et lépidocrocite vont être principalement utilisés. Ces substrats sont connus pour être peu solubles à haut et bas pH ce qui permet de mettre en évidence d'autres phénomènes au cours du séchage. De plus, ces matériaux sont généralement utilisés pour mettre en place des modèles d'adsorption [i.9-i.11] ce qui est intéressant pour pouvoir étudier le phénomène de séchage d'un point de vue fondamental.

Avant de se lancer dans l'analyse des résultats expérimentaux et de mettre en évidence des mécanismes de réarrangement des molécules déposées, il convient de définir le vocabulaire, de présenter les notions de base qui vont être utilisées tout au long du manuscrit ainsi que la technique expérimentale qui a permis de collecter l'ensemble des résultats expérimentaux présentés dans les chapitres suivants. C'est pourquoi une partie consacrée à la description de la surface des oxydes métalliques va être présentée, suivie d'une présentation des interfaces solutions aqueuses/oxydes métalliques. Après la présentation globale du système étudié, l'outil qui va permettre de l'étudier, la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (qui sera appelée spectroscopie IR pour plus de simplicité), va être détaillée jusqu'au calcul de spectres par simulation moléculaire dont les résultats seront décrits ailleurs dans le manuscrit. Les différents chapitres et l'intérêt des différents systèmes étudiés seront ensuite détaillés.

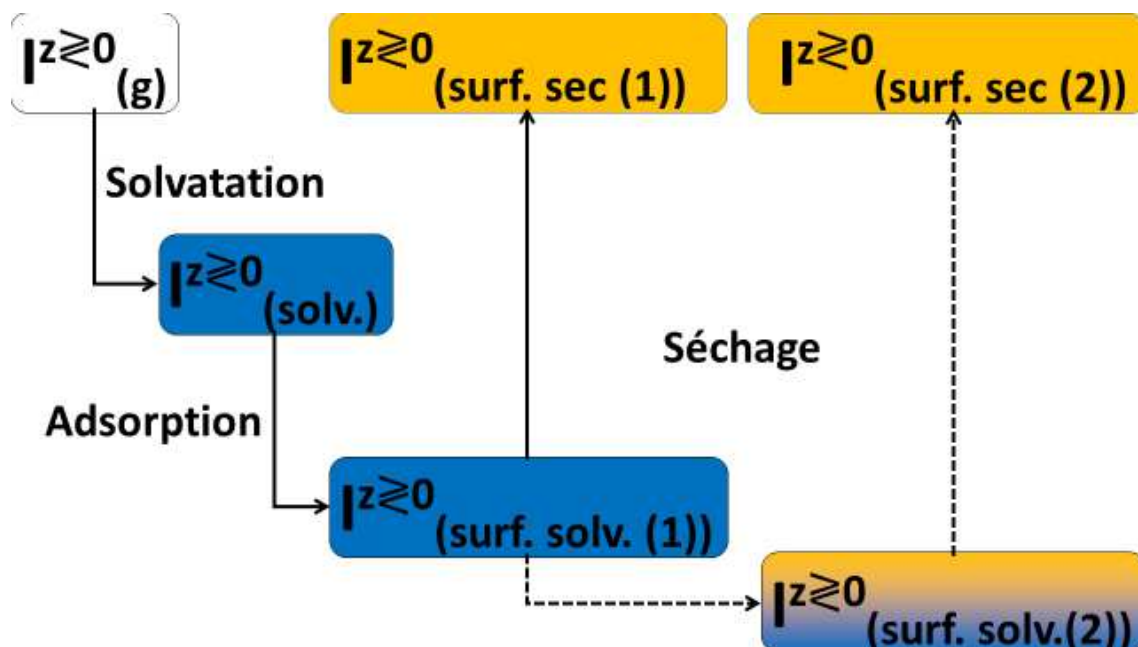


Figure i.1 : Schéma représentant les étapes générales de l'adsorption à l'interface solide/solution pour un ion I de charge z. Deux chemins sont proposés lors du séchage de l'interface : la flèche solide suggère que l'adsorbat reste sous forme (1) alors que les flèches en pointillés suggèrent un réarrangement à la surface au cours duquel l'ion I passe sous forme (2). g = gazeux, solv. = solvaté, surf. = surface. Les cadres bleus correspondent aux états solvatés et les cadres oranges aux états secs.

### Bibliographie:

- [i.1] Warlimont, H.; 2. Ceramics. *Springer's Handbook of Condensed Matter and Materials Data*, 1; Martienssen, W., Warlimont, H., Springer: Berlin, Heidelberg 2005 437-450
- [i.2] Hoffman, R. Setting Up A Surface Problem. *Solids and Surfaces: A Chemist's View of Bonding in Extended Structures*, VCH Publishers: New York 1988 22
- [i.3] Hoffman, R., Orbital Interaction on a Surface. *Solids and Surfaces: A Chemist's View of Bonding in Extended Structures* , VCH Publishers: New York 1988 68-70
- [i.4] Bourikas, K.; Kordulis, C.; Lycourghiotis, A. *Catal. Rev.* **2006**, 48, 363-444
- [i.5] Houston, P. 6. Reactions at Solid Surfaces. *Chemical Kinetics and Reaction Dynamics*, 1; Dover Publications, Inc.: New York, Mineola 2001 174-175
- [i.6] Penovic, T.; Sander, A.; Grozdanic, V. *Particul. Sci. Technol.* **2013**, 31, 458-465
- [i.7] Bajgai, R., T.; Raghavan, G., S., V.; Hashingaga, F.; Ngadi, M. O. *Dry. Technol.* **2006**, 24, 905-910
- [i.8] Abdelwahed, W.; Degobert, G.; Stainmesse, S.; Fessi, H. *Adv. Drug Deliver. Rev.* **2006**, 58, 1688-1713
- [i.9] Hiemstra, T.; Van Riemsdijk, W., H. *J. Colloid. Interface Sci.* **1996**, 179, 488-508
- [i.10] Hiemstra, T.; Venema, P.; Van Riemsdijk, W., H. *J. Colloid. Interface Sci.* **1996**, 184, 680-692
- [i.11] Hiemstra, T.; Van Riemsdijk, W., H.; Bolt, G., H. *J. Colloid Interf. Sci.* **1989**, 133, 91-104





# **Chapitre I : Notions et vocabulaire important**



## I. La surface des (hydr)oxydes métalliques.

### 1. Présentation générale

Les groupements insaturés à la surface d'un oxyde métallique sont de deux sortes : soit il s'agit de centres métalliques insaturés (appelés *Coordinatively Unsaturated Sites* ou CUS) ou bien ce sont des ions superoxydes  $O_2^-$  coordonnés [I.1, I.2]. Ces groupements ne sont visibles que suite à un clivage dans le vide car ils correspondent à la rupture des liaisons présentes au cœur du matériau, formant ainsi des insaturations et donc une certaine instabilité (réactivité) de la surface. Ces espèces sont instables et n'existent pas dans des conditions moins extrêmes (pression atmosphérique, température ambiante). Les CUS sont généralement occupés par des molécules d'eau ou des groupements OH [I.1,I.3] qui ne peuvent être éliminés que par un apport d'énergie visant à fragiliser puis à rompre la liaison. C'est ce qui explique que, dans le but d'avoir accès à ces sites et donc à leur réactivité, une procédure de chauffage soit nécessaire pour activer le solide [I.4, I.5, I.6].

A température ambiante toutefois, la surface des oxydes métalliques est principalement recouverte de groupements OH et de molécules d'eau chimisorbées [I.7,I.1]. Ces groupements se lient chimiquement avec les CUS et différentes configurations, avec différentes connectivités, sont possibles (figure I.1) :

- OH type I (une liaison avec un CUS)
- OH type II ou  $\mu$ -OH (deux liaisons avec la surface, avec des CUS différents)
- OH type III ou  $\mu_3$ -OH (trois liaisons avec la surface, avec des CUS différents)

Les populations respectives de ces groupements hydroxyles dépendent, en l'absence de reconstruction de surface, des faces cristallographiques exposées sur les cristaux [I.8,I.9]. Ces dernières sont désignées selon la nomenclature cristallographique par les indices de Miller (h,k,l) [I.10] qui correspondent au plan de clivage dans la maille du solide *bulk*. Ces faces cristallographiques peuvent provenir de la croissance plus rapide du cristal sur certaines faces, ce qui est lié à la morphologie des cristaux [I.11], ou du plan de clivage choisi [I.1]. Bien sûr, leurs différentes structures (coordination) ainsi que leurs différents environnements chimiques (liaisons hydrogène) vont modifier leurs réactivités respectives.

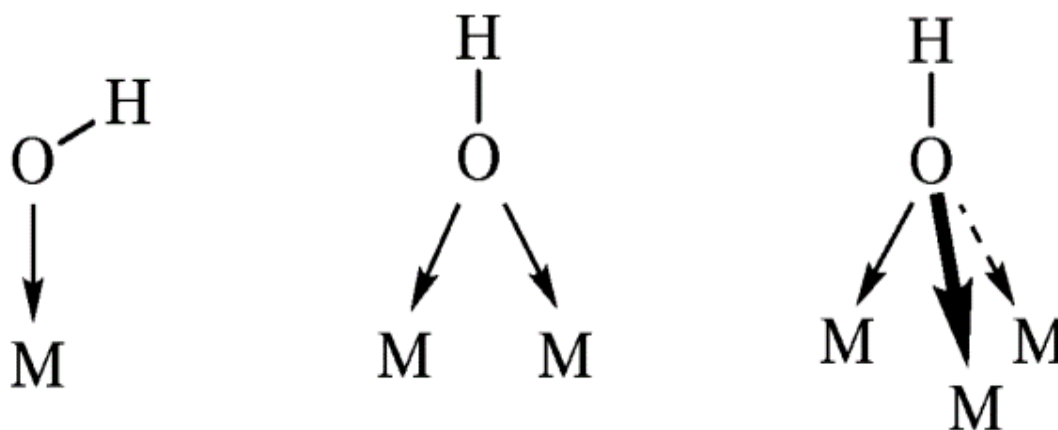


Figure I.1: Formule de Lewis des différents groupements hydroxyle présents à la surface d'un oxyde métallique. Les flèches représentent des liaisons datives. De gauche à droite : type I, type II et type III.  
Figure extraite et modifiée à partir de [I.5]

## 2. Réactivité des groupements OH à la surface des oxydes métalliques à l'interface solide/gaz

Cette réactivité a été mise en évidence de différentes manières parmi lesquelles la spectroscopie infrarouge [I.12]. Cette dernière sert à déterminer la réactivité des groupements de surface en mettant en contact la surface du solide avec des molécules sondes en phase gaz [I.5,I.13,I.14]. Une molécule sonde est une entité chimique dont les signaux spectroscopiques sont connus et qui présente une réactivité particulière. En mettant en contact la molécule sonde avec la surface solide, cette dernière est susceptible de réagir et son spectre IR va être modifié. L'observation du spectre après adsorption va permettre de déterminer de quelle manière la molécule a réagi et de cette façon quelles sont les réactivités en présence à la surface du solide. Il existe des molécules sondes « simples » comme l'eau ou la pyridine qui fournissent des informations générales, en conditions non-réactives.

Ainsi, les groupements OH de surface peuvent avoir une réactivité acido-basique au sens de Brönsted ainsi qu'une réactivité acido-basique au sens de Lewis [I.15]. Certaines molécules sondes permettent de voir uniquement la première (pipéridine, n-butylamine), d'autres le second type de réactivité (monoxyde de carbone, acétonitrile) et enfin d'autres permettent de faire les deux (pyridine). Néanmoins, la mise en contact de la surface avec un solvant ionisant tel que l'eau entraîne des changements importants au niveau de la réactivité de la surface, réduisant l'intérêt des informations obtenues sur les surfaces déshydratées.

Des réactions chimiques modèles [I.16] peuvent également être utilisées pour déterminer la réactivité des surfaces solides mais ces dernières ne nécessitent pas l'utilisation de spectroscopie IR pour donner des informations et les réactifs utilisés présentent des structures plus sophistiquées.

## 3. Réactivité des groupements OH à la surface des (hydr)oxydes métalliques à l'interface solide/solution aqueuse

Au niveau de l'interface que forme un oxyde métallique avec une solution aqueuse, de nombreux changements apparaissent. Contrairement à la phase gaz, dans laquelle les groupements sont soit protonés (acides) soit déprotonés (bases) mais restent électriquement neutres, des équilibres sont mis en place entre la solution et la surface qui permettent d'avoir à la fois l'acide et la base conjuguée d'un couple à la surface du solide. Cela est dû à la constante diélectrique de l'eau liquide ( $\approx 80$ ) qui en fait un solvant ionisant. Une conséquence de ces équilibres est que le pH impose la distribution des groupements chargés à la surface. Ainsi, la charge électrique de surface n'est pas nécessairement neutre, contrairement aux interfaces solide/gaz.

La surface constitue un polyacide de Brönsted. Plusieurs modèles ont été mis au point pour essayer de prendre en compte la diversité des réactivités de la surface dans le cas d'interfaces solide/solution aqueuse. Les deux principaux sont le modèle 1 site/2 pKs et le modèle *Multi Site Complexation* (MUSIC).

Dans le modèle 1 site/2 pKs, les groupements de surface sont du type MOH (M est le centre métallique) et sont des amphotères acido-basique, les couples acido-basiques sont [I.17,I.18] :



associées aux constantes  $K_{a1}$  et  $K_{a2}$  respectivement pour les équations (I.1) et (I.2). La densité de charge globale  $\sigma$  (C/m<sup>2</sup>) de la surface correspond dans le cas des oxydes métalliques à la somme des groupements protonés et déprotonés :

$$\sigma = F(\{\text{MOH}_2^+\} - \{\text{MO}^-\}) \quad (\text{I.3})$$

avec les accolades désignant les densités surfaciques des groupements et F la constante de Faraday. Les groupements de surface étant des acides faibles, le pH détermine la proportion d'acide et de base conjuguée selon les relations suivantes :

$$\text{pH} = \text{pK}_{a1} + \text{Log} \frac{\{\text{MOH}\}}{\{\text{MOH}_2^+\}} \quad (\text{I.4})$$

$$\text{pH} = \text{pK}_{a2} + \text{Log} \frac{\{\text{MO}^-\}}{\{\text{MOH}\}} \quad (\text{I.5})$$

En remplaçant  $\{\text{MOH}_2^+\}$  et  $\{\text{MO}^-\}$  par leurs expressions à partir des équations (I.4) et (I.5), la relation (I.6) est obtenue :

$$\sigma = F \cdot \{\text{MOH}\} \cdot [10^{\text{pK}_{a1} - \text{pH}} - 10^{\text{pH} - \text{pK}_{a2}}] \quad (\text{I.6})$$

Il est alors possible de déterminer le Point de Charge Nulle (PCN ou *PZC* en anglais pour *Point of Zero Charge*) qui correspond à la valeur du pH pour laquelle la charge de surface est nulle soit :

$$\text{PCN} = \frac{\text{pK}_{a1} + \text{pK}_{a2}}{2} \quad (\text{I.7})$$

dans le cas du modèle 1 site/2 pKs. Bien que très simpliste, ce modèle permet néanmoins d'expliquer des raisonnements sans entrer dans le détail de la diversité des groupements de surface.

Enfin, le modèle le plus abouti en terme de détermination de la réactivité de surface, le modèle MUSIC [I.19, I.20, I.21], est une combinaison de considérations cristallographiques et électrostatiques. C'est aussi une généralisation du modèle 1 site/2 pKs qui laisse la possibilité aux groupements de surface d'être basique ou acide. Comme mentionné plus haut (partie I.1.), les solides cristallins exposent des surfaces structurées selon certains plans du cristal. Ces derniers donnent donc différents groupements OH (type I, II ou III) avec des abondances dépendant de la face exposée et de la structure cristalline. Du point de vue de la réactivité, la règle de valence de Pauling [I.22, I.23] est également utilisée dans ce modèle pour décrire la partie électrostatique de l'adsorption (de protons par exemple). Cette dernière propose que la charge d'un cation dans un solide ionique est partagée sur l'ensemble de sa sphère de coordination. Ainsi, les groupements OH de surface présentent des charges (partielles) différentes selon le type auquel ils appartiennent. Pour un cas général, un cation C est caractérisé par sa valence  $v$  qui traduit le partage de sa charge formelle ( $z_C$ , degré d'oxydation) entre tous les membres de sa sphère de coordination (il y en a CN soit le nombre de coordination ou *Coordination Number*) et est définie par :

$$v = z_C / \text{CN} \quad (\text{I.8})$$

Ainsi, un anion A appartenant à la sphère de coordination aura une charge nette  $q$  égale à :

$$q = z_A + N \cdot v \quad (\text{I.9})$$

avec N, le nombre de cations C interagissant avec l'anion A. Ce modèle est utilisé pour l'ensemble des systèmes et constitue le modèle le plus proche des résultats expérimentaux. Une adaptation du modèle MUSIC a également été proposée en remplaçant la valence de Pauling qui est constante par la valence de liaison selon Brown [I.24, I.25] qui prend en considération la variation de la valence avec la longueur de liaison. Sur la base des définitions données plus haut, le modèle MUSIC pourrait être appliqué pour déterminer les affinités des groupements OH et des molécules sondes à l'interface solide/gaz, l'existence de la solution n'étant pas inhérente au modèle.

L'intérêt de ces modèles est de prédire le mécanisme de charge/décharge de la surface. L'application du modèle MUSIC est la plus proche de la réalité chimique mais présente nécessairement une complexité supplémentaire par rapport aux autres modèles, plus simples. C'est pourquoi, en gardant en tête que le modèle MUSIC est le plus à même de décrire une surface de manière réaliste, le modèle 2-pKs est utilisé pour expliquer et alléger les raisonnements proposés dans les différents chapitres.

D'autres modèles de protonation de la surface existent, qui se basent sur la solvation des groupements de surface et la cristallographie [I.26,I.27] ce qui prend en compte la modification de la réactivité de l'interface solide/solution par rapport à l'interface solide/gaz, le modèle MUSIC inclut cette partie de manière plus implicite, ainsi que la règle de valence de Pauling.

D'un point de vue expérimental, la charge de surface peut être mesurée par différents moyens comme les dosages potentiométriques [I.28] et la mesure du potentiel zéta [I.29].

## II. Adsorption à l'interface (hydr)oxyde métallique/solution aqueuse

### 1. Généralités sur l'adsorption

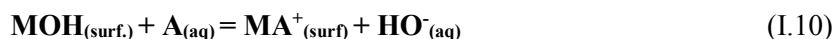
L'adsorption est la réaction par laquelle une entité chimique dans une phase (solution par exemple) entre en interaction à l'interface avec une autre phase (solide par exemple). L'espèce qui va à l'interface s'appelle l'**adsorbat** et la surface de la nouvelle phase constitue l'**adsorbant** (ou le **substrat**). Cette réaction est limitée par la saturation de la surface (comme les molécules d'eau à la surface des oxydes métalliques). Comme dans le cas d'interactions en phase homogène, les interactions sont classées selon leur énergie en deux grandes catégories [I.30] :

- La physisorption qui a lieu grâce aux liaisons faibles (énergie moyenne  $\approx 20$  kJ/mol)
- La chimisorption qui a lieu par le biais de la formation d'une liaison au moins partiellement covalente avec la surface de l'adsorbant (énergie moyenne  $\approx 400$  kJ/mol).

Il est courant de considérer que la chimisorption fait suite à une physisorption et il est possible d'avoir une chimisorption activée ou non selon que l'adsorbat doit subir des modifications importantes ou non au cours de son approche de la surface [I.30]. Les deux catégories sont assez arbitraires et la frontière au niveau énergétique est floue (qu'est-ce qui correspond à une énergie moyenne entre 20 et 400 kJ/mol ? Des physisorptions fortes et des chimisorptions faibles). Le phénomène d'adsorption est une réaction chimique qui entraîne bien sûr un changement de la densité électronique au sein de l'adsorbat et c'est aussi le cas au niveau de l'adsorbant. Ces modifications de la densité électronique au niveau de l'adsorbat comme du substrat peuvent entraîner des déformations géométriques de ces deux éléments [I.31].

### 2. Substitution de ligands, types de complexes et modes d'adsorption

Dans le cas d'une interface solide/solution, l'ensemble des sites CUS sont occupés par des groupements OH mais cette fois la température ne peut pas être élevée jusqu'à pouvoir libérer des sites d'adsorption. La réactivité dans ce genre de système est plutôt comparable à la chimie des complexes homogènes et l'adsorption correspond plus à la substitution de ligands plutôt qu'à la simple occupation d'un site d'adsorption. Ainsi, une équation bilan typique pour la réaction d'adsorption d'une molécule A sur la surface d'oxyde métallique par substitution d'un groupement OH de surface est la suivante :



La libération d'un ion hydroxyde n'est possible que parce que le solvant (l'eau en l'occurrence) peut stabiliser la charge et cela montre la différence de réactivité entre interface solide/gaz et interface solide/solution. Le complexe  $\text{MA}^+$  à la surface est appelé **complexe de sphère interne** car la molécule A entre dans la sphère de coordination du centre métallique. La formation d'une liaison de coordination (iono-covalente) avec la surface justifie que la formation d'un complexe de sphère interne soit considéré comme une chimisorption. Cette réaction est également appelée adsorption spécifique.

Les complexes de sphère interne ne sont pas les seuls complexes de surface qui existent à l'interface solide/solution aqueuse. Il a été vu dans la sous-partie précédente que les complexes de sphère

externe peuvent se placer proche de la surface, au voisinage des groupements de charge opposée dans le but de compenser la charge. L'interaction mise en jeu est donc purement électrostatique et de faible énergie par rapport à une liaison chimique, ce qui la fait entrer dans la catégorie des physisorptions. Puisque les liaisons électrostatiques ne sont pas directionnelles et concernent des charges électriques quelles que soient leurs natures, ce type d'adsorption est dit « non spécifique » [I.18,I.32]. Les complexes résultant sont appelés **complexes de sphère externe** car ils interagissent avec le centre métallique (relié au groupement OH ionisé) sans pénétrer dans sa sphère de coordination. Ces complexes peuvent également être appelés paire d'ions [I.33] de surface (ou encores ou association de contre-ions) et peuvent se trouver plus ou moins éloignés de la surface (complexes de sphère externe étendus [I.34]).

Du point de vue de la liberté de mouvement, une molécule en solution présente une liberté de mouvement importante (translation, rotation et vibration). Bien que dans une solution, aqueuse qui plus est, le solvant interagisse fortement avec la molécule et peut gêner la rotation, cette dernière existe malgré tout [I.35]. En revanche, dans le cas d'une interaction forte et directionnelle avec la surface (chimisorption, formation d'un complexe de sphère interne), il est évident que la liberté de mouvement (translation et rotation) est fortement gênée par l'existence de la liaison de coordination avec la surface. Après description de ces deux extrêmes il est intéressant de s'interroger sur la liberté de mouvement du complexe de sphère externe, interagissant avec la surface plus fortement qu'un ion au cœur de la solution mais moins solidement attaché que pour un complexe de sphère interne. La liaison purement électrostatique est non directionnelle, ce qui veut dire que le complexe de sphère externe peut conserver son état d'interaction avec la surface quelle que soit l'orientation de la molécule par rapport au groupement de surface. Ce point va dans le sens d'une certaine liberté de rotation du complexe de sphère externe par rapport au complexe de sphère interne. En revanche, la liberté de translation est limitée puisque l'énergie de l'interaction de Coulomb dépend de la distance et par conséquent un complexe de sphère externe s'éloignant de la surface stabilisera moins bien la charge de surface, et sera susceptible d'être remplacé par un autre ion de même nature ou non (adsorption aspécifique). La non spécificité de l'adsorption par complexe de sphère externe est un facteur de compétition important entre les ions de la solution, tout ce qui importe étant la charge, la taille de l'ion et la surface du substrat [I.26,I.27].

Par rapport à un ion libre en solution loin de la surface, le complexe de sphère externe peut aussi effectuer des mouvements de rotation (il peut relaxer) alors que le complexe de sphère interne ne peut que vibrer. Une certaine liberté de rotation peut être envisagée autour de la liaison avec la surface mais cette dernière dépend du caractère  $\pi$  de la liaison, ce qui est influencé par le centre métallique. Le caractère rétro-donneur  $\pi$  d'un centre métallique peut être sondé par l'adsorption de monoxyde de carbone à la surface mais aucune des sources consultées ne s'est concentrée sur la liberté de rotation de certains complexes de sphère interne sur des surfaces solides. Ces degrés de liberté différents peuvent justifier d'une certaine rigidité des structures à la surface pour les complexes de sphère interne et donc une faible dispersion de l'énergie autour de sa valeur moyenne « idéale ».

En conservant l'analogie entre complexation homogène et hétérogène, un adsorbat (ligand) peut être un ion seul, bien que les sels d'ions monatomiques soient généralement considérés comme inertes vis-à-vis de la surface (NaCl, KCl, NaNO<sub>3</sub>...). Il peut également s'agir d'une molécule (chargée ou non). Dans ce cas précis, la molécule peut avoir différents groupements pouvant interagir avec les centres métalliques à la surface. Dans le cadre de la complexation homogène, ces ligands seraient appelés polydentates. Pour l'adsorption, cette caractéristique ouvre la voie à différents modes d'adsorption. Les oxoanions (perchlorates, phosphates, sulfates...) sont souvent utilisés comme adsorbats simples du fait de leur forte symétrie et de leur structure simple. Un oxoanion comprend un ion central entouré par plusieurs (le plus souvent quatre) atomes d'oxygène qui forment les sommets d'un tétraèdre. Ce sont des adsorbats polydentates car chacun des oxygènes de l'anion moléculaire peut faire une liaison avec le centre métallique, c'est d'ailleurs grâce à cela qu'il est possible de synthétiser des oxydes métalliques par voie de chimie douce (polycondensation). De cette façon, plusieurs modes d'adsorption peuvent être retrouvés à la surface des oxydes métalliques à l'interface solide/solution (figure I.2) :



- **Monodentate Mononucléaire (MM)** : un sommet du tétraèdre est en contact avec la surface ce qui correspond à un oxygène coordonné à un centre métallique. C'est le complexe de surface le plus commun retrouvé dans la littérature. D'un point de vue géométrique, le polygone représentatif de l'adsorbat (tétraèdre par exemple dans le cas d'un oxoanion) partage un sommet avec la surface.
- **Monodentate Binucléaire (MB) ou monodentate pontant** : la structure géométrique est similaire au complexe MM mais l'atome d'oxygène pointe entre deux centres métalliques [I.36,I.37]. Ces derniers apparaissent peu stables dans le sens où l'alignement de l'oxygène avec le centre métallique est imparfait ce qui ne permet pas d'avoir une interaction (sigma donation) favorable. Ils sont rarement mentionnés dans la littérature.
- **Bidentate Mononucléaire (BM) ou chélate** : le tétraèdre est en contact avec la surface par le biais d'une arête, soit deux oxygènes coordonnés au même centre métallique. Cette espèce est courante notamment pour les acides carboxyliques [I.38]. Dans le cas d'une approche géométrique de ce mode d'adsorption, le complexe partage une arête avec la surface.
- **Bidentate Binucléaire (BB) ou bidentate pontant** : la structure du tétraèdre est similaire au cas des complexes BM mais cette fois l'arête relie deux centres métalliques. En terme de gêne stérique, il semble que le complexe BM soit moins favorisé que le complexe BB, mais la géométrie de la surface (distance entre deux sites d'adsorption voisins) peut être une limitation pour la formation du complexe BB.

La littérature décrit volontiers ces différents complexes dans différentes situations et extrait des conditions favorables aux uns ou aux autres mais reste discrète sur les réarrangements possibles en surface.

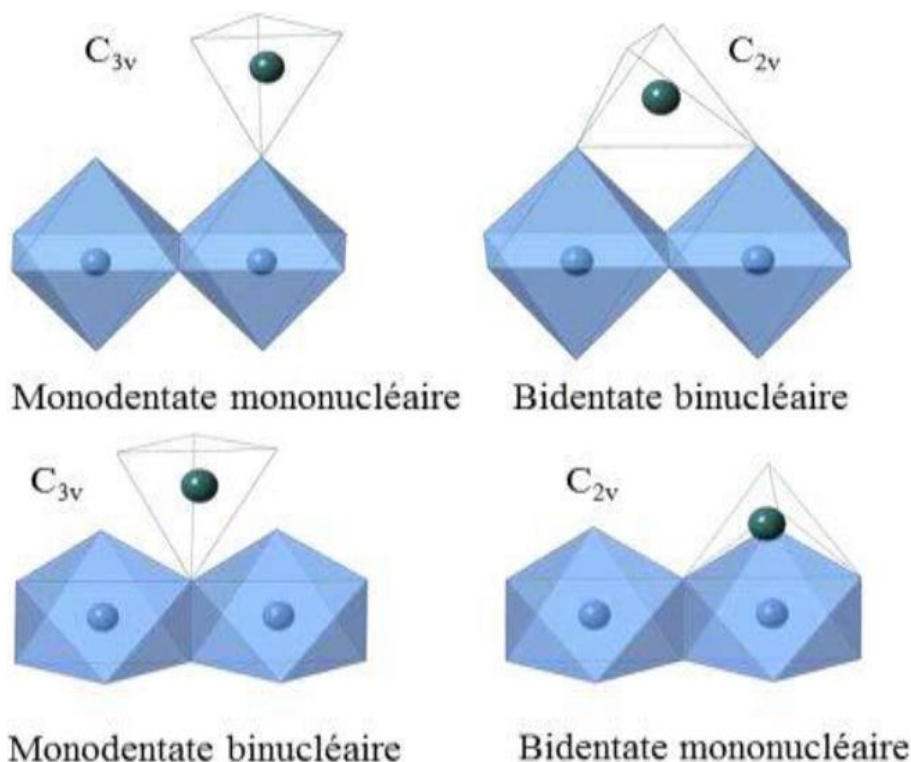


Figure I.2: Représentation des différents modes d'adsorption attendus pour des complexes de sphère interne à partir d'adsorbats de géométrie tétraédrique (oxoanions). Les sphères représentent les atomes centraux et les sommets des polygones sont des atomes d'oxygènes. Cette image montre le principe de partage de sommet et d'arête avec la surface du substrat. Figure extraite de [I.37].

### 3. Thermodynamique de l'adsorption à l'interface (hydr)oxyde métallique/solution aqueuse

Les enthalpies libres d'adsorption des complexes de sphère interne et de sphère externe, et donc les constantes d'affinité de ces espèces pour la surface, sont calculées à partir de modèles parmi lesquels le modèle CD-MUSIC est très utilisé [I.40-I.44]. Ce dernier correspond au modèle de base MUSIC mentionné plus haut (I.3) adapté à l'adsorption de molécules (oxoanions) à la surface d'oxydes métalliques.

Ce modèle introduit un paramètre ajustable  $f$  appelé la fraction de distribution de charge, pouvant être calculée à partir de l'édifice atomique de surface obtenu après la substitution de groupements à la surface de l'oxyde métallique. Lorsqu'une molécule s'adsorbe à une surface, il se coordine à un centre métallique (réaction acido-basique de Lewis). La liaison dative qui est formée correspond à un don (sigma donation) de densité électronique au centre métallique. Il y a donc partage de la densité électronique de l'adsorbat vers la surface ce qui implique que l'entité prise en compte pour le calcul de valence n'est plus simplement un groupement OH mais l'édifice (adsorbat+site d'adsorption) qui doit être pris en compte. Il semble toutefois que le calcul de la fraction de distribution de charge sur la seule base de la règle de valence de Pauling soit en contradiction avec les données expérimentales [I.45]. Différentes simulations de surface sont faites et la comparaison aux données expérimentales permet de déterminer quel modèle correspond le mieux [I.40] ce qui permet de mettre en évidence d'autres modifications du complexe de surface après adsorption. L'un des points pouvant peut-être justifier la différence entre la valeur calculée dans [I.40] et la réalité expérimentale est que, dans le système pris comme exemple dans ces travaux (acide silicique sur la goethite), les quatre liaisons de l'acide silicique sont considérées comme équivalentes (ce qui est le cas dans un solide ionique, symétrique). Le calcul de  $f$  basé sur la valence de Brown [I.25,I.46], qui prend en compte l'influence de la longueur de liaison sur la valence de liaison, serait alors un bon moyen d'affiner le modèle et de se rapprocher des résultats expérimentaux puisque la surface est un milieu anisotrope (pas de centre de symétrie). Par conséquent, une partie des oxygènes est en interaction directe avec la surface ce qui entraîne probablement une modification de la longueur de liaison suite à la redistribution de la densité électronique au sein de l'adsorbat et du site d'adsorption.

Ainsi, selon le modèle CD-MUSIC, l'enthalpie libre d'adsorption  $\Delta_{\text{ads}}G$  est définie de la manière suivante :

$$\Delta_{\text{ads}}G = \Delta_{\text{ads}}G^0 + \Delta_{\text{ads}}G_{\text{él}} + RT\ln(Q) \quad (\text{I.11})$$

avec  $\Delta_{\text{ads}}G^0$  l'enthalpie libre standard d'adsorption (terme intrinsèque),  $\Delta_{\text{ads}}G_{\text{él}}$  l'enthalpie libre d'adsorption électrostatique et  $Q$  le quotient de réaction qui est une grandeur dépendant de la composition du système qui est égale à  $K_{\text{ads}}^0$  à l'équilibre.  $\Delta_{\text{ads}}G^0$  est un terme intrinsèque relatif à l'acte de chimisorption seul et  $\Delta_{\text{ads}}G_{\text{él}}$  témoigne de la modification du comportement électrostatique du complexe vis-à-vis de la surface. Si le complexe considéré n'était qu'un complexe de sphère externe, alors  $\Delta_{\text{ads}}G_{\text{él}} = 0$  car il n'y a pas de transfert de charge significatif entre l'adsorbat et la surface. Dans le cas d'un complexe de sphère externe, l'expression de  $\Delta_{\text{ads}}G^0$  est également modifiée. L'interaction en sphère interne est considérée comme une chimisorption ce qui semble indiquer que le caractère covalent est implicite dans les calculs d'énergie d'adsorption. Les termes  $\Delta_{\text{ads}}G^0$  et  $\Delta_{\text{ads}}G_{\text{él}}$  nécessitent tout deux l'application de la règle de valence de Pauling.

L'enthalpie libre présente également une partie électrostatique et une partie intrinsèque qui prend en compte des facteurs *a priori* différents de ceux pris en compte dans la partie intrinsèque de l'enthalpie d'adsorption en sphère interne. Au-delà de la partie électrostatique locale mentionnée précédemment, une autre partie de la constante de réaction (adsorption en sphère interne ou externe) est impliquée qui, elle, traite d'un facteur électrostatique plus global. Ce terme correspond à l'énergie potentielle d'interaction électrostatique de l'ion avec le potentiel électrostatique global de la surface et traduit le fait que, pour interagir d'une manière ou d'une autre avec la surface, l'adsorbat doit se

rapprocher d'elle. Ce terme dépend de la densité superficielle de charge ( $\sigma$ ) qui elle-même dépend de l'état de protonation des différents groupements de surface de l'oxyde métallique, état de protonation régi par le pH de la solution.

Après avoir vu l'adsorption, il est important de comprendre que la hiérarchie des complexes de sphère externe et interne correspond également à une localisation différente au voisinage de la surface.

### III. L'interface solide/solution aqueuse: organisation des ions en couches électriques

Lorsque la charge de surface est différente de 0 ( $\text{pH} \neq \text{PCN}$ ), la surface produit un champ électrostatique qui agit sur les ions en solution d'une part et sur les molécules de solvant d'autre part. Le comportement des molécules d'eau au niveau de la solution sera abordé plus loin dans le manuscrit et la discussion ne concerne ici que les ions. Des modèles visant à comprendre le comportement électrochimique de la surface d'électrodes ont proposé l'existence d'une organisation particulière des ions en couches à l'interface solide/solution (figure I.3).

Un modèle simple pour cette organisation est celui de la double couche électrique :

- Au plus proche de la surface se trouve la **couche de Stern** qui contient l'ensemble des ions interagissant plus fortement avec la surface (complexes de sphère interne) et ceux présents pour compenser la charge de surface (complexes de sphère externe). Cette région de l'interface est plus dense en ions que la solution et l'organisation des ions permet d'associer cette structure à un condensateur avec une capacitance  $C$ . Cette capacitance est reliée à l'épaisseur de la couche et à la constante diélectrique du solvant et met en évidence une diminution importante de la constante diélectrique de l'eau dans la couche de Stern [I.47,I.48]. Bien qu'au départ elle ait été ajoutée au modèle de manière artificielle, elle peut découler d'une version raffinée du modèle plus simple de Gouy-Chapman [I.49]. Ce dernier modèle met la solvation et la taille réelle des ions au centre du raisonnement.

- Loin de la surface se trouve la **couche diffuse** dans laquelle se trouvent les ions de la solution qui ressentent la charge de surface et présente par conséquent une distribution différente de celle au cœur de la solution. La distribution des ions dans la couche diffuse, ainsi que le potentiel électrostatique ressenti en fonction de la distance à l'interface sont régis par le modèle de Gouy-Chapman [I.18,I.32] qui montre que le potentiel décroît de manière exponentielle en s'éloignant de l'interface avec une distance caractéristique  $1/\kappa$  appelée longueur de Debye-Hückel. Cette dernière diminue avec la force ionique.

En affinant un peu plus le modèle, la couche de Stern présente elle aussi une organisation interne qui donne lieu au modèle de la triple couche électrique [I.18,I.32] :

- Au plus proche de la surface se trouve la seconde partie de la couche de Stern : le **Plan Interne de Helmholtz (ou IHP)**. Sa densité de charge  $\sigma_\beta$  est due aux groupements de surface. Son épaisseur est mesurée entre la surface du substrat (0) et l'entrée du plan externe de Helmholtz (distance  $\beta$  de la surface) et ce plan interne de Helmholtz présente une capacitance associée  $C_1$ .

- Juste après la couche diffuse se trouve la première partie de la couche de Stern appelée le **Plan Externe de Helmholtz (ou OHP)**. Ce dernier est associé à une densité de charge  $\sigma_d$  produite par les solutés compensateurs des charges de surface (complexes de sphère externe), ces derniers écrantent la charge de surface, elle est donc inférieure en valeur absolue à  $\sigma_\beta$ . Ce plan externe de Helmholtz présente une épaisseur allant de la sortie du plan interne de Helmholtz à l'entrée de la couche diffuse (distance  $\beta$  de la surface) et une capacitance  $C_2$ .

- Loin de la surface (distance supérieure à  $d$ ), la couche diffuse est présente avec les mêmes caractéristiques que dans le modèle de la double couche.

Puisque les densités de charge dans les plans interne et externe de Helmholtz ( $\sigma_\beta$  et  $\sigma_d$  respectivement) sont supposées constantes, alors les capacitances le sont également. De plus, la

capacitance du plan interne est supérieure à celle du plan externe de Helmholtz ( $C_1 > C_2$ ). Bien que non mentionné dans le cas des interfaces solide/solution, ce point pourrait au moins partiellement être expliqué par le fait que les molécules de solvant présentes dans les plans de Helmholtz présentent des degrés de contrainte différents quant à leur liberté de mouvement (notamment de rotation) [I.48].

La charge de surface peut être déduite à partir du potentiel zéta qui correspond au potentiel de surface ressenti en dehors du plan de cisaillement de la surface. Ce dernier est une grandeur hydrodynamique et le lien entre la triple couche électrique et le plan de cisaillement est non-trivial. La mesure du potentiel zéta est associée à la charge de surface mais nécessite certaines approximations pour qu'ils puissent être assimilés [I.18,I.32]

En ce qui concerne l'approche des solutés, l'interaction d'une molécule de soluté avec la surface (au niveau du plan interne de Helmholtz) nécessite de traverser le plan externe de Helmholtz. Cela revient à dire que les solutés présents dans le plan externe de Helmholtz constituent des intermédiaires à l'interaction avec la surface dans le plan interne de Helmholtz [I.51].

Au-delà des différents modèles, l'organisation des ions est un phénomène mis en évidence par d'autres méthodes analytiques faisant office de sondes locales telles que la spectroscopie de photoélectron X (cryo-XPS) [I.52], la microscopie à force atomique (AFM) [I.53,I.54] et la spectroscopie IR [I.55].

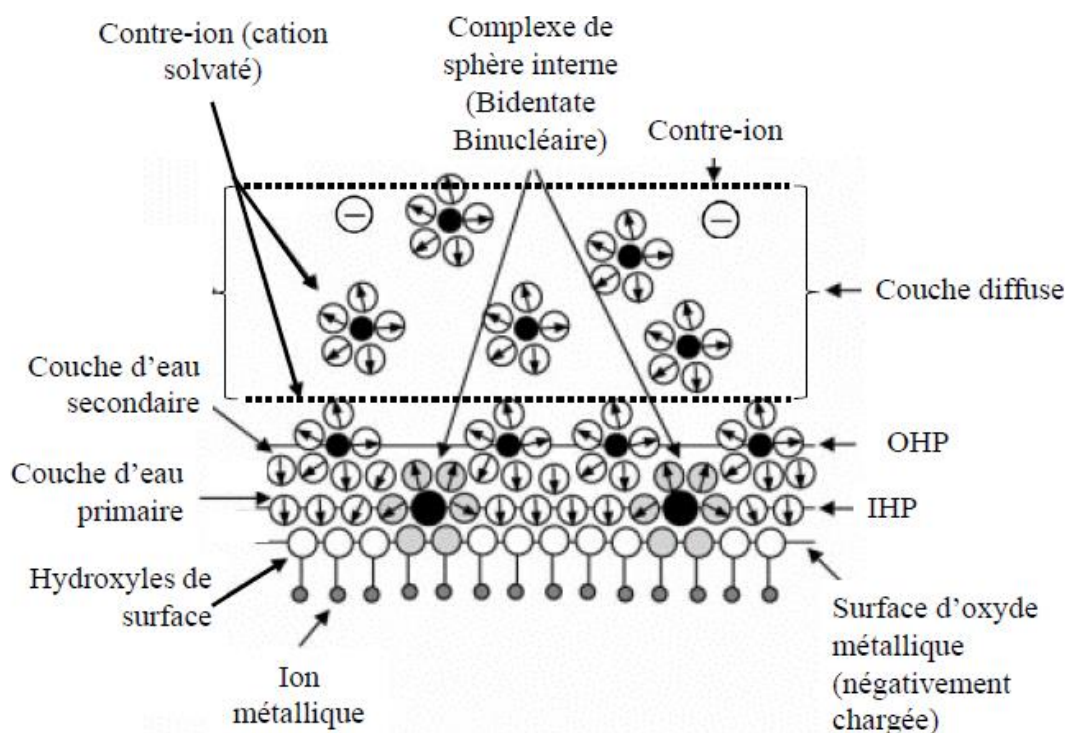


Figure I.3: Schéma représentatif de l'interface solide/solution aqueuse à  $\text{pH} > \text{PZC}$  (charge de surface négative) selon le modèle de la triple couche. Il est possible de voir des complexes de sphère internes et de sphère externe accumulés à la surface et formant la couche de Stern. La couche diffuse présente plus de cations que d'anions ce qui est en accord avec le modèle de Gouy-Chapman. Figure extraite puis modifiée à partir de [I.56].

#### IV. La spectroscopie infrarouge : généralités

##### 1. Vibrations moléculaires et modes normaux de vibrations

Les molécules peuvent réaliser trois types de mouvements : elles peuvent se déplacer dans l'espace (translation), tourner sur elles-mêmes (rotation) et se déformer (vibration). Ces mouvements ont lieu en même temps et constituent, à des températures non-nulles, l'agitation thermique des molécules. L'ensemble de ces mouvements peut être traité par la mécanique quantique et parmi eux la

rotation et la vibration peuvent être étudiées par spectroscopie infrarouge (IR). L'utilisation d'un rayonnement IR implique que les mouvements de vibration et de rotation peuvent être stimulés par des énergies faibles, de l'ordre de  $kT$  ( $k$ , la constante de Boltzmann et  $T$  la température).

Les mouvements de rotation et de translation sont hors du champ de ce manuscrit et la description se limitera ici aux mouvements de vibrations. Ainsi, les atomes constituant les molécules ont chacun trois degrés de liberté. Pour  $N$  atomes constitutifs d'une molécule donnée, cela fait  $3N$  mouvements possibles. La cohésion de la molécule oblige les atomes à bouger ensemble dans la même direction dans le cas des mouvements de rotation et de translation moléculaire. Ainsi la molécule possède trois directions de rotation et trois directions de translation (ou une combinaison linéaire des trois) possibles. Il reste donc  $3N - 6$  mouvements possibles pour les atomes, ces derniers ne correspondant pas à des mouvements de la molécule par rapport à son environnement, ce sont des mouvements internes ou degrés de liberté de la molécule. Dans le cas d'une molécule linéaire ( $\text{CO}$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ , ...) il y a  $3N - 5$  degrés de liberté car l'une des rotations ne fait pas bouger la molécule (autour de la liaison). Ces degrés de liberté constituent des mouvements possibles des atomes au sein de la molécule qui vont la déformer. En s'éloignant, les atomes vont être rappelés les uns vers les autres grâce aux liaisons chimiques ce qui va entraîner la mise en place d'un mouvement de vibration, ce premier mode de vibration est l'**élongation**, pour une molécule de  $N$  atomes il y en a  $N-1$ . Ainsi ces degrés de liberté constituent des modes normaux (ou internes) de vibration moléculaire. Une autre catégorie importante de modes de vibration comprend toutes les **déformations**. A l'inverse de l'élongation qui allonge les liaisons, les déformations ont plutôt tendance à modifier les angles entre les liaisons, d'où le fait qu'une molécule diatomique ne puisse pas se déformer. S'il y a  $N-1$  modes d'élongation pour une molécule à  $N$  atomes, il y a alors  $2N - 5$  modes de déformation.

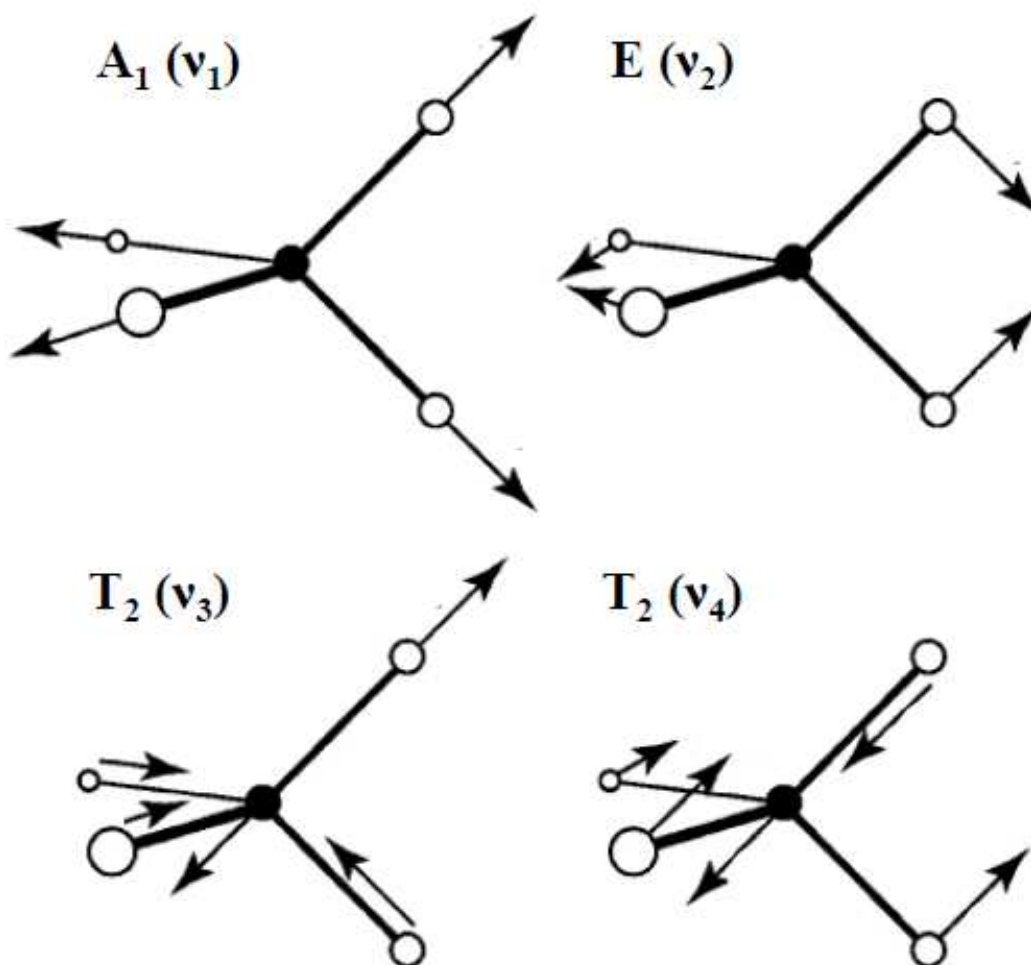


Figure I.4.: Modes de vibration d'un oxoanion quelconque. Les modes  $v_1$  et  $v_3$  (à gauche) correspondent aux modes d'élongations alors que les modes  $v_2$  et  $v_4$  correspondent à des modes de déformation. Le cercle noir correspond à l'atome central et les cercles blancs aux atomes d'oxygènes. Figure extraite et modifiée à partir de [I.58].

Les molécules non-linéaires ( $N > 2$ ) présentent généralement plusieurs opérations de symétrie, définissant des liaisons équivalentes susceptibles d'avoir le même comportement vis-à-vis de la vibration (même fréquence, même amplitude). Ces liaisons vont donc vibrer à la même fréquence, avec des phases identiques ou opposées mais des amplitudes généralement différentes. La fréquence à laquelle les oscillateurs vont vibrer ne sera pas identique à celle de chaque oscillateur isolé puisque ces derniers vont s'influencer les uns les autres, il s'agit d'**oscillateurs couplés** [I.57] (figure I.4). Il est donc important de comprendre qu'un mode de vibration ne correspond pas nécessairement au mouvement d'une seule liaison mais peut correspondre au mouvement de plusieurs liaisons équivalentes par symétrie et, par conséquent, que la notion de symétrie est centrale pour la détermination des vibrations moléculaires, comme dans d'autres domaines de la physico-chimie.

## 2. Mécanique de la vibration moléculaire

Pour les molécules les plus simples, les molécules diatomiques, il y a un seul degré de liberté qui correspond à l'élongation dans lequel les atomes s'éloignent le long de l'axe de la liaison et la distance entre leurs noyaux (longueur de liaison) augmente. Ce mouvement périodique est similaire à celui d'un ressort entre deux masses  $m_1$  et  $m_2$  et, à partir de la loi de Hooke régissant la mécanique classique des ressorts, il est possible de déduire le modèle classique de l'oscillateur harmonique [I.61]. D'après ce modèle, la fréquence de vibration de la molécule diatomique est définie par :

$$\nu_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (\text{I.12})$$

avec  $k$ , la constante de force de la liaison (comparée à un ressort) et  $\mu = 1/(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2})$  la masse réduite de la diatomique considérée. Lorsque la constante de force de la liaison augmente, la fréquence des oscillations augmente et lorsque la masse réduite diminue (si l'une des masses  $m_1$  ou  $m_2$  diminue), la fréquence augmente également (substitution isotopique) [I.57]. Lorsque la constante de force du ressort (lié à la force de la liaison) augmente, la fréquence de vibration augmente. Or pour modifier la force de liaison en modifiant les atomes de la molécule, il faut également modifier la masse réduite ce qui entraîne la non-trivialité du calcul des fréquences vibrationnelles. Seuls les effets de l'environnement chimique peuvent entraîner des variations de la constante de force sans variation de la masse réduite.

Le modèle de l'oscillateur harmonique implique que la liaison présente la même force lorsqu'elle s'allonge que lorsqu'elle se contracte ce qui n'est vrai que jusqu'à un certain point. En effet, la liaison chimique ne peut plus se faire si les atomes sont trop loin, auquel cas il n'y a plus d'énergie de stabilisation provenant de l'interaction. D'autre part, cette dernière est largement compensée par la répulsion entre les deux atomes lorsque la longueur de liaison devient trop petite: l'énergie du système augmente dans le cas du rétrécissement de la liaison. Cette modification de l'évolution de l'énergie en fonction de la distance des deux atomes peut entraîner des différences au niveau de la fréquence de vibration réelle de la liaison [I.61] : c'est l'anharmonicité. Pour prendre en compte cette différence énergétique due à la réalité physique de la liaison chimique, différents modèles sont utilisés pour déterminer l'énergie du système en fonction de la distance entre les deux atomes. Parmi eux, le potentiel de Morse est généralement utilisé. D'après ce modèle, l'énergie potentielle de la liaison (A-B) est définie par :

$$V(r) = D_{AB} \cdot (1 - \exp(-\alpha \cdot (r - r_{eq})))^2 \quad (\text{I.13})$$

avec  $D_{AB}$ , l'énergie de dissociation de la liaison A-B,  $r$  la distance effective entre les atomes A et B,  $r_{eq}$  la distance d'équilibre de la liaison et  $\alpha$  une constante traduisant la rigidité de la liaison. L'approximation de l'oscillateur harmonique est très utilisée, même dans la simulation des vibrations par DFT par exemple. Le fait que les résultats soient corrects dans certains cas sans tenir compte de cet effet tient au fait que la vibration correspond à un déplacement de faible amplitude dans l'intervalle de

distance pour lesquelles les courbes du potentiel harmonique et celle du potentiel « vrai » sont proches (figure I.5), mais ce n'est pas le cas dans tous les systèmes.

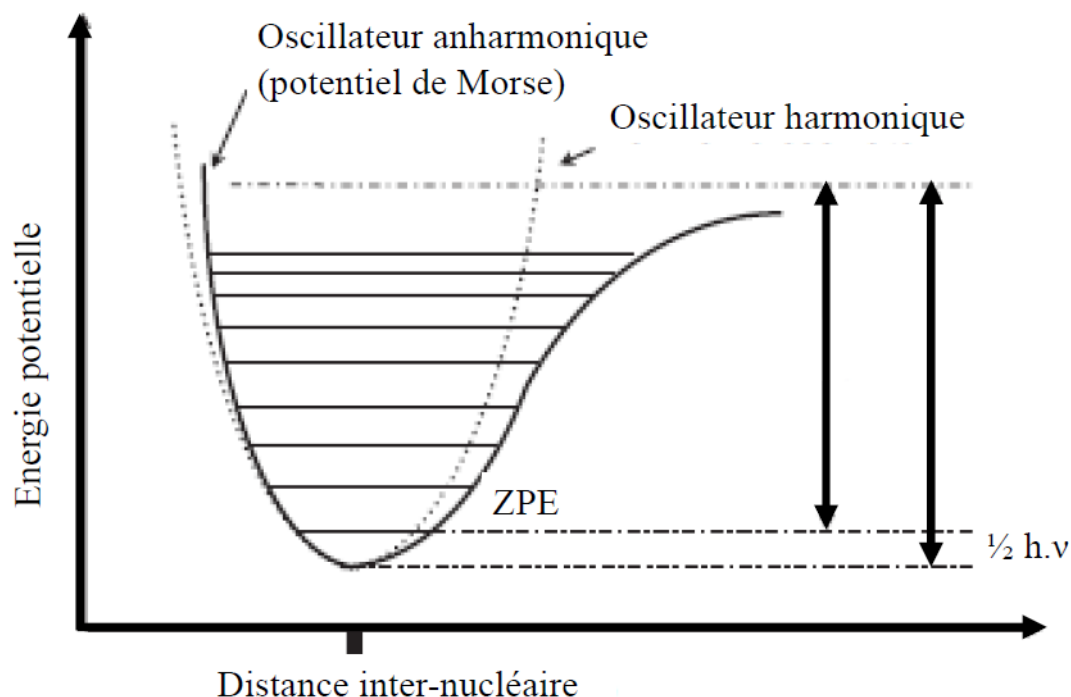


Figure I.5: Superposition des courbes d'énergie potentielle en fonction de la distance internucléaire pour une molécule diatomique selon le modèle de l'oscillateur harmonique et le modèle de l'oscillateur anharmonique. Le point d'énergie nulle (ZPE) est indiqué ainsi que sa valeur. Les barres horizontales représentent les niveaux vibrationnels de la molécule. Figure extraite de [I.61].

### 3. Quantification des niveaux vibrationnels et spectroscopie

Les molécules sont des objets quantiques et leur traitement selon le formalisme de la mécanique quantique implique que les mouvements (et la structure électronique de la molécule) sont séparés en niveaux discrets caractérisés par des nombres quantiques ( $n_x, n_y, n_z$  pour la translation,  $v$  pour la vibration et  $J$  pour la rotation).

De cette façon, l'énergie d'un mode de vibration  $i$  est, pour une molécule polyatomique ( $N > 2$ ) :

$$E_i = v_{i,0} \cdot (v + \frac{g}{2}) \quad (I.14)$$

pour une molécule polyatomique avec  $h$  la constante de Planck,  $v_{i,0}$  la fréquence de vibration (définie par le potentiel choisi) et  $g$  le degré de dégénérescence du mode  $i$ . Pour  $v = 0$  soit l'état fondamental (occupé par défaut) du mode de vibration étudié,  $E_v \neq 0$  J ce qui implique que la vibration a toujours lieu, même à 0 K. Cette énergie est appelée le point d'énergie nulle (*Zero Point Energy*, ZPE, figure I.5).

Cette quantification de l'énergie vibrationnelle ouvre la voie à l'utilisation de la spectroscopie pour étudier les vibrations moléculaires. La spectroscopie correspond à l'étude de l'interaction de la lumière avec la matière, cette interaction peut entraîner des transitions entre les niveaux énergétiques de la molécule qui sont quantifiés. Plus l'énergie du rayonnement est importante plus les niveaux énergétiques ciblés sont fondamentaux pour l'édifice considéré. Dans le cas des niveaux vibrationnels, le rayonnement IR permet de réaliser des transitions entre niveaux vibrationnels ce qui donne accès à la spectroscopie IR. Pour qu'il y ait transition entre deux niveaux vibrationnels, il faut que le photon incident ait exactement la même énergie que l'écart entre les niveaux (condition de résonance). Ces transitions obéissent à une règle de sélection qui impose que  $\Delta v = \pm 1$ . Maintenant, pour que cette



transition ait lieu, il faut que sa probabilité soit non nulle. La probabilité de transition entre deux niveaux vibrationnels est reliée au moment de transition dipolaire [I.59,I.60] défini par :

$$M_{i \rightarrow f} = \langle \psi_i | \hat{\mu} | \psi_f \rangle \quad (I.15)$$

avec  $\psi_i$  la fonction d'onde de l'état initial,  $\psi_f$  la fonction d'onde de l'état final après la transition et  $\hat{\mu}$  l'opérateur moment dipolaire ( $\mu = q.r$  pour une molécule diatomique,  $q$  est la charge et  $r$  la longueur de liaison). Le moment dipolaire est une grandeur vectorielle et le moment dipolaire global est la somme des moments dipolaires unitaires (pour plusieurs liaisons chimiques par exemple). Cette probabilité de transition est un des facteurs qui déterminent l'intensité de la bande obtenue. Pour que la transition entraîne une absorption de photon, il faut que cette probabilité soit non nulle. Le calcul sur des molécules plus complexes devient beaucoup plus compliqué, autant dans le calcul du moment dipolaire global que dans l'implication des liaisons concernées. Le formalisme à utiliser est celui des coordonnées internes qui facilite le traitement mais alourdit les équations [I.61].

Ainsi, un spectre IR comporte une série de bandes centrées à des nombres d'ondes déterminés sur la base des équations mentionnées plus haut. Les nombres d'ondes sont reliés à la fréquence de vibration de la manière suivante :

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu_{i,0}}{2.h.c} \quad (I.16)$$

Le terme de bande est préféré à celui de pic car généralement le signal s'étend sur un intervalle de nombre d'onde relativement élevé. Quantitativement, la grandeur tracée en fonction du nombre d'onde est l'absorbance (A) ou la transmittance (T). Ces deux grandeurs sont reliées par la relation :

$$A = \text{Log}\left(\frac{I_0}{I}\right) = -\text{Log}(T) \quad (I.17)$$

avec  $I_0$  l'intensité incidente du rayonnement et  $I$  l'intensité après passage au travers de l'échantillon. Dans ce travail, l'absorbance est préférée à la transmittance car elle est reliée à d'autres grandeurs caractéristiques de l'échantillon par la loi de Beer-Lambert :

$$A_{i,j} = \epsilon_{i,j}.d.C_j \quad (I.18)$$

pour le mode de vibration  $i$ , de l'analyte  $j$ . Avec  $\epsilon_{i,j}$  le coefficient d'absorption molaire du mode de vibration  $i$  de l'analyte  $j$ ,  $d$  l'épaisseur sondée (généralement l'épaisseur de l'échantillon) et  $C_j$  la concentration de l'analyte  $j$  dans l'échantillon analysé. Le coefficient est étroitement lié à la probabilité de transition entre les deux états  $i$  et  $j$ . Ainsi, l'analyse quantitative du spectre peut se faire en mesurant l'intensité de la bande c'est-à-dire la hauteur de la bande à son maximum, ou bien l'aire de la bande de part et d'autre de celle-ci. Cela correspond à calculer l'intégrale de l'absorbance entre  $\bar{\nu}_i$  et  $\bar{\nu}_f$  les bornes initiale et finale de la bande ciblée [I.60]. Analytiquement cela donne :

$$\int_{\bar{\nu}_i}^{\bar{\nu}_f} A_{i,j} = d.C_j \cdot \int_{\bar{\nu}_i}^{\bar{\nu}_f} \epsilon_{i,j} \quad (I.19)$$

Dans l'expression (I.19) les notations sont les mêmes que pour la relation (I.18). La mesure de l'aire plutôt que l'intensité des bandes est parfois préférable dans le cas où la bande s'élargit sans changer de hauteur ou bien dans le cas d'un massif de plusieurs bandes. Dans ce travail, l'aire sera souvent privilégiée à l'intensité, quand cela est possible. Dans ce dernier cas, mesurer l'intensité peut entraîner des erreurs provenant du recouvrement des bandes alors qu'en prenant l'aire du massif, aucune bande n'est tronquée et le signal correspond seulement à la somme des aires des bandes présentes à l'intérieur du massif.

Ainsi, la spectroscopie IR donne plusieurs informations à propos d'un échantillon : la composition de l'échantillon et/ou la structure des molécules à l'intérieur de celui-ci grâce à l'ensemble des bandes identifiées sur le spectre, la cohésion des molécules et leur environnement chimique grâce



au nombre d'onde, et le moment dipolaire et/ou la concentration des molécules grâce à l'intensité des bandes. Ce dernier point est une source importante d'erreur car l'augmentation de l'intensité (ou de l'aire) d'une bande n'est pas nécessairement due à une augmentation de la concentration de l'espèce. La modification de l'environnement chimique est bien souvent à l'origine d'un changement de coefficient d'absorption molaire, mais ce dernier est aussi souvent accompagné d'une variation du nombre d'onde ce qui peut permettre de différencier augmentation de concentration et augmentation du coefficient d'absorption molaire. La largeur de raie est également une donnée que la spectroscopie IR fournit mais son étude est fortement liée à la morphologie du pic qui est discutée plus loin dans cette partie (IV.7.). Il est toutefois globalement admis que plus l'analyte se trouve dans un milieu désordonné, plus la largeur de raie est importante [I.62-I.64].

#### 4. Spectroscopie IR par Réflexion Totale Atténuée (ATR-IR)

Il existe plusieurs techniques pour faire des analyses par spectroscopie infrarouge. La plus connue est la spectroscopie par transmission. La présentation de ce genre d'expérience correspond au modèle utilisé pour expliquer le phénomène d'absorption de la lumière : l'échantillon d'épaisseur donnée est placé sur le trajet d'un faisceau lumineux et la transmittance est directement mesurée. Cette technique nécessite de diluer l'échantillon dans un matériau inactif en IR et permettant la traversée du rayonnement IR. Généralement, le bromure de potassium est utilisé et une pastille est fabriquée à partir d'un mélange optimisé du matériau et de KBr. Cette technique, bien que simple à mettre en œuvre, présente quelques défauts parmi lesquels la réactivité du KBr qui peut modifier l'échantillon (les pastilles sont formées à haute pression) et les échantillons doivent être sous forme solide. Les échantillons solides peuvent également être étudiés par d'autres techniques comme la Spectroscopie de Réflexion Absorption IR (*Reflection-Absorption InfraRed Spectroscopy, RAIRS*) ou encore la Réflectance Diffuse permettant d'étudier des poudres (*Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy, DRIFTS*).

Aucune de ces techniques ne permet de résoudre l'un des problèmes les plus importants en spectroscopie IR : l'absorption de l'eau. En effet, l'eau est une molécule très active dans l'IR et a tendance à polluer les spectres d'échantillons solides. Etant présente dans la vie de tous les jours sous la forme vapeur, cette dernière peut s'adsorber sur les solides et condenser (à partir de 60% d'humidité relative, une couche d'eau pseudo-liquide se forme à la surface de la silice [I.65]). Cela peut perturber l'étude de solides mais cela rend surtout l'étude de solutions aqueuses difficile sans matériel adéquat (cellule en couche mince [I.66,I.67] qui permet de limiter l'épaisseur d'échantillon sondée) puisque l'eau en excès empêcherait tout autre signal d'être visible.

En se référant à la loi de Beer-Lambert, trois facteurs sont à considérer : l'activité IR de l'eau, l'épaisseur de l'échantillon sondée et la concentration de l'eau. La structure chimique de la molécule d'eau détermine la probabilité de transition dipolaire qui détermine le coefficient d'absorption molaire et donc ce dernier ne peut être modifié sans modifier la structure moléculaire. D'autre part, en solution aqueuse, la concentration de l'eau est généralement proche de l'inverse de son volume molaire ( $\approx 56$  mol/L) et difficile à diminuer sans modifier le système. Le seul autre candidat pour diminuer l'absorbance de l'eau est l'épaisseur de l'échantillon sondée c'est-à-dire diminuer l'épaisseur de solution sondée (pour une expérience de transmission) ou bien diminuer la longueur parcourue par la lumière dans l'échantillon. Un des moyens pour faire cela est de faire appel au principe de réflexion interne.

Ce dernier mentionne que, lorsqu'un faisceau lumineux se propageant dans un milieu dense impacte un échantillon d'indice de réfraction inférieur, à l'angle « critique » [I.68], alors le rayonnement est entièrement réfléchi et aucun photon n'est retrouvé dans le milieu peu dense. Or ce n'est pas le cas pour le champ électrique du rayonnement qui se propage sous la forme d'une onde évanescence (figure I.6) dans le milieu moins dense. Ainsi, si un échantillon est placé dans le milieu moins dense, ce dernier va pouvoir interagir avec un champ électrique défini par :

$$E = E_0 \cdot \exp\left(-\frac{d}{d_p}\right) \quad (I.20)$$

avec  $d_p$ , la distance de pénétration de l'onde évanescence :

$$d_p = \frac{\lambda}{n_1 \cdot 2\pi \cdot \sqrt{\sin^2 \theta_i - (n_2/n_1)^2}} \quad (I.21)$$

avec  $\lambda$ , la longueur d'onde de la lumière incidente,  $n_1$  l'indice de réfraction du milieu dans lequel le faisceau circule,  $n_2$  le milieu sondé et  $\theta_i$  l'angle incident (figure I.8). Pour un angle incident de  $45^\circ$ , un cristal ATR de ZnSe ( $n_1 = 2,4$ ), et l'eau comme milieu traversé par l'onde évanescente ( $n_2 = 1,33$ ) et une longueur d'onde de 6094 nm ( $1641 \text{ cm}^{-1}$ , correspondant à la vibration de déformation de la molécule d'eau), la distance de pénétration de l'onde évanescente est de  $1,4 \mu\text{m}$  au-dessus du cristal ATR. L'étude de la relation (I.21) met en évidence une dépendance de l'épaisseur de milieu  $n_2$  sondée qui dépend de la longueur d'onde, et donc du nombre d'onde du faisceau incident. Cette dépendance peut entraîner des déformations importantes du spectre [I.69,I.70,I.71] qui sont corrigées à l'aide d'algorithme de « correction ATR » inclus dans les logiciels d'étude de spectres (OMNIC par exemple). Cette correction peut toutefois entraîner de fortes déformations de la ligne de base.

L'interaction de l'onde évanescente avec des objets se trouvant dans le milieu d'indice de réfraction inférieur ( $n_2$ ) peut entraîner des effets similaires à ceux de l'absorption ce qui permet d'obtenir un spectre. C'est par combinaison de ces différents phénomènes que le phénomène de réflectance a lieu puis est atténué à cause de l'interaction avec le milieu ( $n_2$ ) et cela permet de faire de la spectroscopie dite par Réflectance Totale Atténuée (*Attenuated Total Reflectance, ATR*). L'utilisation de la distance effective de pénétration ( $d_e$ ) est parfois préférée à la distance de pénétration [I.71,I.73] mais cela ne change pas le phénomène étudié. Cette grandeur permet simplement de définir une épaisseur sondée équivalente à une expérience de transmission « normale ». L'absence de photons dans le milieu sondé

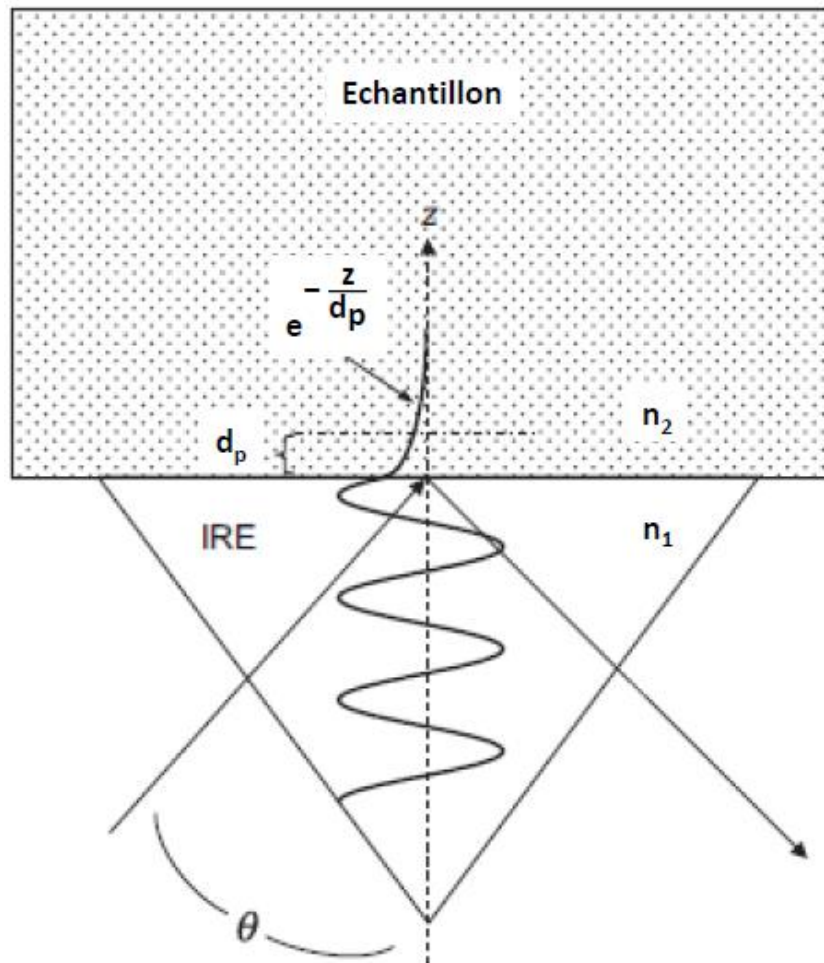


Figure I.6: Schéma du phénomène de réflexion totale sur un cristal ATR sur lequel un échantillon est posé. IRE (*Internal Reflection Element*) indique le cristal ATR d'indice de réfraction  $n_1$ , l'angle incident est  $\theta$ ,  $d_p$  est la distance de pénétration selon la relation (I.21). Figure extraite et modifiée à partir de [I.72].

( $n_2$ ) permet également de s'affranchir des phénomènes de diffusion de la lumière, qui gênent parfois l'analyse de spectre d'échantillons solides en transmission.

L'utilisation de cette technique permet non seulement d'étudier les solutions aqueuses [I.74,I.75], mais également les interfaces solide/solution soit l'adsorption d'ions en provenance de la solution [I.76,I.77]. De manière générale, une suspension est séchée sur le cristal ATR pour obtenir un film fin de particules. Ensuite ce dernier est mis en contact avec une solution de composition donnée dans laquelle l'adsorbat est présent en faible concentration (en-dessous du seuil de détection en solution). Lors de son interaction avec la surface et la triple couche électrique, ce dernier s'accumule à la surface et devient visible (d'après la loi de Beer-Lambert) sur le spectre. Cette méthode permet d'assurer que le signal de l'adsorbat détecté est spécifique de son interaction avec la surface (complexe de sphère interne ou complexe de sphère externe). La forte constante diélectrique de l'eau peut entraîner la solubilisation du cristal ce qu'il faut garder à l'esprit dans le cas où des signaux inattendus sont observés. Pour ce qui est du travail présenté dans ce manuscrit, le cristal est un cristal de Sélénure de Zinc recouvert d'une couche mince de diamant qui permet d'avoir une certaine inertie chimique du cristal dans les expériences réalisées et par conséquent d'atteindre des valeurs de pH plus extrêmes que ce qui est permis sur du ZnSe seul, ce dernier étant soluble dans les milieux acides.

## 5. Les composantes de l'absorbance dans l'espace à trois dimensions

L'étude de l'orientation des molécules adsorbées est une application potentielle de la spectroscopie ATR IR polarisée (au sens où la radiation incidente est linéairement polarisée, ATR-IRP). En effet, l'absorbance peut être définie par rapport au cristal ATR de la manière suivante [I.78] :

$$A = |E|^2 \cdot |M_{i \rightarrow f}|^2 \cdot \cos^2(E, M_{i \rightarrow f}) = (E \cdot M_{i \rightarrow f})^2 \quad (I.22)$$

avec  $E$  le champ électrique de la radiation incidente,  $M_{i \rightarrow f}$  (relation (I.15)), le moment de transition dipolaire (IV.3.). L'équation (I.22) met en évidence la dépendance de l'absorbance non seulement vis-à-vis du moment dipolaire de transition (qui est la base de la spectroscopie, notamment IR), mais aussi l'importance de l'orientation. Cette expression peut être affinée en introduisant une fonction de distribution de l'orientation des moments dipolaires dans l'échantillon. Il est également possible de décomposer l'équation (I.22) en composantes cartésiennes :

$$A = (E_x \cdot M_{i \rightarrow f, x} + E_y \cdot M_{i \rightarrow f, y} + E_z \cdot M_{i \rightarrow f, z})^2 \quad (I.23)$$

avec  $E_x$ ,  $E_y$  et  $E_z$  les composantes du champ électrique de la radiation incidente sur les axes  $Ox$ ,  $Oy$  et  $Oz$  du repère orthonormé fixé sur le cristal ATR. En développant l'équation (I.23) et en injectant (I.22) dans le résultat obtenu, une nouvelle expression de  $A$  est obtenue :

$$A = A_x^2 + A_y^2 + A_z^2 + 2((A_x \cdot A_y)^{1/2} + (A_y \cdot A_z)^{1/2} + (A_x \cdot A_z)^{1/2}) \quad (I.24)$$

$$\text{donc } A > A_x + A_y + A_z$$

avec  $A_x$ ,  $A_y$  et  $A_z$  les composantes de l'adsorption dans le système de coordonnées fixes par rapport au cristal ATR et, pour toute composante  $j$  du repère orthonormé :

$$A_j = |E_j|^2 \cdot |M_{i \rightarrow f, j}|^2 \cdot \cos^2(E_j, M_{i \rightarrow f, j}) \quad (I.25)$$

L'expression (I.25) montre la dépendance des composantes de l'absorbance avec les composantes respectives du champ électrique ainsi que du moment dipolaire de transition. Or l'analyse d'orientation ne présente un intérêt que s'il est possible d'isoler les composantes  $A_x$ ,  $A_y$  et  $A_z$  entre elles. Cela n'est possible que si deux des trois composantes du champ électrique sont annulées (par exemple  $E_x$  et  $E_y$ ) auquel cas l'équation (I.22) devient :

$$A = (\mathbf{E}_z \cdot \mathbf{M}_{i \rightarrow f, z})^2 = |\mathbf{E}_z|^2 \cdot |\mathbf{M}_{i \rightarrow f, z}|^2 \cdot \cos^2(\mathbf{E}_z, \mathbf{M}_{i \rightarrow f, z}) = A_z \quad (\text{I.27})$$

En pratique, les composantes du champ électrique  $E_x$ ,  $E_y$  et  $E_z$  ne sont pas directement accessibles mais ce sont plutôt les composantes  $A_p$  (parallèle au plan d'incidence, figure I.7) et  $A_s$  (perpendiculaire au plan d'incidence, figure I.7) qui le sont.

Ainsi, en sélectionnant la composante du champ électrique de la radiation incidente, il est possible de sélectionner une des composantes de l'absorbance et de cette manière obtenir des informations concernant l'orientation des groupements sondés par rapport à la surface. Il est important de garder à l'esprit que la loi de Beer-Lambert s'applique et par conséquent la concentration de l'espèce et la distance de pénétration (paramètre spécifique de la technique ATR) jouent également un rôle dans la valeur finale de l'absorption [I.79].

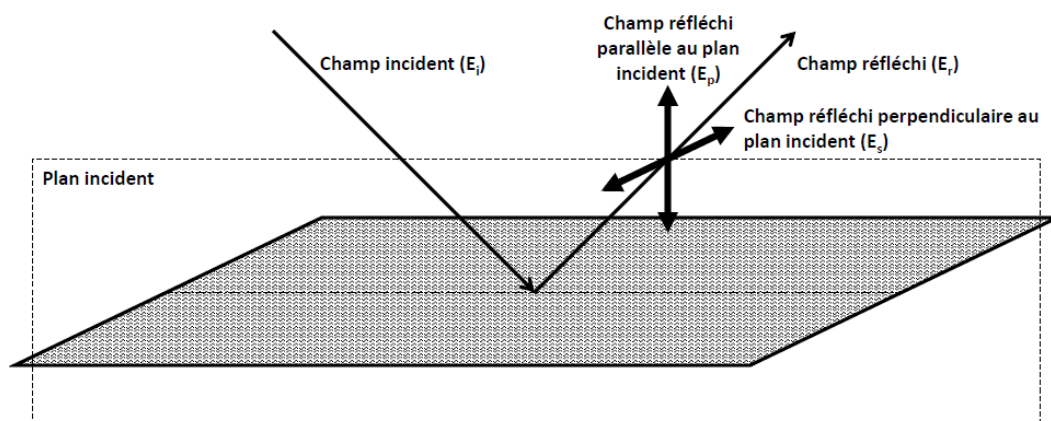


Figure I.7 : Illustration du phénomène de réflexion totale. La radiation incidente entre en contact avec le matériau (cristal ATR par exemple) et le champ électrique peut être séparé en deux composantes :  $E_p$  parallèle au plan incident et  $E_s$  perpendiculaire au plan incident.

## 6. Spectroscopie IR et adsorption à l'interface solide/solution

La technique ATR est donc utilisée pour étudier les interfaces solide/solution aqueuses et notamment l'adsorption à la surface sous la forme de complexes de sphère interne (interaction par liaisons iono-covalentes, directionnelles) et de sphère externe (interaction électrostatique, non-directionnelle). Le nombre de bandes visibles sur le spectre dépend de plusieurs facteurs parmi lesquels la dégénérescence des modes vibrationnels. Cette dernière provient notamment de la symétrie moléculaire, et peut être déterminée par la théorie des groupes. La théorie des groupes peut même permettre d'aller jusqu'à la détermination des mouvements des atomes dans la molécule par la méthode de Combinaison Linéaire Adaptée à la Symétrie (*Symmetry Adapted Linear Combination, SALC*) [I.80]. Ces règles de symétrie sont également très intéressantes au niveau de l'étude de l'adsorption car lors de la formation d'une liaison covalente avec la surface, la symétrie de l'adsorbat est diminuée, ce qui entraîne des modifications prévues par la théorie des groupes [I.76]. Cette diminution de la symétrie ne vient pas de la proximité de l'adsorbat par rapport à la surface, ou de la limitation de la liberté de rotation par interaction forte avec le substrat, car elle a été mise en évidence au niveau de complexes de coordination en phase homogène [I.81, I.82]. Il semble que ce phénomène provienne simplement de la perte d'équivalence de la partie de la molécule coordonnée par rapport au reste de l'adsorbat.

Ainsi, une méthode simple et très utilisée dans la littérature [I.83-I.85] est de faire interagir avec une surface solide un ion moléculaire très symétrique (comme un oxoanion de symétrie tétraédrique par

exemple,  $\text{XO}_4^{2-}$  [I.58]). La symétrie importante d'une telle entité fait que son spectre est généralement très simple (une bande, correspondant à trois modes d'élongation asymétriques dégénérés). Son interaction forte avec la surface entraîne l'augmentation du nombre de bandes par brisure partielle de la symétrie: il y a une levée partielle de dégénérescence des modes d'élongation asymétrique, mais cela entraîne également l'apparition d'une bande supplémentaire, correspondant à l'élongation symétrique des liaisons de l'oxoanion. L'existence de ce mode est prévue par la théorie mais c'est l'apparition d'un moment dipolaire permanent dans la molécule, par transfert de charge électronique au centre métallique en surface, qui permet à cette bande de devenir visible en spectroscopie IR. Ainsi, le nombre de bandes correspondant aux modes d'élongation asymétrique permet de remonter au groupe de symétrie auquel appartient l'adsorbat et ensuite au mode d'adsorption correspondant.

Le facteur déterminant la perte de symétrie est la perte d'équivalence des atomes de l'espèce en solution. Puisque les complexes de sphère externe ne sont pas chimiquement liés à la surface, l'ensemble des atomes de la molécule reste équivalent par symétrie en comparaison avec l'espèce libre en solution. Par conséquent il n'y a aucun argument théorique en faveur d'une augmentation du nombre de raies pour le spectre d'un complexe de sphère externe. Les molécules plus complexes, présentant des degrés de symétrie plus faibles, obéissent moins à ces principes régissant le nombre de bandes visibles [I.38]. L'augmentation du nombre de bandes correspond à un changement d'énergie du niveau vibrationnel correspondant, ce qui pose la question de ce qui influence l'écart de nombre d'onde entre les bandes (et donc l'écart d'énergie entre les niveaux vibrationnels nouvellement dégénérés). Des travaux réalisés sur des paires d'ions sous forme gazeuse isolées dans des matrices d'argon gazeux ont permis de mettre en évidence que plus le cation est polarisant, c'est-à-dire plus il attire les anions à lui, plus l'écart entre les bandes devient important [I.86,I.87]. Ces travaux mettent en évidence un lien de causalité entre la stabilisation de la liaison et l'éclatement des bandes. Ce dernier n'est pas prévu par la théorie des groupes dans son format le plus simple qui ne distingue pas le degré de la levée de dégénérescence des modes de vibration.

## 7. Morphologie des bandes IR : généralités

Lorsque plusieurs modes de vibration (provenant d'une ou plusieurs espèces) s'expriment à des nombres d'ondes rapprochés, les bandes individuelles ne sont plus bien résolues et forment un massif de plusieurs bandes. Lorsqu'une structure du spectre est constituée de plusieurs composantes, il peut être intéressant de les séparer pour pouvoir procéder à l'interprétation des signaux. Plusieurs méthodes existent [I.88-I.90] parmi lesquelles la décomposition en composantes qui consiste dans la simulation du spectre par optimisation de courbes paramétrées dont la morphologie est proche de celle des bandes. Le principal avantage de cette dernière est qu'elle est visuelle [I.91]. La spectroscopie est une science analytique qui repose beaucoup sur l'observation et ainsi un moyen simple de décomposer est tout simplement de simuler ce qui est vu. Il est important de garder un certain sens critique quant à l'opération de décomposition qui peut constituer un travail de recherche long et périlleux pour obtenir une méthodologie rigoureuse et des résultats cohérents. Deux écueils potentiels existent en ce qui concerne la décomposition de spectre : le choix de la ligne de base, et le choix de la morphologie de la bande. Le choix de la forme de la ligne de base a été argumenté dans la partie méthodes expérimentales (II.8) car il ne présente que peu d'arguments physico-chimiques. En revanche, le choix de la morphologie de la bande dépend de phénomènes physico-chimiques discutés dans la littérature et il est par conséquent discuté ici.

La morphologie de la bande est un paramètre plus étudié dans la littérature que ne l'est la ligne de base. Par conséquent, elle peut être discutée. La forme de la bande est en réalité une fonction de distribution des valeurs du coefficient d'absorption molaire du mode de vibration étudié puisque c'est la seule grandeur dépendant théoriquement de la longueur d'onde (hormis la distance de pénétration mais le raisonnement ici exclut ce point connu par ailleurs). Elle est très proche de la notion d'élargissement et le mécanisme par lequel la bande s'élargit détermine en partie sa forme. Il est généralement admis que les bandes de spectroscopie IR peuvent présenter une forme Gaussienne, Lorentzienne ou bien un mélange de deux appelé pic de Voigt [I.92,I.93,I.94].

De manière générale, la bande IR correspondant au mode de vibration d'une espèce chimique donnée est une Lorentzienne [I.93,I.94,I.95]. Le défaut majeur de ce genre de définition générale est qu'elle s'applique à un cas idéal : la molécule isolée donc *a priori* en phase gazeuse, à basse pression. Dans ces conditions, la molécule ne possède aucun environnement chimique avec lequel interagir et présente une très grande liberté de rotation. Sur la base de ce raisonnement, un pic n'est jamais infiniment fin à cause de la nature quantique de l'interaction lumière/matière qui met en application le principe d'Heisenberg d'après lequel il est impossible de connaître à la fois la vitesse et la position d'une particule avec une précision totale. Sous la forme d'équation, cela donne :

$$\Delta x . \Delta v \geq \hbar \quad (I.28)$$

avec  $\Delta x$  et  $\Delta v$ , les incertitudes respectives sur la position et la vitesse d'une particule. Cette relation peut être reformulée comme cela :

$$\Delta E . \Delta t \geq \hbar \quad (I.29)$$

avec  $\Delta E$  et  $\Delta t$ , les incertitudes respectives sur l'énergie et la durée au cours de laquelle la particule est dans l'état d'énergie  $E$ . La relation (I.29) est beaucoup plus intéressante en ce qui concerne la spectroscopie car, une fois la molécule excitée (au niveau vibrationnel dans le cas de la spectroscopie IR) par absorption stimulée, il va falloir qu'elle revienne à son état fondamental par émission d'un photon. Dans une expérience d'absorption, seule l'absorption est stimulée et donc l'émission est dite spontanée. La physique de l'absorption/émission sous-tend la définition du coefficient d'absorption molaire et dépend des coefficients d'absorption et d'émission d'Einstein [I.96,I.97]. Le phénomène d'émission spontanée est un phénomène stochastique et l'incertitude sur le temps de relaxation est égal au temps moyen de relaxation de l'état excité (relaxation spectroscopique). Par conséquent, si ce dernier est fini, alors l'écart-type de l'énergie (et la largeur de raie) est non-nul et la bande présente une largeur de raie dite « naturelle ». Cet élargissement est dit homogène puisqu'il a lieu sur l'ensemble des molécules en même temps, à l'inverse de l'élargissement inhomogène qui ne s'applique que sur certaines molécules. L'élargissement naturel est généralement négligeable devant les autres facteurs d'augmentation de la largeur de raie qui sont l'élargissement par effet Doppler et l'élargissement par augmentation de la pression

L'élargissement par effet Doppler [I.93,I.98] provient du fait que les molécules sondées sont généralement en mouvement (à température ambiante typiquement) dans des directions aléatoires dont certaines s'éloignent du détecteur et certaines s'en rapprochent. Par conséquent, la fréquence à laquelle le photon est détecté va être décalée par effet Doppler. Puisqu'il y a *a priori* un très grand nombre de molécules sondées et que ces dernières obéissent à la distribution de vitesse de Maxwell, la distribution de fréquences autour de la fréquence centrale va être gaussienne. Une remarque intéressante est que la distribution de Maxwell est dérivée de la théorie cinétique des gaz (parfaits) et donc cela sous-entend que cet effet est applicable pour des molécules sous forme gazeuse à basse pression ou interagissant peu entre elles. Cela implique également que l'élargissement de raie par effet Doppler est moins présent dans des systèmes en phase condensée, notamment liquide. L'élargissement Doppler est dit inhomogène car la vitesse des particules n'est pas identique.

L'élargissement par augmentation de la pression [I.98, I.99] découle d'un raisonnement sur les collisions entre les particules étudiées. Plus la pression augmente (gaz), plus la probabilité de collision entre deux molécules est importante. Une collision va entraîner une perturbation de l'état excité qui va augmenter ou diminuer le temps de relaxation ce qui en retour va modifier la largeur naturelle de la raie correspondante. Les conditions favorisant ce mécanisme sont en accord avec un mélange sous forme gazeuse et ne semble pas convenir à des échantillons plus denses, en phase liquide ou solution [I.100]. Contrairement à l'effet Doppler, l'élargissement par augmentation de pression est un mécanisme d'élargissement homogène qui conduit à une forme Lorentzienne de la raie. Différents types de collisions et d'interactions ont été étudiés et mettent en évidence des élargissements plus ou moins importants, toujours homogènes, ce qui veut dire qu'ils s'appliquent à toutes les molécules de la même manière et que la dispersion des collisions est très réduite. Ce point justifie la forme lorentzienne mais peut être mis en doute sur la base de la thermodynamique statistique qui met en évidence une dispersion des énergies de collision entre les molécules. Ce point est mentionné en conclusion de l'article détaillant

l'ensemble des raisonnements en rapport avec l'élargissement sous pression et les spectres de phase condensée montrent clairement l'impact de l'environnement sur la largeur de raie [I.99].

L'idée est la suivante : en phase liquide, les déplacements et interactions sont plus des phénomènes stochastiques impliquant un grand nombre de molécules simultanément alors que de tels phénomènes dans le cas de mélanges gazeux sont plus isolés à la fois dans le temps et l'espace. Dans ce cas, toutes les interactions intermoléculaires doivent être prises en compte et vont nécessairement impacter la distribution des temps de relaxation des molécules analysées. De plus, les mouvements de vibration et de rotation ne sont pas indépendants. Cela implique que la distribution de fréquences de vibration, c'est-à-dire de l'énergie de la transition va être différente selon que la rotation est libre ou gênée dans la phase liquide [I.100,I.101]. Ces raisonnements découlent d'un changement de paradigme vis-à-vis de l'interaction lumière-matière. D'un côté, le point de vue de Schrödinger qui privilégie l'énergétique de la transition entre niveaux (vibrationnels, rotationnels...) et de l'autre, le point de vue d'Heisenberg qui aborde l'interaction lumière/matière du point de vue de son enchaînement dans le temps [I.100,I.102]. Partant du point de vue d'Heisenberg, les phénomènes d'excitation et de relaxation sont analysés à partir d'objets statistiques appelés fonctions d'auto-corrélation.

Pour une grandeur moléculaire A variable dans le temps, la fonction d'auto-corrélation  $\text{Corr}(A(t))$  correspondante est définie par:

$$C_A(t) = \langle A(0).A(t) \rangle \quad (\text{I.30})$$

Cette fonction est une moyenne sur l'ensemble des molécules du système, une définition mathématiquement plus complète est disponible dans [I.103] mais c'est la signification physique de cette quantité qui entre dans le cadre de cette partie. Le sens physique de la fonction de corrélation est le suivant : à  $t_0$  A possède la valeur  $A(0)$ , cette valeur va changer au cours du temps à cause des fluctuations du système et arrive à une valeur entièrement aléatoire (décorrélée des autres molécules) pour un temps long. Cela correspond à une perte totale du suivi de l'information portée par A [I.101, I.102,I.103].

Il est possible de remplacer A par le moment dipolaire  $\mu$  d'une molécule se trouvant dans une orientation donnée à  $t_0$ . Au fur et à mesure que le temps passe, l'orientation du moment dipolaire va évoluer pour avoir une orientation nouvelle totalement indépendante des orientations de ses voisines à long terme. La fonction d'auto-corrélation du moment dipolaire est un suivi du phénomène de relaxation diélectrique, dont le temps caractéristique est défini par exemple dans le modèle de Debye [I.104,I.50]. Enfin, si la fonction d'auto-corrélation de la population de molécules excitées est étudiée, alors c'est la relaxation spectroscopique qui est suivie. Cette théorie est assez utile pour prendre en considération le mouvement des molécules car le spectre IR est relié par transformée de Fourier à la fonction de corrélation du moment dipolaire de transition par [I.104,I.105] :

$$C_\mu(t) = \langle \mu(0).\mu(t) \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} I(\nu) \cdot \exp(i2\pi\nu t) d\nu \quad (\text{I.31})$$

avec  $\nu$  la fréquence de vibration (relation I.16). Dans le contexte de la spectroscopie vibrationnelle, les deux phénomènes de relaxation (diélectrique et spectroscopique) sont en compétition. Ainsi, si la relaxation spectroscopique arrive avant la relaxation diélectrique ( $\tau_{\text{spectro}} \ll \tau_{\text{diélec}}$ ) alors les molécules sont « coincées » dans une configuration qui est déterminée par la statistique de Boltzmann et le profil sera gaussien, c'est le cas des solutés en phase aqueuse. Dans le cas contraire, où la relaxation diélectrique arrive avant la relaxation spectroscopique ( $\tau_{\text{spectro}} \gg \tau_{\text{diélec}}$ ), les molécules ont déjà changé d'orientation les unes par rapport aux autres de manière très rapide comme si elles n'étaient pas contraintes par le solvant (un ersatz du comportement en phase gazeuse) et la morphologie de la bande correspondante est lorentzienne [I.104,I.106]. Entre ces deux cas extrêmes, des mélanges gaussienne/lorentzienne existent et sont modélisés par les pics de Voigt [I.93]. Ces pics nécessitent toutefois une certaine optimisation. La trop grande liberté d'optimisation empêche l'algorithme de fonctionner, ce qui gêne l'utilisation des pics de Voigt dans ce travail. La figure I.8 récapitule le raisonnement développé dans le présent paragraphe.

Au-delà de ces considérations théoriques sur la dynamique des ensembles moléculaires, des déformations provenant du matériel peuvent exister [I.93]. Ces déformations d'origine matérielle n'ont

pas été étudiées en détail dans ce travail car elles sont considérées comme minimales. Les pics de Voigt peuvent également être utilisés pour prendre en compte ces déformations.

Les considérations générales données au-dessus s'appliquent aux solutions. L'adsorption n'est pas prise en compte par ces travaux mais la contrainte imposée sur les molécules une fois chimisorbées suggère que la forme des bandes IR correspondantes est gaussienne. Peu d'études expérimentales ont étudié le profil des bandes IR d'adsorbats à la surface de solides et aucune d'entre elles ne s'est réellement attardée sur la forme de la bande.

Maintenant que le cas général est traité, il est temps d'appliquer les tendances mentionnées ici aux différents types d'adsorbats à l'interface solide/solution aqueuse. Les deux complexes qu'il est possible de retrouver sont les complexes de sphère interne d'une part et les complexes de sphère externe d'autre part. Dans le cas des complexes de sphère interne, la contrainte imposée par l'interaction forte gêne fortement la libre rotation de l'entité. Par conséquent il est peu probable que les complexes de sphère interne puissent perdre leur orientation avant de se désexciter. Il semble donc cohérent que ces espèces soient représentées par des bandes gaussiennes à faible LMH. Les complexes de sphère externe, eux, présentent une liberté de rotation plus importante que les complexes de sphère interne mais sont tout de même soumis au champ électrostatique produit par la charge de surface ce qui est un facteur inhibiteur de la rotation de l'ion. Par conséquent il n'est pas non plus surprenant de proposer une morphologie gaussienne ou majoritairement gaussienne avec un LMH plus élevé compte tenu du nombre plus important de configurations accessibles. Les notions expliquées dans les derniers paragraphes vont servir de base pour l'ensemble des interprétations faites dans les chapitres qui suivent.

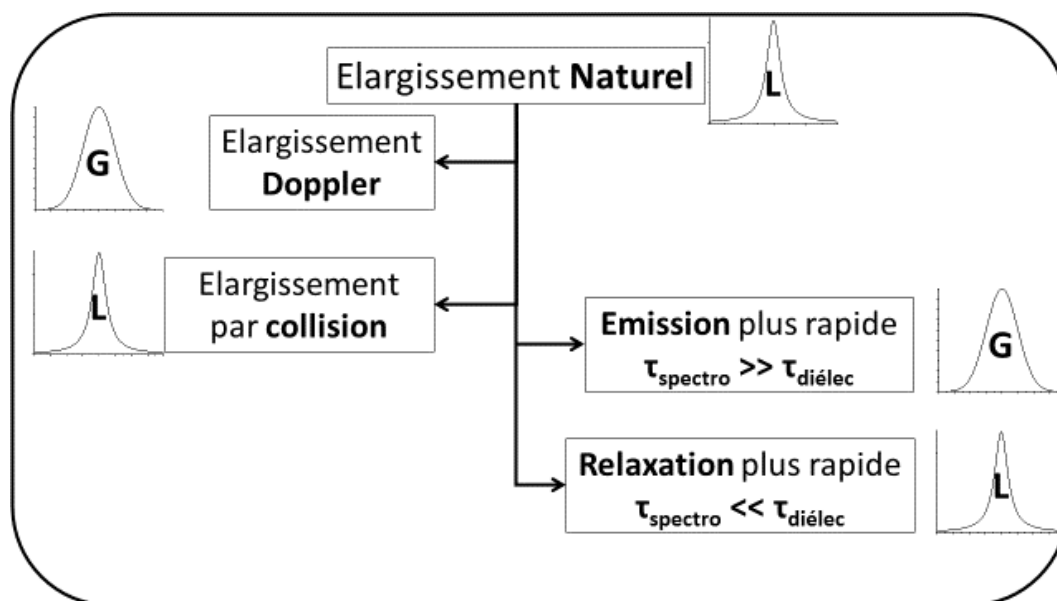


Figure I.8: Illustration des phénomènes responsables de la morphologie des bandes. En accord avec le texte, les phénomènes à gauche sont plus retrouvés dans les mélanges gazeux, alors que ceux à droite sont plutôt retrouvés dans l'état liquide (solution)

## 8. Spectre infrarouge et simulation par Théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT)

L'interprétation des spectres IR est parfois compliquée puisque les changements de nombres d'ondes sur des systèmes volumineux (surfaces avec ou sans adsorbat) ne sont pas facilement prévisibles (système complexe) [I.107]. C'est pourquoi la modélisation moléculaire est souvent utilisée en appui aux expériences, afin de préciser des attributions de fréquences de vibration. Dans le domaine de la chimie des surfaces d'oxydes, de nombreux travaux ont été réalisés et ont permis de valider l'approche théorique d'une part, d'affiner les interprétations issues des études expérimentales d'autre part. En ce qui concerne les oxydes de fer, plusieurs travaux de simulation ont été effectués permettant une bonne reproduction des propriétés expérimentales de l'état solide [I.108, I.109]. L'interprétation de spectres IR



est au centre des préoccupations de ce manuscrit, mais ce n'est qu'une infime partie des autres applications de la modélisation moléculaire dans le domaine de la chimie.

Les travaux de modélisation moléculaire permettent de résoudre l'équation de Schrödinger pour des systèmes comprenant plusieurs électrons. Plusieurs approches existent, parmi lesquelles les approches de type Hartree-Fock et les approches de type DFT. Il existe plusieurs niveaux d'approximation sur lesquels sont basés les modèles pour simuler des systèmes chimiques à l'échelle atomique [I.110]. La Théorie de la Fonctionnelle de Densité (*DFT*) est une approche *Ab Initio* qui présente un attrait particulier car elle diminue beaucoup le temps de calcul en remplaçant les  $N$  électrons (et donc les  $3N$  coordonnées à optimiser) par la densité électronique correspondant à la distribution de ces électrons (soit 3 coordonnées à optimiser) [I.111], ce qui n'est pas le cas des approches Hartree-Fock. Par ailleurs, elle est centrée autour du concept de densité électronique, qui est accessible expérimentalement (Diffraction des Rayons X) et constitue une grandeur familière au chimiste [I.112, I.113]. Les calculs par DFT se basent sur les deux théorèmes de Hohenberg-Kohn [I.114]. Le premier stipule que pour un système donné, si la densité électronique est connue, alors la position des noyaux est connue ce qui donne accès à l'énergie potentielle, et cette énergie potentielle est reliée à la fonction d'onde qui contient toutes les informations à propos du système. De plus, le premier théorème justifie qu'une densité électronique ne peut correspondre qu'à un système donné. Le second théorème de Hohenberg-Kohn montre que l'utilisation du principe variationnel ne permet que d'obtenir la vraie densité électronique de l'état fondamental ce qui est un gage de qualité de la méthode [I.114].

Ces calculs sont complexes et nécessitent quoi qu'il en soit un certain temps. Par conséquent, plus le système est important et plus le niveau de calcul est raffiné, plus le calcul va prendre du temps. L'un des objectifs des travaux de simulation est donc d'avoir les meilleurs résultats possibles dans un temps « raisonnable ». Plusieurs méthodes de simulation (de l'approximation de densité locale jusqu'à l'utilisation de l'approximation de phase aléatoire (RPA) en passant par l'approximation du gradient généralisé (GGA)), de plus en plus sophistiquée, donnent des résultats de plus en plus précis mais sont de plus en plus coûteuses en temps de calcul [I.111]. L'approximation du Gradient Global Généralisé (GGA) permet de prendre en compte les variations de la densité électronique dans l'espace. Cette méthode est importante pour prendre en compte les hétérogénéités de la densité électronique dans les molécules [I.115].

Il existe deux grandes catégories de calculs : les calculs statiques (optimisation géométrique) et les calculs dynamiques (Dynamique Moléculaire). La première catégorie permet de déterminer des grandeurs intrinsèques du système, sans influence de l'agitation moléculaire ( $T = 0^\circ\text{K}$ ), alors que la seconde est plus centrée sur des propriétés d'un système dans des conditions proches de l'expérimental. Les deux peuvent donner des propriétés intrinsèques du système.

Plusieurs types de systèmes peuvent être simulés par DFT et notamment l'état solide. Pour cela le logiciel VASP, qui utilise une approche périodique, est particulièrement indiqué [I.116]. Ce dernier base ses calculs sur les ondes planes associées à l'utilisation de pseudo potentiels dont les éventuels manques sont compensés par la méthode des ondes augmentées par projection (PAW) permettant d'obtenir des résultats tout aussi satisfaisants que par des méthodes de références utilisées pour simuler des solides [I.117]. Dans le cas de systèmes un peu plus complexes (contenant des métaux de transition par exemple), quelques raffinements peuvent être apportés comme par exemple l'ajout d'un terme dit « de Hubbard » ( $U$ ) qui permet d'améliorer la prise en compte des termes de répulsion électronique au niveau des électrons  $d$  et  $f$  (métaux de transition par exemple) [I.117]. Ce paramètre est un paramètre ajustable qui permet d'approximer certaines contraintes électrostatiques mais présente nécessairement certaines limitations sur des systèmes trop complexes. Les méthodes de calcul utilisant ce terme sont couramment désignées par DFT+ $U$ . Cette méthode a été appliquée à des oxydes de métaux de transition [I.118, I.119] entre autres systèmes [I.117].

Dans le cadre de ce travail, la DFT+ $U$  combinée à l'approche GGA est utilisée [I.117, I.108]. Un protocole d'optimisation géométrique standard consiste à optimiser les différents paramètres ( $U$ , précision du calcul, moment magnétiques) dans le but d'obtenir le meilleur compromis entre la correspondance de la simulation avec l'expérience et le temps de calcul. Physiquement, le principe global de l'optimisation géométrique revient à laisser relaxer les atomes du système de manière à atteindre un minimum énergétique. Typiquement, plusieurs valeurs des paramètres sont choisies et la

simulation est lancée en croisant ces paramètres. Les dimensions de la maille doivent ensuite être similaires à la maille expérimentale et l'énergie du système doit être la plus basse possible. Le bon compromis est trouvé généralement lorsque l'énergie devient quasiment constante pour un temps de calcul de plus en plus grand. Au-delà de la « simple » simulation de structure cristalline de matériaux solides, les fréquences vibrationnelles sont également calculées par DFT [I.118,I.119] et notamment par VASP [I.117]. L'idée globale est de déplacer chaque ion par rapport à sa position d'équilibre (définie par la procédure d'optimisation géométrique) et à partir de ces déplacements dans les trois directions du repère cartésien, les constantes élastiques et les modes normaux sont déterminés. Ces grandeurs permettent de déterminer d'une part la fréquence vibrationnelle et d'autre part l'intensité de la transition vibrationnelle associée. L'intensité du spectre est donc déterminée grâce à l'équation [I.120] :

$$\mathbf{I}(\omega) = \sum_{\alpha}^3 \left| \sum_{\beta}^3 \sum_{l=1}^M \mathbf{Z}_{\alpha\beta}^*(l) \mathbf{e}_{\beta}(l) \right|^2 \quad (1.27)$$

avec  $\alpha$  et  $\beta$  des coordonnées cartésiennes,  $\mathbf{e}(l)$  le vecteur propre vibrationnel de l'atome numéro  $l$  et  $\mathbf{Z}_{\alpha\beta}^*(l)$  le tenseur de charge effective de Born pour l'atome numéro  $l$ . Or puisque des corrections électrostatiques sont appliquées au système, les intensités ne sont pas nécessairement bien retranscrites par rapport au spectre expérimental d'autant plus que les calculs sont faits dans l'approximation harmonique ce qui gêne principalement la détermination de la fréquence de vibration. Ce n'est toutefois pas la seule raison des écarts parfois rencontrés entre le nombre d'onde expérimental et le nombre d'onde théorique [I.122-I.124]. La détermination des modes normaux de vibration au suite aux calculs d'optimisation géométrique permet d'avoir accès à des pics de Dirac ( $T = 0^\circ\text{K}$ ). Les méthodes de dynamique moléculaire permettent d'obtenir des spectres présentant des morphologies plus proches de l'expérience [I.125]. Ce type de calcul est souvent utilisé dans la littérature avec des méthodes de calcul parfois différentes, que ce soit pour étudier la signature IR de solides [I.108,I.121], de surfaces solides [I.114,I.124] ou d'adsorbats à la surface de solides [I.117,I.126,I.127].

## V. Systèmes étudiés, état de l'art

### 1. Description chimique du séchage d'un point de vue chimique

L'un des principaux sujets d'étude de ce manuscrit est de comprendre la transition existant entre l'interface solide/solution et l'interface solide/gaz. Cette transition est communément appelée *séchage*. Il est important de ne pas confondre le séchage, provenant de l'évaporation du solvant qui est un processus spontané, avec la déshydratation thermique qui favorise l'évaporation, certes, mais entraîne également d'autres transformations comme l'apparition de nouvelles phases et la perte de groupements de surface dans le cas des (hydr)oxydes métalliques par exemple (I.1). Au-delà de ces deux types de séchage généraux, plusieurs méthodes de séchage existent et sont utilisées de manière empirique. Le présent manuscrit va se limiter au type de séchage le plus simple : l'évaporation du solvant avec l'application d'un flux de gaz permettant d'accélérer le phénomène, appelé séchage par échappement [I.128].

Ce passage est central pour plusieurs processus chimiques notamment dans le domaine de la synthèse de matériaux (*Evaporation Induced Self-Assembly* [I.129]) et de la catalyse hétérogène [I.130]. La préparation de catalyseurs hétérogènes privilégie généralement le séchage thermique bien qu'une étape de séchage soit parfois mentionnée. Des travaux ont utilisé la lyophilisation pour réaliser un séchage plus doux [I.130,I.131]. Or, et c'est tout l'intérêt de ce sujet, il est important de contrôler différents paramètres du séchage, ne serait-ce que pour obtenir une certaine reproductibilité dans les matériaux catalytiques. Le séchage est très étudié notamment au niveau des contraintes que les forces de capillarité exercent sur les matériaux [I.132-I.134].

Le présent travail vise à se concentrer notamment sur l'influence chimique du séchage sur l'adsorbat. Ce sujet a été peu étudié dans la littérature. Les quelques travaux qui mettent en avant le séchage concernent des matériaux sur lesquels sont adsorbés des adsorbats de structure (symétrie) complexe, [I.135] ce qui ne permet pas d'extraire des types de transformations élémentaires ayant lieu dans des systèmes évaporants. Parmi les quelques articles se rapprochant des systèmes étudiés ici, une

majorité ne se concentre pas sur le phénomène de séchage mais, et cela montre l'intérêt de la présente étude, l'utilise pour étudier la spéciation de molécules adsorbées à l'interface solide/solution [I.1136-I.142]. Bien que l'idée qu'il y ait un lien entre l'interface solide/solution et l'interface solide/gaz correspondante après séchage soit digne d'intérêt, il est intéressant de la mettre clairement en lumière avant de l'utiliser, au risque de faire des conclusions erronées.

## 2. Sulfates adsorbés à la surface de la goethite: interface solide/solution

Le système sulfate adsorbé sur les (hydr)oxydes de fer(III) a déjà été étudié dans la littérature [I.151], notamment sur la goethite ( $\alpha$ -FeO(OH)) [I.42, I.143, I.144, I.89, I.138]. Le sulfate est le modèle pour étudier l'adsorption des oxyanions tétraédriques de type  $\text{XO}_4^{z-}$ . Ces ions sulfate sont souvent retrouvés dans les sols [I.145, I.44, I.34] et constituent des compétiteurs dans l'adsorption des ions phosphate [I.40, I.138]. Par rapport à son adsorption sur la goethite, le système revêt une importance en terme de devenir des polluants, tels que les sélénates ou les arsenates [I.149, I.34], dans les sols en présence d'eau. En effet, la goethite est le constituant majeur de certains sols [I.40, I.145, I.146] et est généralement étudiée dans le cadre d'applications géochimiques.

L'anion sulfate est impliqué dans le couple acido-basique  $\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}$  mais le  $\text{pK}_a$  très bas ( $\approx 1,99$ ) permet de considérer l'ion divalent comme inerte vis-à-vis du proton dans l'intervalle de pH étudié (entre 6 et 3). C'est une petite molécule à haut degré de symétrie ( $T_d$ ) qui donne un signal facile à interpréter en spectroscopie infrarouge vis-à-vis de son interaction avec la surface [I.40, I.138, I.147, I.42, I.143, I.144, I.148, I.149]. L'utilisation de la goethite a également un but purement expérimental : elle est peu soluble aux pH très bas ou très hauts ce qui permet de s'affranchir des phénomènes de dissolution/précipitation. Comme il est mentionné plus haut, ce système a déjà été étudié auparavant et par conséquent les différents complexes pouvant entrer dans la spéciation du sulfate dans cette étude sont connus, que ce soit par étude directe de sulfates à la surface de la goethite ou par étude de solides similaires comme la Schwertmannite ( $\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_{6-x}(\text{SO}_4)_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) [I.150, I.151]. En dehors des molécules de sulfate chimisorbées, des complexes dits de « sphère externe » existent et ont été rapportés également dans l'ensemble des articles consultés. Plusieurs types ont été proposés dans la littérature [I.40, I.150-I.152] et leur distinction semble difficile quelle que soit la technique expérimentale utilisée. Pour cette raison seuls les complexes de sphère interne seront séparés en plusieurs espèces au cours de l'interprétation et de la discussion des résultats. Parmi les travaux ayant étudié l'adsorption *in situ*, peu ont eu recours à l'ajustement de courbes gaussiennes pour tenter de séparer les différentes bandes et ceux qui utilisent cette technique [I.89, I.143, I.147] ne le font que ponctuellement alors que plusieurs paramètres (pH, concentration) sont analysés.

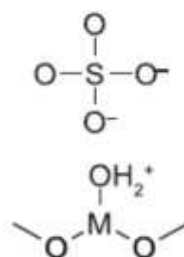
Le tableau I.1 montre les signaux IR retrouvés dans la littérature en ce qui concerne les systèmes similaires à celui étudié dans ce chapitre. Il permet également d'illustrer les différents changements de l'ion sulfate, au niveau vibrationnel, une fois adsorbé. Un autre argument pour confirmer l'interaction forte des sulfates avec la surface de goethite est l'apparition de la bande à environ  $976\text{ cm}^{-1}$  qui correspond au mode d'élongation asymétrique des liaisons S-O du sulfate. Il est inactif en spectroscopie infrarouge pour l'ion libre en solution car il n'entraîne pas de modification du moment dipolaire global de la molécule. Cette bande est toutefois bien visible en spectroscopie Raman (tableau I.1) et montre que l'adsorption diminue le nombre d'onde de  $988\text{ cm}^{-1}$  à  $976\text{ cm}^{-1}$ . Cette diminution peut provenir d'une légère déformation de la molécule suite à la coordination. La coordination du sulfate à l'un des ions fer(III) de la goethite entraîne une modification de la distribution de la densité électronique à son niveau : il acquiert un moment dipolaire permanent et par conséquent le mode d'élongation symétrique des liaisons S-O devient actif en spectroscopie infrarouge. Ce tableau permet également de mettre en évidence l'absence de consensus concernant l'attribution de certaines bandes, à savoir les bandes à environ  $1170$  et  $1200\text{ cm}^{-1}$ . En effet, la littérature sur le sujet de l'adsorption de sulfates à la surface des oxydes de fer étudiée par spectroscopie infrarouge est contradictoire en ce qui concerne l'attribution d'une bande à environ  $1175\text{ cm}^{-1}$  et au-dessus de  $1200\text{ cm}^{-1}$ . Certains travaux affirment que les complexes Bidentate Binucléaires (BB) donnent lieu à des bandes à environ  $1175\text{ cm}^{-1}$  [I.143, I.144, I.147] et les HMM à une bande à environ  $1200\text{ cm}^{-1}$  ou supérieur alors que d'autres mettent en avant le fait que ce type de bande témoigne d'une espèce Monodentate Mononucléaire protonée (HMM) à la surface. Au-delà de la simple identification des signaux IR, peu de raisonnements chimiques

ont été donnés pour justifier ou non de la présence de complexes HMM ce qui pourrait aider à trancher entre HMM et BB (figure I.9).

| réf     | v1         | v3               | pH      | électrolyte support | concentration | État/interface                 | espèce          | substrat |
|---------|------------|------------------|---------|---------------------|---------------|--------------------------------|-----------------|----------|
| [L.85]  | 980        | 1185, 1126, 1042 | 2,2     | —                   | 0,01 mol/L    | Solution (0,018 mol/L Fe(III)) | MM (+HM)        | —        |
| [L.85]  | 891        | 1051, 1194       | ≈1      | —                   | 0,5 mol/L     | solution                       | bisulfate libre | —        |
| [L.85]  | —          | 1102             | —       | —                   | 0,01 mol/L    | solution                       | sulfate libre   | —        |
| [L.19]  | 981(Raman) | 1111(Raman)      | —       | —                   | 0,7 mol/L     | solution                       | sulfate libre   | —        |
| [L.20]  | 981(Raman) | 1104             | —       | —                   | —             | solution                       | sulfate libre   | —        |
| [L.138] | —          | 1100             | —       | —                   | —             | solution                       | sulfate libre   | —        |
| [L.138] | 970        | 1054, 1220       | ≈3      | —                   | —             | solution                       | bisulfate libre | —        |
| [L.144] | 980(Raman) | 1104(Raman)      | 6       | —                   | 0,1 mol/L     | solution                       | sulfate libre   | —        |
| [L.85]  | 980        | 1042, 1126, 1186 | ≈4      | KCl 0,01 mol/L      | 20 μmol/L     | solide/solution                | MM              | hématite |
| [L.144] | —          | 1104             | ≈6      | NaCl 0,01 mol/L     | 0,001 mol/L   | solide/solution                | sphère externe  | goethite |
| [L.144] | 975        | 1055, 1130       | <6      | NaCl 0,01 mol/L     | 0,001 mol/L   | solide/solution                | MM              | goethite |
| [L.153] | —          | 1104             | 9 à 6   | NaCl 0,01 mol/L     | 20 μmol/L     | solide/solution                | sphère externe  | goethite |
| [L.153] | 975, 992   | 1055, 1133, 1170 | 6 à 3,5 | NaCl 0,01 mol/L     | 20 μmol/L     | solide/solution                | HM + BB         | goethite |
| [L.89]  | 980        | 1029, 1057, 1124 | 4       | —                   | 50 μmol/L     | solide/solution                | HM              | hematite |
| [L.154] | 971        | 1048, 1127, 1183 | 3 à 7   | NaNO3 0,05 mol/L    | 0,002 mol/L   | solide/solution                | BB              | hematite |

Tableau I.1 : Nombres d'ondes des bandes de sulfates identifiées dans la littérature et paramètres expérimentaux associés. Les systèmes homogènes et hétérogènes sont séparés.

## Sphère Externe (Physisorption)



## Sphère Interne (Chimisorption)

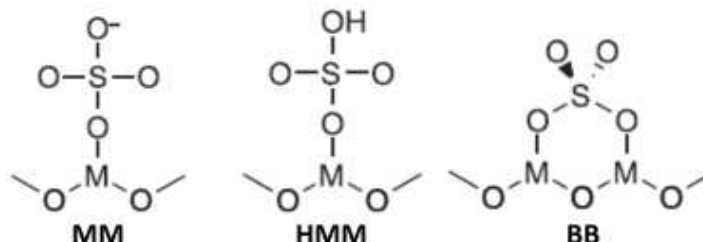


Figure I.9 : Illustrations des différents complexes de surface attendus dans le système goethite/sulfate. En ce qui concerne les complexes de sphère externe, seule une partie de la sphère de solvation a été représentée ici et les complexes de contact des sphères de solvation n'ont pas été représentés. Les images ont été extraites de [I.149].

### 3. Déshydratation de l'interface goethite/solution aqueuse de sulfates

L'adsorption des ions sulfate à l'interface goethite/solution a déjà été étudiée et il en est de même pour le résultat du séchage de l'interface solide/solution [I.136,I.137,I.84,I.155,I.153,I.150]. Ces travaux ont utilisé les résultats du séchage pour déterminer la spéciation de surface à l'interface solide/solution sans investiguer l'impact du séchage sur le système, que ce soit en interprétant des spectres IR accompagnés de données potentiométriques [I.137], en les comparant avec des spectres EXAFS d'échantillons séchés [I.152,I.153] ou en étudiant des spectres IR seuls [I.136]. Ces travaux mettent en évidence l'intérêt d'explorer le lien entre interface solide/solution et solide/gaz pour faciliter les mesures ainsi que les comparaisons entre techniques *in situ* et *ex situ*. Si les spectres d'interfaces séchées ont été analysés, ils l'ont été sans l'aide d'une procédure d'ajustement de courbes gaussiennes ce qui est un obstacle à l'analyse du spectre en terme de bandes et de modes de vibrations. Dans le tableau I.2 se trouvent les nombres d'ondes des spectres d'interfaces séchées relevés. Les différences entre les protocoles utilisés ainsi que le manque de précision sur les paramètres expérimentaux du séchage gênent quelque peu la comparaison mais il est possible de dire que les signaux se trouvent à peu près dans la même région et que de manière générale trois bandes principales sont mises en évidence. En parallèle des bandes détectées dans la littérature sur les interfaces solide/solution après séchage, des bandes correspondant à différents systèmes susceptibles d'exister à la surface ont été ajoutées. Parmi elles, des sels de sulfate plus ou moins hydratés, des sels de pyrosulfate et l'ion bisulfate  $\text{HSO}_4^-$  microsolvaté.

| réf     | $\nu_1$                  | $\nu_3$             | pH            | électrolyte support                   | concentration         | État/interface | espèce                                                        | substrat                         |
|---------|--------------------------|---------------------|---------------|---------------------------------------|-----------------------|----------------|---------------------------------------------------------------|----------------------------------|
| [I.156] | 992                      | 1101,1131,1152      | —             | —                                     | —                     | solide         | $\text{Na}_2\text{SO}_4$                                      | —                                |
| [I.156] | 988                      | 1083,1113,1131      | —             | —                                     | —                     | solide         | $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$           | —                                |
| [I.156] | 983                      | 1092,1106,1145      | —             | —                                     | —                     | solide         | $\text{K}_2\text{SO}_4$                                       | —                                |
| [I.156] | 975                      | 1064,1083,1091      | —             | —                                     | —                     | solide         | $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$                                  | —                                |
| [I.89]  | 985                      | 1030,1120,1190      | —             | —                                     | —                     | solide         | Schwertmannite                                                | —                                |
| [I.157] | 1049                     | 1235-1237,1185-1166 | —             | —                                     | —                     | cluster        | $\text{HSO}_4^- \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$<br>( $n=3-12$ ) | —                                |
| [I.158] | 1061,1108,1184,1249,1295 |                     | —             | —                                     | —                     | solide         | $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$                             | —                                |
| [I.159] | 1045,1092,1256,1306      |                     | —             | —                                     | —                     | solide         | $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7^*$                           | —                                |
| [I.160] | 1053,1101,1205,1249,1289 |                     | —             | —                                     | —                     | solide         | $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$                             | —                                |
| [I.147] | 980                      | 1042, 1126, 1200    | $\approx 4^*$ | removed                               | removed               | solide/gaz     | BB                                                            | hematite                         |
| [I.138] | 970                      | 1145, 1045          | $>5^*$        | removed                               | removed               | solide/gaz     | MM                                                            | goethite                         |
| [I.138] | 970                      | 1145, 1045, 1220    | $<5^*$        | removed                               | removed               | solide/gaz     | HM                                                            | goethite                         |
| [I.136] | 965                      | 1040, 1141, 1254    | $\approx 3$   | KCl 0,01 mol/L                        | —                     | solide/gaz     | BB                                                            | goethite                         |
| [I.136] | 970                      | 1060, 1120, 1200    | $\approx 3$   | KCl 0,01 mol/L                        | —                     | solide/gaz     | BB                                                            | akaganeite                       |
| [I.136] | 970                      | 1040, 1128, 1200    | $\approx 3$   | KCl 0,01 mol/L                        | —                     | solide/gaz     | BB                                                            | hematite                         |
| [I.136] | 970                      | 1040, 1115, 1155    | 4,5           | KCl 0,01 mol/L                        | —                     | solide/gaz     | BB                                                            | $\text{Fe}(\text{OH})_3$ amorphe |
| [I.153] | 977                      | 1043, 1121, 1175    | 4             | $\text{NaNO}_3$ 0,1 mol/L (filtrated) | 0,1 mol/L (filtrated) | solide/gaz     | BB                                                            | ferrihydrite                     |
| [I.153] | —                        | 1102                | 4             | $\text{NaNO}_3$ 0,1 mol/L (filtrated) | 0,1 mol/L (filtrated) | solide/gaz     | sphère externe                                                | ferrihydrite                     |

Tableau I.2 : Récapitulatif des nombres d'onde de groupements sulfate pour différents systèmes retrouvés dans la littérature. Les modes  $\nu_1$  et  $\nu_3$  sont séparés ainsi que les types de systèmes étudiés et les détails de chaque système sont précisés.

En ce qui concerne les bandes attendues dans les spectres de l'interface solide/solution séchée, le tableau I.2 montre plusieurs nombres d'ondes mis en avant dans la littérature. Par ailleurs, les nombres d'ondes de composés solides ou microsolvatés sont également montrés pour permettre de discriminer entre les espèces adsorbées ou présentes sous la forme de sels. Les ions pyrosulfate ont déjà été proposés comme espèce de surface dans la littérature [I.84] et c'est pourquoi les bandes IR de sels de pyrosulfate sont également présentes dans le tableau I.2. L'étude du tableau I.2 montre que l'espèce majoritaire proposée dans les interfaces à sec est le complexe BB. Le tableau I.2 montre également qu'il peut être difficile de discriminer toutes les espèces de sulfate sur le seul critère des nombres d'ondes des bandes issues des modes de vibration  $\nu_3$  car elles se trouvent généralement dans la même région qui est relativement restreinte ( $140\text{ cm}^{-1}$  pour deux ou trois bandes). Ce sont les modes  $\nu_1$  qui vont donc permettre d'orienter l'interprétation.

#### **4. Adsorption des molybdates à la surface de la lépidocrocite: interface solide/solution**

La connaissance de l'interface solide/solution est essentielle pour étudier l'interface solide/gaz qui est obtenue à la suite du séchage et son étude aurait dû être une confirmation rapide de travaux précédents [I.37]. Toutefois, l'observation de nouvelles bandes en dehors de l'intervalle de nombres d'ondes étudié dans la littérature nécessite une révision du système dans le but de compléter les découvertes déjà faites et ainsi d'approfondir les connaissances relatives au point de départ du séchage.

Les molybdates peuvent polymériser en solution mais il semble que la conclusion des travaux portant sur la polymérisation à l'interface (hydr)oxyde de fer/solution soit que l'état final (polymère adsorbé à la surface) ne soit pas possible à la surface de la lépidocrocite [I.161]. D'autres travaux semblent indiquer que ce polyanion ne peut être adsorbé que réversiblement (sphère externe) à la surface d'autres oxydes ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) [I.162]. Pour ne pas rendre le système trop complexe, il va être intéressant de se placer dans des conditions expérimentales pour lesquelles aucun polymère n'est présent en solution et évaluer l'impact de la surface sur ce phénomène.

Les ions molybdates en solution peuvent changer de géométrie en fonction du pH: l'anion  $\text{MoO}_4^{2-}$  est stable sous forme tétraédrique ( $T_d$ ) alors que les formes protonées  $\text{HMoO}_4^-$  et  $\text{H}_2\text{MoO}_4$  ont tendance à accepter deux molécules d'eau dans leur sphère de coordination primaire pour devenir octaédriques ( $O_h$ ) [I.163]. La question de la géométrie de l'adsorbat se pose donc et les travaux réalisés sur le même système ont montré à l'aide de la modélisation moléculaire [I.165] que la forme octaédrique des complexes de surface est instable et que les molybdates sont adsorbés sous la forme de tétraèdres à la surface de la lépidocrocite quel que soit le degré de protonation. Cette information peut justifier le fait que la polymérisation de surface de ces oxyanions est impossible sur ce substrat [I.166].

Comme dans le cas des sulfates (chapitres III et IV), il faut d'abord connaître l'interface solide/solution avant le séchage dans le but de comprendre son évolution vers une interface solide/gaz. L'interface solide/solution a été peu étudiée par spectroscopie et les systèmes concernés ont notamment traité de l'adsorption dans les composés lamellaires [I.164] et les oxydes de fer [I.166, I.37, I.165].

#### **5. Déshydratation de l'interface lépidocrocite/solution aqueuse de molybdate**

Le passage d'une interface solide/solution à une interface solide/gaz dans ce système permettrait de mieux comprendre les changements en surface et au-dessus de la surface (couche diffuse) au cours du séchage en regardant l'état de polymérisation des molybdates après séchage. En effet, une des caractéristiques principales de cet oxoanion est de pouvoir polymériser en solution [I.164, I.161]. Bien qu'il ait été montré dans la littérature que la polymérisation à la surface de la lépidocrocite n'avait pas lieu en contact avec la solution [I.161], les transformations ayant lieu au cours du séchage (modification de la géométrie, accumulation de l'adsorbat au voisinage de la surface, dégradation du substrat) pourraient rendre cette polymérisation favorable. La dissociation des polymolybdates à la surface de différents substrats a été proposée [I.162] mais l'hypothèse n'a pas encore été testée dans ces conditions (séchage) pour les (hydr)oxydes de fer, d'autant plus que la polymérisation à la surface de l'hématite a été mise en évidence à l'interface solide/solution [I.140]. Dans la littérature, le séchage est généralement peu contrôlé et effectué en même temps ou juste avant une étape de calcination ce qui empêche de

déterminer les rôles respectifs du séchage ainsi que du chauffage sur le devenir de cette espèce en surface [I.162-I.167,I.55].

Si le séchage de l'interface solide/solution a été étudié dans le cas des sulfates (III.3), il n'en est rien en ce qui concerne les molybdates. Les solides imprégnés avec des solutions de molybdates sont généralement des phases actives supportées [I.130,I.168] ou alors ce sont des molybdates de fer présentant des environnements intéressants au niveau des anions mais bien différents des interfaces étudiées ici. En effet, cette dernière comporte différentes espèces (dues au séchage sans rinçage préalable) et le dépôt n'est pas stoechiométrique et encore moins organisé [I.169-I.171]. De plus, dans le cas d'imprégnation, il est bien souvent question de la déposition de polymolybdates plutôt que de monomolybdates à la surface. L'analyse d'un nouveau système va donc être difficile à comparer avec la littérature existante mais va permettre d'étudier un nouvel aspect des molybdates déposés en surface.

## **6. Adsorption, séchage et réhydratation partielle des phtalates à la surface de la goethite**

C'est au cours d'un séjour de deux mois et demi au Japon dans le cadre du programme d'été de la *Japan Society for the Promotion of Science (JSPS)* que les travaux du chapitre VII ont été réalisés.

Le sujet est l'étude du comportement du phtalate adsorbé sur la goethite dans des conditions d'humidité insaturée. De la même manière que pour le séchage, peu de travaux ont été réalisés dans ce cadre [I.173] alors que l'adsorption des phtalates à l'interface solide/solution sur la goethite est bien connue.

Ces résultats ont été obtenus à l'université d'Osaka, sous la supervision du professeur Satoru Nakashima et ont été suffisamment intéressants pour commencer la rédaction d'un article. C'est pour cette raison que le chapitre VII est inclus au présent manuscrit sous forme d'article scientifique. Le journal visé est *Journal of Colloid and Interface Science*.

## **7. Etude de l'orientation des substrats et adsorbats : la spectroscopie ATR-IR polarisée**

Comme il a été expliqué plus haut, la chimisorption d'une molécule sur une surface entraîne une perte de la liberté de rotation et limite alors l'orientation entre la surface du substrat et la molécule d'adsorbat. Or pour réaliser la mesure de l'orientation des molécules adsorbées par rapport à la surface du substrat, il est important que l'orientation du substrat lui-même par rapport au système de coordonnées fixes du cristal ATR soit connue et constante. C'est pourquoi la méthode d'adsorption de molécules communément utilisée en ATR-IR est idéale pour les mesures d'orientation car le substrat est sous la forme d'un dépôt considéré comme immobile au cours de l'expérience. Plus encore, pour qu'une anisotropie au niveau de l'adsorbat soit visible par spectroscopie ATR-IRP, il faut que le dépôt présente lui aussi une anisotropie. Ce point limite d'ores et déjà les substrats pouvant être utilisés pour ce genre de technique car, pour obtenir un dépôt anisotrope, il est nécessaire d'avoir des particules anisotropes à déposer sur la cristal ATR et que ces dernières forment un dépôt lui aussi anisotrope. Ainsi, des particules sphériques ne pourront pas être utilisées car le dépôt formé sera entièrement isotrope et donc l'anisotropie due à l'adsorption d'une molécule sera effacée par l'isotropie du dépôt de substrat. Le problème est analogue dans le cas de particules cubiques.

Associée au besoin d'anisotropie, une connaissance des faces cristallines du substrat exposées est obligatoire pour l'utilisation de cette technique. En effet, il est facile d'envisager qu'un dépôt anisotrope peut également présenter une anisotropie de réactivité vis-à-vis de l'adsorbat. Ce faisant, il est important de connaître la réactivité des faces en présence pour éviter des contresens dans l'interprétation des données. Ainsi, un système idéal sur lequel utiliser ce genre de technique de caractérisation est un solide dont les particules sont anisotropes et dans lequel la face cristallographique la plus abondante est aussi la plus réactive. A défaut d'avoir cette combinaison, utiliser un substrat présentant une anisotropie telle que l'écart de réactivité est compensé par l'écart de surface des différentes faces exposées semble être un bon compromis.

La spectroscopie ATR-IR polarisée a été utilisée dans la littérature pour étudier des films de Langmuir-Blodgett [I.172] qui présentent par définition une anisotropie importante [I.37]. Dans ces travaux, la partie théorique est développée de manière importante pour pouvoir déterminer l'orientation

des molécules constitutives du film à la surface du substrat selon l'arrangement du film directement à partir du spectre. Cette technique a également été utilisée pour étudier l'arrangement de tensio-actifs sur une surface de silice [I.174]. D'autres travaux ont été effectués sur un système similaire [I.79] et se sont concentrés sur la conversion des données  $A_s$  et  $A_p$  en coordonnées cartésiennes  $A_x$ ,  $A_y$  et  $A_z$ . L'orientation de nanoparticules de bentonite se déposant sur une surface plane (cristal ATR) recouverte de magnétite a pu être déterminée en comparant les dichroïsmes respectifs des deux phases [I.175] à partir des composantes de l'absorbance de particules de bentonite à celles de la surface de magnétite sur laquelle les objets se déposent. Cette application de la spectroscopie ATR-IRP a également été utilisée pour étudier l'orientation de particules de smectites sur le cristal ATR [I.176]. L'orientation des nitrates intercalés dans des hydroxydes doubles lamellaires (LDH) a également pu être déterminée par ATR-IR polarisée. L'orientation d'adsorbats sur des hydroxydes métalliques a été mise en évidence pour la première fois sur la lépidocrocite [I.37], puis sur la goethite [I.165] mais les travaux n'ont montré l'orientation que pour un seul spectre correspondant à une seule composition ce qui a fait office de preuve de concept et ouvre la voie à l'étude de l'évolution de cette orientation en fonction de la composition de la solution.

L'adsorption de molécules à l'interface solide/solution est un phénomène complexe faisant participer la charge électrique de la surface. Non seulement la charge électrique de surface influe sur l'interaction des espèces en solution avec les surfaces solides, mais aussi sur les interactions des particules entre elles. Les dépôts de particules étudiés par spectroscopie présentent une charge électrique non-nulle à leur surface (I.3.) et c'est cette charge électrique de surface qui est responsable des phénomènes d'agrégation, de floculation et de sédimentation en suspension. Ces phénomènes sont expliqués par le modèle DLVO [I.177]. Dans un dépôt de substrat fabriqué au-dessus du cristal ATR dans le but d'étudier l'adsorption de molécules *in situ*, les charges des nanoparticules agrégées (formant le dépôt) seront identiques en signe et/ou en valeur. La question du changement d'arrangement des nanoparticules du dépôt à cause de la répulsion électrostatique des charges électriques identiques peut alors se poser.

L'attribution des bandes IR mises en évidence dans le chapitre V du présent manuscrit implique des orientations particulières des molécules de molybdate adsorbées à la surface de la lépidocrocite. La spectroscopie ATR-IRP permet de discuter ces attributions sur la base de l'orientation des groupements détectés par rapport à la surface de la lépidocrocite.

Enfin, l'utilisation de la spectroscopie ATR-IRP sur des matériaux anisotropes dont la composition est difficile à déterminer par spectroscopie IR non polarisée peut bénéficier de la mesure d'orientation en ajoutant une nouvelle règle (orientationnelle) de sélection. C'est le cas notamment pour l'Oxyde de Graphite (OG) qui présente une forte anisotropie jusqu'au niveau moléculaire et l'exploitation de cette caractéristique par spectroscopie ATR-IRP permet d'attribuer les signaux IR avec plus d'aise et d'affiner la caractérisation de l'OG qui est un matériau bidimensionnel utilisé pour de nombreuses applications [I.178].

L'Oxyde de Graphite (OG) est un matériau fabriqué à partir de l'oxydation du graphite en suspension en présence d'oxydants plus ou moins violents [I.179]. Ce faisant, des atomes d'oxygène sont incorporés dans les feuillets de graphite, dont les atomes de carbone sont hybridés  $sp^2$  (géométrie trigonale plane), sous la forme de groupements fonctionnels. Ces groupements sont localisés de deux façons : sur les extrémités du feuillet (groupement péri-feuillet) et à l'intérieur de ce dernier (groupement intra-feuillet). En ce qui concerne les groupements péri-feuillet, l'oxygène substitue un hydrogène permettant la saturation d'un atome de carbone péri-feuillet. L'orientation dans le plan du feuillet est donc *a priori* conservée. En revanche, dans le cas des groupements intra-feuillet, les atomes de carbone hybridés  $sp^2$  sont obligés de modifier leur hybridation ( $sp^2 \rightarrow sp^3$ , géométrie tétraédrique) et par conséquent la liaison supplémentaire est globalement orientée perpendiculairement au plan du feuillet. Cela donne un écart important dans l'orientation des différents groupements fonctionnels du GO (figure I.10) et, en fabriquant un film anisotrope, il est possible de s'attendre à pouvoir attribuer les différents groupements sur la base de leurs signaux IR [I.180-I.184]. Des groupements pour lesquels l'attribution n'est pas toujours unanime dans la littérature. Ainsi, en ajoutant les informations d'orientation obtenues par l'utilisation d'une radiation incidente linéairement polarisée, il va être possible d'avancer sur l'attribution des bandes et de révéler de nouveaux signaux.



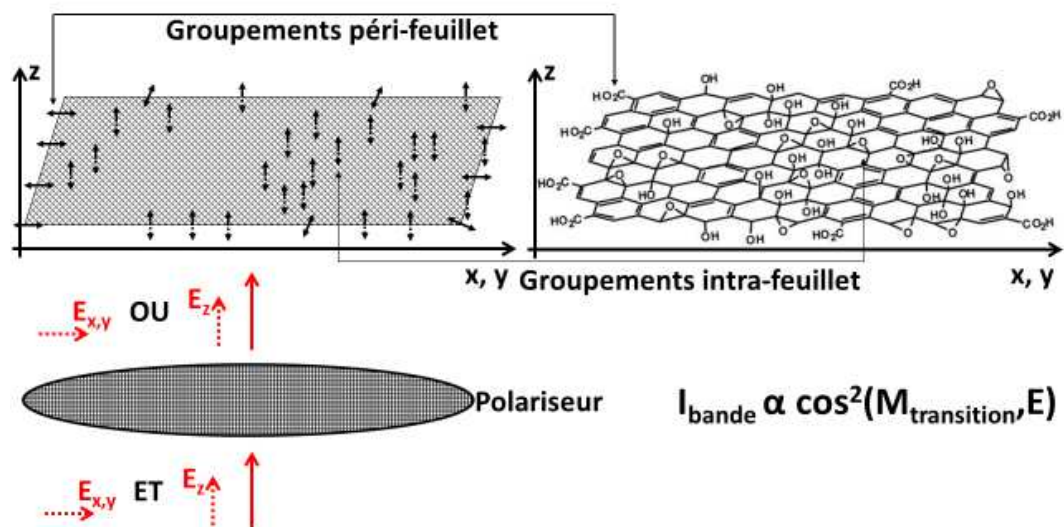


Figure I.10: Schéma du principe de la mesure, les doubles flèches constituent les moments de transition dipolaire associés aux modes d'élongation des groupements de l'oxyde de graphite.

## Bibliographie:

- [I.1] Henrich, V., *E. Rep. Prog. Phys.* **1985**, 48, 1481-1541
- [I.2] Al-Abdalah, H., A.; Grassian, V., *H. Surf. Sci. Rep.* **2003**, 52, 63-161
- [I.3] Rouquerol, F.; Rouquerol, J.; Sing, K., S., W.; Llewellyn, P.; Maurin, G. 10. Adsorption by Metal Oxides. *Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications*, 3, Academic Press: Amsterdam, Boston, Heidelberg, London, New York, Oxford, Paris, San Diego, San Francisco, Sydney, Tokyo 2015 287-288
- [I.4] Boehm, H.-P.; Knözinger, H. Nature and Estimation of Functional Groups on Solid Surfaces. *Catalysis*, 1; Anderson, J., R., Boudart, M., eds. Springer-Verlag: Berlin, Heidelberg 1983 148-149
- [I.5] Busca, G. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1999**, 1, 723-736
- [I.6] Chandrasekharan, R.; Zhang, L.; Ostroverkhov, V.; Prakash, S.; Wu, Y.; Shen, Y.-R.; Shannon, M., A. *Surf. Sci.* **2008**, 602, 1466-1474
- [I.7] Chizallet, C.; Digne, M.; Arrouvel, C.; Raybaud, P.; Delbecq, F.; Costentin, G.; Che, M.; Sautet, P.; Toulhoat, H. *Top. Catal.* **2009**, 52, 1005-1016
- [I.8] Rouquerol, F.; Rouquerol, J.; Sing, K., S., W.; Llewellyn, P.; Maurin, G. 10. Adsorption by Metal Oxides. *Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications*, 3, Academic Press: Amsterdam, Boston, Heidelberg, London, New York, Oxford, Paris, San Diego, San Francisco, Sydney, Tokyo 2015 325-331
- [I.9] Barron, V.; Torrent, J. *J. Colloid. Interface Sci.* **1996**, 177, 407-410
- [I.10] Warlimont, H. 1.3 Rudiments of Crystallography. *Springer's Handbook of Condensed Matter and Materials Data*, 1; Martienssen, W., Warlimont, H. Springer: Berlin, Heidelberg 2005 28-29
- [I.11] Prélôt, B.; Villéras, F.; Pelletier, M.; Gérard, G.; Gaboriaud, F.; Ehrhardt, J.-J.; Perrone, J.; Fedoroff, M.; Jeanjean, J.; Lefèvre, G.; Mazerolles, L.; Pastol, J.-L.; Rouchaud, J.-C.; Lindecker, C. *J. Colloid. Interface Sci.* **2003**, 261, 244-254
- [I.12] Boehm, H.-P.; Knözinger, H. Nature and Estimation of Functional Groups on Solid Surfaces. *Catalysis*, 1, Anderson, J., R., Boudart, M., eds. Springer-Verlag: Berlin, Heidelberg 1983 44-72
- [I.13] Digne, M.; Sautet, P.; Raybaud, P.; Euzen, P.; Toulhoat, H. *J. Catal.* **2004**, 226, 54-68
- [I.14] Caron, F.; Rivallan, M.; Humbert, S.; Daudin, A.; Bordiga, S.; Raybaud, P. *J. Catal.* **2018**, 361, 62-72
- [I.15] Zecchina, A.; Lambretti, C.; Bordiga, S. *Catal. Today* **1998**, 41, 169-177
- [I.16] Laumon-Pernot, H. *Catal. Rev.* **2006**, 48, 315-361
- [I.17] Piasecki, W.; Rudzinski, W.; Charmas, R. *J. Phys. Chem. B* **2001**, 105, 9755-9771
- [I.18] Thomas, F.; Prélôt, B.; Villiéras, F.; Cases, J.-M. *C. R. Geoscience* **2002**, 334, 633-648
- [I.19] Hiemstra, T.; De Witt, J., C., M.; Van Riemsdijk, W., H. *J. Colloid Interf. Sci.* **1989**, 133, 106-117
- [I.20] Hiemstra, T.; Van Riemsdijk, W., H.; Bolt, G., H. *J. Colloid Interf. Sci.* **1989**, 133, 91-104
- [I.21] Bourikas, K.; Kordulis, C.; Lycourghiotis, A. *Adv. Colloid Interfac.* **2006**, 121, 111-130
- [I.22] Pauling, L. 18. Lithium, Beryllium, Boron, and Silicon and Their Congeners. *General Chemistry*, 3; Dover Publications, Inc.: New York 1970 619
- [I.23] Pauling, L. *J. Am. Chem. Soc.* **1929**, 51, 1010-1026
- [I.24] Hiemstra, T.; Venema, P.; Van Riemsdijk, W., H. *J. Colloid. Interface Sci.* **1996**, 184, 680-692
- [I.25] Brown, I., D. *Chem. Soc. Rev.* **1978**, 3, 359-376
- [I.26] Sahai, N.; Sverjensky, D., A. *Geochim. Cosmochim. Acta* **1997**, 61, 2827-2848
- [I.27] Sverjensky, D., A. *Geochim. Cosmochim. Acta* **1994**, 58, 3123-3129
- [I.28] Kosmulski, M. 2 Methods *Surface charging and point of zero charge*, 1; surfactant science series; CRC Press: Boca Raton, FL 2009 59-65
- [I.29] Kosmulski, M. 2 Methods *Surface charging and point of zero charge*, 1; surfactant science series; CRC Press: Boca Raton, FL 2009 74-80
- [I.30] Houston, P. 6. Reactions at Solid Surfaces. *Chemical Kinetics and Reaction Dynamics*, 1; Dover Publications, Inc.: New York, Mineola
- [I.31] Weissmüller, J. *Curr. Opin. Chem. Eng.* **2019**, 24, 45-53
- [I.32] Kallay, N.; Zalac, S. *J. Colloid Interface Sci.*, 2000, 230, 1-11
- [I.33] McNaught, A., D., Wilkinson, A. *IUPAC's Compendium of Chemical Terminology*, 2; Blackwell Scientific Publications: Oxford 1997 761

- [I.34] Jordan, N.; Ritter, A.; Foerstendorf, H.; Scheinost, A., C.; Weib, S.; Heim, K.; Grenzer, J.; Mücklich, A.; Reuther, H. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2013**, 103, 63-75
- [I.35] Gordon, R., G. *J. Chem. Phys.* **1966**, 44, 1830-1836
- [I.36] Otte, K.; Schmahl, W., W.; Pentcheva, R. *J. Phys. Chem. C* **2003**, 67, 4223-4230
- [I.37] Davantès, A.; Costa, D.; Lefèvre, G. *J. Phys. Chem. C* **2016**, 120, 11871-11881
- [I.38] Dobson, K., D.; McQuillan, A., J. *Spectrochim. Acta A* **1999**, 55, 1395-1405
- [I.39] Davantès, A. Apport de la spectroscopie infra-rouge in situ à l'étude des réactions de complexation à l'interface solide/solution. Ph.D., Université Pierre et Marie Curie, Paris, Sept. 2015.
- [I.40] Rietra, R., P., J., J.; Hiemstra, T.; Van Riemsdijk, W., H. *J. Colloid. Interface Sci.* **1999**, 218, 511-521
- [I.41] Hiemstra, T.; Rahnemaie, R.; Van Riemsdijk, W., H. *J. Colloid. Interface Sci.* **2004**, 278, 282-290
- [I.42] Rahnemaie, R.; Hiemstra, T.; Van Riemsdijk, W., H. *J. Colloid. Interface Sci.* **2006**, 297, 379-388
- [I.43] Atouei, M., T.; Rahnemaie, R.; Kalanpa, E., G.; Davoodi, M., H. *Chem. Geol.* **2016**, 437, 19-29
- [I.44] Ridley, M., K.; Hiemstra, T.; Van Riemsdijk, W., H.; Machesky, M., L. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2009**, 73, 1841-1856
- [I.45] Hiemstra, T.; Van Riemsdijk, W., H. *J. Colloid. Interface Sci.* **1996**, 179, 488-508
- [I.46] Brown, I., D. *Chem. Rev.* **2009**, 109, 6858-6919
- [I.47] Hiemstra, T.; Van Riemsdijk, W., H. *J. Colloid. Interface Sci.* **2006**, 301, 1-18
- [I.48] Brown, M., A.; Goel, A.; Abbas, Z. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2016**, 55, 3790-3794
- [I.49] Brown, M., A.; Bossa, G., V.; May, S. *Langmuir* **2015**, 31, 11477-11483
- [I.50] Robinson, R., A.; Stokes, R., H. 1. PROPERTIES OF IONIZING SOLVENTS. *Electrolyte Solutions*, 1; Dover Publications, Inc.: New York 2002 6-12
- [I.51] Roncaroli, F.; Blesa, M., A. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, 12, 9938-9944
- [I.52] Shchukarev, A.; Sjöberg, S. *Surf. Sci.* **2005**, 584, 106-112
- [I.53] Siretanu, I.; Ebeling, D.; Andersson, M., P.; Svane Stipp, S., L.; Philipse, A.; Stuart Cohen, M.; van den Ende, D.; Mugele, F. *Sci. Rep.-UK* **2014**, 4, 4956-4962
- [I.54] Kilpatrick, J., I.; Loh, S.-H.; Jarvis, S., P. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 2628-2634
- [I.55] Hamamoto, M.; Katsura, M.; Nishiyama, N.; Tonoue, R.; Nakashima, S. *e.-J. Surf. Sci. Nanotechnol.* **2015**, 13, 301-306
- [I.56] Bourikas, K.; Kordulis, C.; Lycourghiotis, A. *Catal. Rev.* **2006**, 48, 363-444
- [I.57] Larkin, P. 2. Group frequencies. *IR and Raman Spectroscopy*, 1; Elsevier: Amsterdam, Boston, Heidelberg, London, New York, Oxford, Paris, San Diego, San Francisco, Sydney, Tokyo 2011 8-13
- [I.58] Pribil, A., B.; Hofer, T., S.; Vchirawongkwin, V.; Randolph, B., R.; Rode, B., M. *Chem. Phys.* **2008**, 346, 182-185
- [I.59] Wilson, Jr., E., B.; Decius, J., C.; Cross, P., C. 2. The Vibration of Molecules. *Molecular Vibrations: The Theory of Infrared and Raman Vibrational Spectra*, 1; Dover Publications, Inc.: New York 1955 38-39
- [I.60] Hollas, J., M. 2. Electromagnetic Radiation and Its Interaction with Atoms and Molecules. *Modern Spectroscopy*, 2; John Wiley & Sons: Chichester, New York, Brisbane, Toronto, Singapore 1992 31-32
- [I.61] Larkin, P. 2. Basic Principles. *IR and Raman Spectroscopy*, 1; Elsevier: Amsterdam, Boston, Heidelberg, London, New York, Oxford, Paris, San Diego, San Francisco, Sydney, Tokyo 2011 22-25
- [I.62] Skinner, J., L.; Moerner, W., E. *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 13251-13262
- [I.63] Taj, S.; Baird, D.; Rosu-Finsen, A.; McCoustra, M., R., S. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, 19, 7990-7995
- [I.64] Humbert, J.; Ramseyer, C.; Girardet, C. *J. Mol. Struct.-Theochem* **2003**, 663, 187-199
- [I.65] Asay, D., B.; Kim, S., H. *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 16760-16763
- [I.66] Stuart, B., H. 2. Experimental Methods. *Infrared spectroscopy: fundamentals and applications*, Analytical Techniques in the Sciences; John Wiley & Sons: Chichester 2004 25-27
- [I.67] Venyaminov, S., Y.; Prendergast, F., G. *Anal. Biochem.* **1997**, 248, 234-245
- [I.68] Fringeli, U., P. ATR and Reflectance IR Spectroscopy, Applications. *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry*, 3; Lindon, J., C., Tranter, G., E., Koppenaal, D., W. Academic Press: Oxford, San Diego, Cambridge, 2017 1 118

- [I.69] Hancer, M; Sperline, R., P.; Miller, J., D. *App. Spectrosc.* **2000**, 54, 138-143
- [I.70] Huang, J., B.; Urban, M., W. *Appl. Spectrosc. Rev.* **1992**, 46, 1014-1019
- [I.71] Tejedor-Tejedor, M., I.; Anderson, M., A. *Langmuir* **1986**, 2, 203-210
- [I.72] Larkin, P. 3. Instrumentation and Sampling Method. *IR and Raman Spectroscopy*, 1; Elsevier: Amsterdam, Boston, Heidelberg, London, New York, Oxford, Paris, San Diego, San Francisco, Sydney, Tokyo, 2011 40
- [I.73] Fringeli, U., P. ATR and Reflectance IR Spectroscopy, Applications. *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry*, 3; Lindon, J., C., Tranter, G., E., Koppenaal, D., W. Academic Press: Oxford, San Diego, Cambridge, 2017 1 120-122
- [I.74] Tranter, G., E. FTIR Spectroscopy of Aqueous Solutions. *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry*, 3; Lindon, J., C., Tranter, G., E., Koppenaal, D., W. Academic Press: Oxford, San Diego, Cambridge 2017 1 762-769
- [I.75] Kitadai, N.; Sawai, T.; Tonoue, R.; Nakashima, S.; Katsura, M.; Fukushi, K. *J. Solution Chem.* **2014**, 43, 1055-1077
- [I.76] Lefèvre, G. *Adv. Colloid Interfac.* **2004**, 107, 109-123
- [I.77] McQuillan, A., J. *J. Adv. Mater.* **2001**, 13, 1034-1038
- [I.78] Fringeli, U., P. ATR and Reflectance IR Spectroscopy, Applications. *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry*, 3; Lindon, J., C., Tranter, G., E., Koppenaal, D., W. Academic Press: Oxford, San Diego, Cambridge, 2017 1 115-129
- [I.79] Ras, R., H., A.; Schoonheydt, R., A.; Johnston, C., T. *J. Phys. Chem. A* **2007**, 111, 8787-8791
- [I.80] Laane, J.; Ocola, E., J. *Acta Appl. Math.* **2012**, 118, 3-24
- [I.81] Pettinari, C., Santini, C. FTIR Spectroscopy of Aqueous Solutions. *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry*, 3; Lindon, J., C., Tranter, G., E., Koppenaal, D., W. Academic Press: Oxford, San Diego, Cambridge, 2017 1 349-350
- [I.82] Nakamoto, K.; Fujita, J.; Tanaka, S.; Kobayashi, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, 79, 4904-4908
- [I.83] Degenhardt, J.; McQuillan, A., J. *Langmuir* **1999**, 15, 4595-4602
- [I.84] Hug, S., J. *J. Colloid. Interface Sci.* **1997**, 188, 415-422
- [I.85] Elzinga, E., J.; Sparks, D., L. *J. Colloid. Interface Sci.* **2007**, 308, 53-70
- [I.86] Ritzhaupt, G.; Devlin, J., P. *J. Chem. Phys.* **1975**, 62, 1982-1986
- [I.87] Ritzhaupt, G.; Devlin, J., P. *J. Phys. Chem.* **1975**, 79, 2265-2269
- [I.88] Hug, S., J.; Sulzberger, B. *Langmuir* **1994**, 10, 3587-3597
- [I.89] Boily, J.-F.; Gassman, P., L.; Peretyazhko, T.; Szanyi, J.; Zachara, J., M. *Environ. Sci. Technol.* **2010**, 44, 1185-1190
- [I.90] Stuart, B., H. Spectral Analysis. *Infrared spectroscopy: fundamentals and applications*, Analytical Techniques in the Sciences; John Wiley & Sons: Chichester, 2005 67-70
- [I.91] Maddams, W., F. *Appl. Spectrosc.* **1980**, 34, 245-267
- [I.92] Griffiths, P., R. IR Spectroscopic Data Processing. *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry*, 3; Lindon, J., C., Tranter, G., E., Koppenaal, D., W. Academic Press: Oxford, San Diego, Cambridge 2017 1 433-434
- [I.93] Seshadri, K., S.; Jones, R., N. *Spectrochim. Acta* **1963**, 19, 1013-1085
- [I.94] Stuart, B., H. Spectral Analysis. *Infrared spectroscopy: fundamentals and applications*, Analytical Techniques in the Sciences; 1; John Wiley & Sons: Chichester 2004 56-57
- [I.95] Thorne, A., P. 10. Width and shape of spectral lines. *Spectrophysics*, 2, Chapman and Hall: London, New York 1988 257-262
- [I.96] Ashworth, S., H. Principles of Absorption and Fluorescence. *An Introduction to Laser Spectroscopy*, 2; Andrews, D., L., Demidov, A., A. Springer Science+Business Media: New York 2002 43-48
- [I.97] Wilson, Jr., E., B.; Decius, J., C.; Cross, P., C. 3. Wave mechanics and vibration of molecules *Molecular Vibrations: The Theory of Infrared and Raman Vibrational Spectra*, 1; Dover Publications, Inc.: New York 1955 38-39
- [I.98] Hollas, J., M. 2. Electromagnetic Radiation and Its Interaction with Atoms and Molecules. *Modern Spectroscopy*, 2; John Wiley & Sons: Chichester, New York, Brisbane, Toronto, Singapore 1992 32-35
- [I.99] Van Vleck, J., H.; Weisskopf, V., F. *Rev. Mod. Phys.* **1945**, 17, 227-236
- [I.100] Marabella, L., J. *Appl. Spectrosc. Rev.* **1973**, 7, 313-355

- [I.101] Ewing, G., E. *Accounts Chem. Res.* **1969**, 2, 168-174
- [I.102] Gordon, R., G. *J. Chem. Phys.* **1965**, 43, 1307-1312
- [I.103] Williams, G. *Chem. Soc. Rev.* **1978**, 7, 89-131
- [I.104] Shimizu, H. *J. Chem. Phys.* **1965**, 43, 2453-2465
- [I.105] Steele, D. IR Spectroscopy, Theory. *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry*, 3; Lindon, J., C., Tranter, G., E., Koppenaal, D., W. Academic Press: Oxford, San Diego, Cambridge 2017 1 465
- [I.106] Kubo, R., Toda, M., Hashitsume, N. 2. Physical Processes as Stochastic Processes. *Statistical Physics: Nonequilibrium Statistical Mechanics*, 2; Solid-State Sciences; Springer-Verlag: Berlin, Heidelberg 1991 2 41-48
- [I.107] Koch, W., Holthausen, M., C. 8 Molecular Structure and Vibrational Frequencies. *A chemist's to Density Functional Theory*, 2; Wiley-VCH: Verlag, 2001 130
- [I.108] Pinney, N.; Kubicki, J., D.; Middlemiss, D., S.; Grey, C., P.; Morgan, C. *Chem. Mater.* **2009**, 21, 5727-5742
- [I.109] Guo, H.; Barnard, A., S. *Phys. Rev. B* **2011**, 83, 094112(1-18)
- [I.110] Jacobsen, H., Cavallo, L. 4 Directions for Use of Density Functional Theory: A Short Instruction Manual for Chemists. *Handbook of Computational Chemistry*, Leszczynski, J.; Springer Science+Business Media: New York, 2012 109-125
- [I.111] Jacobsen, H., Cavallo, L. 4 Directions for Use of Density Functional Theory: A Short Instruction Manual for Chemists. *Handbook of Computational Chemistry*, Leszczynski, J.; Springer Science+Business Media: New York, 2012 98-107
- [I.112] Lewars, E., G. Chapter 5 Ab initio Calculations. *Computational Chemistry*, Springer Science+Business Media: New York, 2011 281-282
- [I.113] Cramer, C., J. 8 Density Functional Theory. *Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models*, 2; John Wiley & Sons: Chichester, 2004 249-250
- [I.114] Koch, W.; Holthausen, M., C. 4 The Hohenberg-Kohn Theorems. *A chemist's to Density Functional Theory*, 2; Wiley-VCH: Verlag, 2001 36-37
- [I.115] Koch, W.; Holthausen, M., C. 6 The Quest for Approximate Exchange-Correlation Functionals *A chemist's to Density Functional Theory*, 2; Wiley-VCH: Verlag, 2001 75-78
- [I.116] Hafner, J. *J. Comput. Chem.* **2008**, 29, 2044-2078
- [I.117] Davantès, A.; Costa, D.; Lefèvre, G. *J. Phys. Chem. C* **2016**, 120, 11871-11881
- [I.118] Koch, W.; Holthausen, M., C. 8 Molecular Structure and Vibrational Frequencies. *A chemist's to Density Functional Theory*, 2; Wiley-VCH: Verlag, 2001 130-134
- [I.119] Cramer, C., J. 9 Charge Distribution and Spectroscopic Properties. *Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models*, 2; John Wiley & Sons: Chichester, 2004 334-344
- [I.120] Karhanek, D. Self-Assembled Monolayers Studied by Density-Functional Theory. Ph.D., Wien Universität, Wien, 2010
- [I.121] Carteret, C.; De La Pierre, M.; Dossot, M.; Pascale, F.; Erba, A.; Dovesi, R. *J. Chem. Phys.* **2013**, 138, 014201-1-014201-12
- [I.122] Balan, E.; Lazzeri, M.; Delattre, S.; Méheut, M.; Refson, K.; Winkler, B. *Phys. Chem. Miner.* **2007**, 34, 621-625
- [I.123] Heiden, S.; Usvyat, D.; Saalfrank, P. *J. Phys. Chem. C* **2019**, 123, 6675-6684
- [I.124] Alonso-Martinez, S.; Rustad, J., R.; Goetz, A., F., H. *Am. Mineral.* **2002**, 87, 1215-1223
- [I.125] Tuckerman, M., E. *J. Phys.: Condens. Matter* **2002**, 14, 1297-1355
- [I.126] Digne, M.; Sautet, P.; Raybaud, P.; Euzen, P.; Toulhoat, H. *J. Catal.* **2004**, 226, 54-68
- [I.127] Chizallet, C.; Digne, M.; Arrouvel, C.; Raybaud, P.; Delbecq, F.; Costentin, G.; Che, M.; Sautet, P.; Toulhoat, H. *Top. Catal.* **2009**, 52, 1005-1016
- [I.128] Charreau, A.; Cavaillé, R. *Techniques de l'ingénieur* **1995**, J2480 V1
- [I.129] Brinker, C., J. *MRS Bulletin* **2004**, 29, 631-640
- [I.130] Carrier, X.; Marceau, E.; Che, M. *Pure Appl. Chem.* **2006**, 78, 1039-1055
- [I.131] Abdelwahed, W.; Degobert, G.; Stainmesse, S.; Fessi, H. *Adv. Drug Deliver. Rev.* **2006**, 58, 1688-1713
- [I.132] Guo, J., J.; Lewis, J., A. *J. Am. Ceram. Soc.* **1999**, 82, 2345-2358
- [I.133] Mielniczuk, B.; Hueckel, T.; El Youssoufi, M., S. *Granul. Matter*, **2014**, 16, 815-828

- [I.134] Zhao, G.; Tan, Q.; Xiang, L.; Cat, D.; Zeng, H.; Yi, H.; Ni, Z.; Chen, Y. *J. Chem. Phys.* **2015**, 143, 104705-1-104705-6
- [I.135] Dol Hamid, R.; Miskelly, G., M.; Mat Hadzir, N.; Hanapi, N., S., M.; Swellund, P., J. *Appl. Geochemistry* **2018**, 91, 89-95
- [I.136] Parfitt, R., L.; Smart, R., C. *Soil Sci. Am. J.* **1978**, 42, 48-50
- [I.137] Persson, P.; Lövgren, L. *Geochim. Cosmochim. Acta* **1996**, 60, 2789-2799
- [I.138] Peak, D.; Ford, R.; Sparks, D., L. *J. Colloid. Interface Sci.* **1999**, 218, 289-299
- [I.139] Elzinga, E., J.; Peak, D.; Sparks, D., L. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2001**, 65, 2219-2230
- [I.140] Sherman, D., M.; Peacock, C., L.; Hubbard, C., G. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2008**, 72, 298-310
- [I.141] Kang, S.; Amarasiriwardena, D.; Xing, B. *Colloids Surf.* **2008**, 318, 275-284
- [I.142] Kang, S.; Xing, B. *Langmuir* **2007**, 23, 7024-7031
- [I.143] Lefèvre, G.; Fédoroff, M. *Phys. Chem. Earth* **2006**, 31, 499-504
- [I.144] Kubicki, J., D.; Kwon, K., D.; Paul, K., W.; Sparks, D., L. *Eur. J. Soil Sci.* **2007**, 58, 932-944
- [I.145] Paul, K., W.; Borda, M., J.; Kubicki, J., D.; Sparks, D., L. *Langmuir* **2005**, 21, 92-103
- [I.146] Duchateau, A. Réduction par électrolyse de nanoparticules d'oxydes de fer en milieu alcalin à 110°C. Ph.D., Université Pierre et Marie Curie, Paris, 2013
- [I.147] Wijnja, H.; Schulthess, C., P. *J. Colloid. Interface Sci.* **2000**, 229, 286-297
- [I.148] Fukushi, K.; Aoyama, K.; Yang, C.; Kitadai, N.; Nakashima, S. *Appl. Geochem.* **2013**, 36, 92-103
- [I.149] Kitadai, N.; Nishiuchi, K.; Tanaka, M. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2018**, 238, 150-168
- [I.150] Wang, X.; Gu, C.; Feng, X.; Zhu, M. *Environ. Sci. Technol.* **2015**, 49, 10440-10448
- [I.151] Nagano, T.; Nakashima, S.; Nakayama, S.; Osada, K.; Senoo, M. *Clay Clay Miner.* **1992**, 40, 600-607
- [I.152] Wang, X.; Wang, Z.; Peak, D.; Tang, Y.; Feng, X.; Zhu, M. *ACS Earth Space Chem.* **2018**, 2, 387-398
- [I.153] Zhu, M.; Northrup, P.; Shi, C.; Billinge, S., J., L.; Sparks, D., L.; Waychunas, G., A. *Environ. Sci. Technol. Lett.* **2014**, 1, 97-101
- [I.154] Wang, X.; Gu, C.; Feng, X.; Zhu, M. *Environ. Sci. Technol.* **2015**, 49, 10440-10448
- [I.155] Eggleston, C., M.; Hug, S.; Stumm, W.; Sulzberger, B.; Dos Santos Afonso, M. *Geochim. Cosmochim. Acta* **1998**, 62, 585-593
- [I.156] Ben Mabrouk, K.; Kauffmann, T., H.; Aroui, H.; Fontana, M., D. *J. Raman Spectrosc.* **2013**, 44, 1603-1608
- [I.157] Yacovitch, T., I.; Wende, T.; Jiang, L.; Heine, N.; Meijer, G.; Neumark, D., M.; Asmis, K., R. *J. Phys. Chem. Lett.* **2011**, 2, 2135-2140
- [I.158] Brown, R., G.; Ross, S., D. *Spectrochim. Acta A* **1972**, 28A, 1263-1374
- [I.159] Dyekjaer, J., D.; Berg, R., W.; Johansen, H. *J. Phys. Chem. A* **2003**, 107, 5826-5830
- [I.160] Cleaver, K., D.; Davies, E., D. *J. Raman Spectrosc.* **1980**, 9, 376-380
- [I.161] Davantès, A.; Lefèvre, G. *Eur. Phys. J.-Spec. Top.* **2015**, 224, 1977-1983
- [I.162] Vissenberg, M., J.; Joosten, L., J., M.; Heffels, M., M., E., H.; van Welsenens, A., J.; San de Beer, V., H., J.; van Santen, R., A.; van Veen, R., J., A. *J. Phys. Chem. B* **2000**, 104, 8456-8461
- [I.163] Tytko, K., H. *Polyhedron* **1986**, 8, 497-503
- [I.164] Shkirskiy, V.; Keil, P.; Hintze-Bruening, H.; Leroux, F.; Vialat, P.; Lefèvre, G.; Ogle, K.; Volovitch, P. *ACS Appl. Mater. Inter.* **2015**, 7, 25180-25192
- [I.165] Davantès, A.; Lefèvre, G. *Surf. Sci.* **2016**, 653, 88-91
- [I.166] Routray, K.; Zhou, W.; Kiely, C., J.; Grünert, W.; Wachs, I., E. *J. Catal.* **2010**, 275, 84-98
- [I.167] Novotny, P.; Yusuf, S.; Li, F.; Lamb, H., H. *Catal. Today* **2018**, 317, 50-55
- [I.168] Carrier, X.; Lambert J.-F.; Che, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 10137-10146
- [I.169] Sun-Kou, M., R.; Mendioroz, S.; Fierro, J., L., G.; Palacios, J., M.; Guerrero-Ruiz, A. *J. Mater. Sci.* **1995**, 30, 496-503
- [I.170] Brookes, C.; Wells, P., P.; Dimitratos, N.; Jones, W.; Gibson, E., K.; Morgan, D., J.; Cibin, G.; Nicklin, C.; Mora-Fonz, D.; Scanlon, D., O.; Catlow, C., R., A.; Bowker, M. *J. Phys. Chem. C* **2014**, 118, 26155-26161
- [I.171] Oudghiri-Hassani, H. *Catal. Commun.* **2015**, 60, 19-22
- [I.172] June, D.; Franes, E., I. *J. Phys. Chem.* **1992**, 96, 9952-9959

- [I.173] Rubasinghege, G.; Ogden, S.; Baltrusaitis, J.; Grassian, V., H. *J. Phys. Chem. A* **2013**, 117, 11316-11327
- [I.174] Neivandt, D., J.; Gee, M., L.; Hair, M., L.; Tripp, C., P. *J. Phys. Chem. B* **1998**, 102, 5107-5114
- [I.175] Holmgren, A.; Yang, X. *J. Phys. Chem. C* **2008**, 112, 16609-16615
- [I.176] Johnston, C., T.; Premachandra, G., S. *Langmuir* **2001**, 17, 3712-3718
- [I.177] Trefalt, G.; Ruiz-Cabello, F., J., M.; Borkovec, M. *J. Phys. Chem. B* **2014**, 118, 6346-6355
- [I.178] Georgakilas, V.; Otyepka, M.; Bourlinos, A., B.; Chandra, V.; Kim, N.; Kemp, K., C.; Hobza, P.; Zboril, R.; Kim, K., S. *Chem. Rev.* **2012**, 112, 6156-6214
- [I.179] Gilje, S.; Han, S.; Wang, M.; Wang, K., L.; Kaner, R., B. *Nano Lett.* **2007**, 7, 3394-3398
- [I.180] Muzyka, R.; Kwoka, M.; Smedowski, L.; Diez, N.; Gryglewicz, G. *New Carbon Mater.* **2017**, 32, 15-20
- [I.181] Jankovsky, O.; Novacek, M.; Luxa, J.; Sedmidubsky, D.; Bohacova, M.; Pumera, M.; Sofer, Z. *Chem.-Eur. J.* **2017**, 23, 6430-6442
- [I.182] Acik, M.; Lee, G.; Mattevi, C.; Pirkle, A.; Wallace, R., M.; Chhowalla, M.; Cho, K.; Chabal, Y. *J. Phys. Chem. C* **2011**, 115, 19761-19781
- [I.183] Kim, C.-J.; Khan, W.; Park, S.-Y. *Chem. Phys. Lett.* **2011**, 511, 110-115
- [I.184] Lee, D., W.; De Los Santos V., L.; Seo, J., W.; Felix, L., L.; Bustamante D., A.; Cole, J., M.; Barnes, C., H., W. *J. Phys. Chem. B* **2010**, 114, 5723-5728

# **Matériel et Méthodes Expérimentales**





## I. Matériels

Le diazote gazeux utilisé est de type U obtenu chez AIR LIQUIDE. L'eau utilisée (haute pureté) est produite par un polisseur d'eau PURELAB Option-Q. La goethite ( $\alpha$ -FeO(OH)) et la lépidocrocite ( $\gamma$ -FeO(OH)) utilisées dans ce travail ont été fournies par le Collège de France et leurs caractéristiques ont été publiées [ME.1].

Les batchs d'oxyde de graphite (OG) à partir desquels les films fins ont été fabriqués puis étudiés ont été fournis par Alexis PINEIRO-GARCIA après synthèse selon une méthode Hummers modifiée [ME.2] consistant dans le prétraitement du graphite avec un mélange d'acide sulfurique ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), de pentaoxyde de phosphore ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ) et de peroxydisulfate de potassium ( $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ). Ce mélange a ensuite été ajouté dans une solution d'acide sulfurique aqueuse à laquelle du permanganate de potassium a été ajouté. Après réaction, les restes de réactifs ont été consommés par ajout d'une solution de peroxyde d'hydrogène et une solution aqueuse d'acide chlorhydrique à 10% a été ajoutée. Le matériau nouvellement synthétisé a ensuite été lavé plusieurs fois à l'eau puis au méthanol. D'autres informations sont fournies à l'annexe II de ce manuscrit.

## II. Méthodes expérimentales

### 1. Analyses Spectroscopiques

Les spectres acquis au cours des différentes expériences présentées dans ce manuscrit ont été réalisés à l'aide d'un spectromètre infrarouge IS50CFT-IR Nicolet de la marque Thermo Scientific. Ce spectromètre est équipé d'un accessoire ATR de type PIKE MIRacle Single Reflection ATR dont le cristal en ZnSe est recouvert d'une couche de diamant. Ce revêtement en diamant permet de réaliser les expériences sur une large gamme de pH sans dégrader l'accessoire. Les données sont traitées à l'aide du logiciel de spectroscopie OMNIC de la marque Thermo Scientific, version 2.3.

Les spectres présentés sont le résultat de l'accumulation de 256 scans avec une résolution de  $4\text{ cm}^{-1}$ . Ils sont obtenus par Réflectance Totale Atténuée ce qui peut entraîner des distorsions du spectre (chapitre I, IV.4.) et celles-ci sont corrigées à l'aide du logiciel OMNIC en approximant l'indice de réfraction du milieu égal à celui de l'eau pure ou bien de l'air (qui est très proche de celui du diazote gazeux) selon que l'interface étudiée est une interface solide/gaz ou solide/solution.

La correction ATR entraîne parfois des déformations importantes de la ligne de base et les spectres corrigés subissent donc une correction automatique de la ligne de base (polynôme de degré 2 basé sur plusieurs points choisis par le logiciel). Cette correction automatique n'entraîne aucune apparition de nouveaux pics et ne modifie pas de manière visible la morphologie des pics étudiés, elle a pour fonction principale de redresser la ligne de base si elle présente une certaine pente sur la région étudiée. Le degré de polynôme peut parfois être modifié dans certains cas où les réglages par défaut ne fournissent pas des résultats jugés convenables.

### 2. Montage d'hydratation/déshydratation

Le montage (figure ME.1) mis au point pour réaliser les expériences de séchage *in situ* se base sur le principe de dilution par mélange de flux : un flux de diazote dont l'humidité relative a été réduite à un minimum et un flux d'humidité relative maximale (100%HR). Il comprend trois parties : une partie « sèche », qui est censée transporter le diazote à humidité minimale, une partie « humide », qui transporte le diazote chargé en vapeur d'eau, une partie « mesure » où les deux flux précédents se rejoignent pour donner un flux global de diazote d'humidité relative contrôlée. Ce dernier passe dans une cellule de mesure contenant un hygromètre qui donne l'humidité relative à l'entrée de la cellule de flux, et un embranchement (« carrefour ») permettant de contrôler ce qui passe dans la cellule de flux (et donc qui est en contact avec le dépôt solide). La sortie du montage est contrôlée par une vanne trois voies qui dirige le flux vers la solution (6) ou bien vers le débitmètre à bille (11) selon que le mélange sortant de la cellule de flux est liquide ou gazeux.

La partie « sèche » comprend une vanne pointeau (PTFE, AALBORG) qui permet de réguler le débit total de gaz dans le montage (le débit de solution est contrôlé via la pompe péristaltique). La vanne pointeau est suivie par une cellule de dessiccation qui est constituée d'un pot droit de 100 mL rempli de gel de silice (avec indicateur, MILLIPORE). Une vanne trois voies permet de sélectionner si le flux de gaz doit être saturé en eau, quasiment sec ou à humidité relative contrôlée. Une vanne pointeau permet de faire varier le débit de diazote à humidité relative minimale entrant dans le montage ce qui permet de contrôler l'humidité relative entrant dans la cellule de flux. Un tube en « T » permet de rejoindre les deux premières parties du montage en direction de la cellule de mesure.

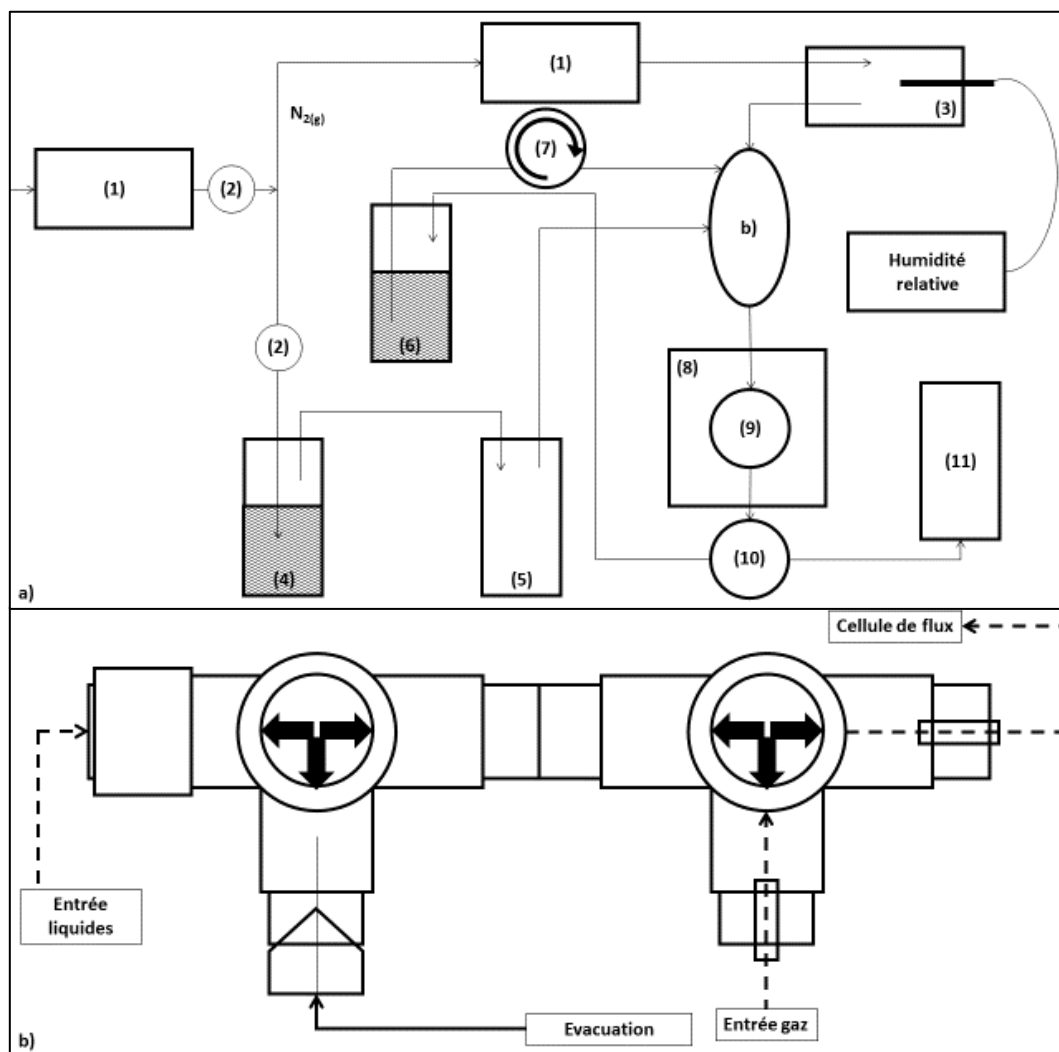


Figure ME.1: a) Schéma du montage d'hydratation/déshydratation : (1) cellule desséchante, (2) vannes pointeau (3) cellule hygrométrique, (4) bulleur rempli d'eau distillée, (5) piège, (6) solution aqueuse, (7) pompe péristaltique, (8) spectromètre infrarouge avec accessoire ATR, (9) cellule de flux, (10) carrefour secondaire, (11) débitmètre à bille, b) correspond à la figure b) : Schéma du carrefour liquide-gaz-cristal. La régulation des flux sortant du carrefour se fait par rotation des vannes pour faire correspondre les différentes entrées et sorties. L'évacuation commence par une aiguille en acier inoxydable.

La partie « humide » débute au niveau d'une des sorties de la première vanne trois voies de la partie « sèche ». Le tuyau entre dans un bulleur contenant de l'eau distillée puis ressort pour passer dans un piège et rejoint la partie « sèche » du montage par le tube en T situé à l'entrée de la partie « mesure ».

La partie « mesure » comprend une cellule de mesure dans laquelle entre un hygromètre. Le flux en provenance des parties « sèche » et « humide » traverse la cellule de mesure et se retrouve au contact de l'hygromètre ce qui permet la mesure de l'humidité relative du gaz. Pour diminuer le volume mort à l'intérieur de la cellule de mesure et par conséquent améliorer la rapidité de la mesure, la cellule

est remplie de billes de verre MERCK) de 6 mm de diamètre. La sortie de la cellule de mesure conduit au « carrefour ».

Le « carrefour » est un embranchement constitué de deux vannes trois voies LUER emboîtées l'une dans l'autre et permettant de contrôler la phase mobile mise en contact avec le cristal ATR. La sortie du « carrefour » conduit à la cellule de flux qui est en contact avec le cristal ATR puis à une vanne trois voies amenant soit à un débitmètre gazeux ou bien à la solution mère selon le type de système étudié.

### 3. Analyse statique de solutions aqueuses

Pour étudier une solution aqueuse par spectroscopie infrarouge par ATR, il faut d'abord acquérir un background de la solution sans l'analyte en prélevant 2  $\mu\text{L}$  de la solution d'électrolyte support seule à l'aide d'une micropipette et en les plaçant sur le cristal ATR. La goutte est recouverte d'un couvercle pour empêcher l'évaporation de la goutte et donc les modifications de la concentration.

Une fois le background obtenu, un spectre de la solution contenant l'analyte est acquis. Après avoir nettoyé le cristal ATR de la solution sans analyte, 2  $\mu\text{L}$  de la solution d'analyte sont placés sur le cristal ATR. Après avoir recouvert la goutte du couvercle, l'acquisition du spectre peut être réalisée.

Le volume de 2  $\mu\text{L}$  à prélever est purement indicatif. L'important est que la goutte recouvre entièrement le cristal ATR. Ce n'est pas le cas pour 0,5  $\mu\text{L}$  et par conséquent ce volume est trop petit. Bien qu'un signal puisse être obtenu, si l'épaisseur sondée n'est pas « saturée » par la solution alors des déformations du spectre peuvent être attendues.

### 4. Adsorption à l'interface solide/solution aqueuse *In Situ*

Les études d'adsorption à l'interface solide/solution aqueuse sont réalisées en plusieurs étapes : Préparation, hydratation et adsorption (fig. ME.2, trois premiers éléments). Généralement, l'étape d'adsorption présente plusieurs sous-étapes correspondant à des modifications apportées à la solution et susceptibles d'influer sur l'adsorption. La première étape est celle de préparation du substrat sur le cristal ATR. Ce substrat est étudié sous la forme d'un dépôt réalisé sur le cristal de l'accessoire ATR, il est réalisé à partir d'une suspension colloïdale préalablement synthétisée et dont un volume est séché pour obtenir le dépôt solide. C'est pourquoi le début de l'expérience comprend la diminution de l'humidité relative dans le montage servant à sécher le dépôt.

Avant d'être utilisée pour fabriquer le film de particules à analyser, la suspension est mise dans un bain à ultrasons pendant une minute. 1  $\mu\text{L}$  de suspension est alors prélevé à l'aide d'une micropipette et déposé sur le cristal ATR. La cellule de flux est ensuite rapidement placée au-dessus du cristal et le volume de suspension déposé se retrouve donc en contact avec un flux de diazote à très faible humidité relative (entre 0,5 et 2 %HR) pour être séché. L'opération précédente est répétée deux fois afin d'obtenir un film de nanoparticules plus dense.

Une solution aqueuse de 50 mL de chlorure de sodium aqueux à 0,01 mol/L a été fabriquée en parallèle. C'est la solution mère qui contient l'électrolyte de fond. Avant de débiter l'étape d'hydratation, la solution d'électrolyte support fraîchement préparée est purgée au diazote à humidité relative provenant directement de la bouteille (sans passage dans les parties desséchantes du montage soit à environ 10 %HR) pour chasser l'atmosphère du laboratoire et notamment le dioxyde de carbone. Le pH est surveillé au même moment, selon sa valeur, il est ajusté par ajout de solutions aqueuses d'acide chlorhydrique ou de soude. Une fois le pH stabilisé, la pompe péristaltique est allumée (10 rotations par minute) et le flux de diazote « sec » est interrompu pour permettre à l'étape d'hydratation du dépôt de substrat de débiter pendant environ une heure. Ensuite, une macro est lancée et des spectres (64 scans) sont acquis toutes les 10 minutes. L'étape d'hydratation est considérée comme achevée lorsqu'un état stationnaire est atteint, c'est-à-dire quand la soustraction de deux spectres consécutifs donne un résultat comparable à la ligne de base. Cette condition validée implique que le spectre ne change pas de manière significative au bout de 10 minutes sur deux cycles. Cette durée a été choisie car elle correspond à une durée supérieure au temps de passage de la solution dans l'intégralité du circuit (environ 6 minutes). Cela signifie que la solution n'influe plus significativement sur le dépôt et il est alors possible de

considérer que le dépôt est hydraté. Une fois cette constatation faite, un spectre du dépôt hydraté est acquis, ainsi qu'un background.

Avant de débiter l'étape d'adsorption, la pompe péristaltique est éteinte et la valeur du pH est observée. A l'aide d'une micropipette, un volume de solution d'adsorbat est prélevé et ajouté à la solution mère. Le pH peut être ajusté si nécessaire. La pompe est alors allumée, et les spectres sont suivis jusqu'à atteindre un état stationnaire selon le même critère qu'au-dessus. La pompe péristaltique est alors arrêtée pour une nouvelle modification de la solution.

## 5. Séchage *In Situ*

L'ensemble des étapes du séchage et des autres protocoles est schématisé dans la figure ME.2.

Avant séchage, une étape d'adsorption *in situ* est réalisée (voir sous-partie 4). Une fois l'état stationnaire atteint, la pompe est arrêtée, le logiciel de suivi de l'humidité relative est ouvert et une analyse est lancée. A l'aide d'une seringue de 2 mL remplie de diazote et de l'entrée prévue à cet effet sur le « carrefour », la phase liquide est chassée progressivement. La vanne du carrefour régulant l'accès du diazote sec à la cellule de flux est ouverte, le couvercle de la cellule hygrométrique est fermé pour à nouveau obtenir un flux dans le circuit et la valeur du débit est réglée à 100 mL/min. Des spectres sont alors acquis jusqu'à ce que l'état stationnaire soit atteint.

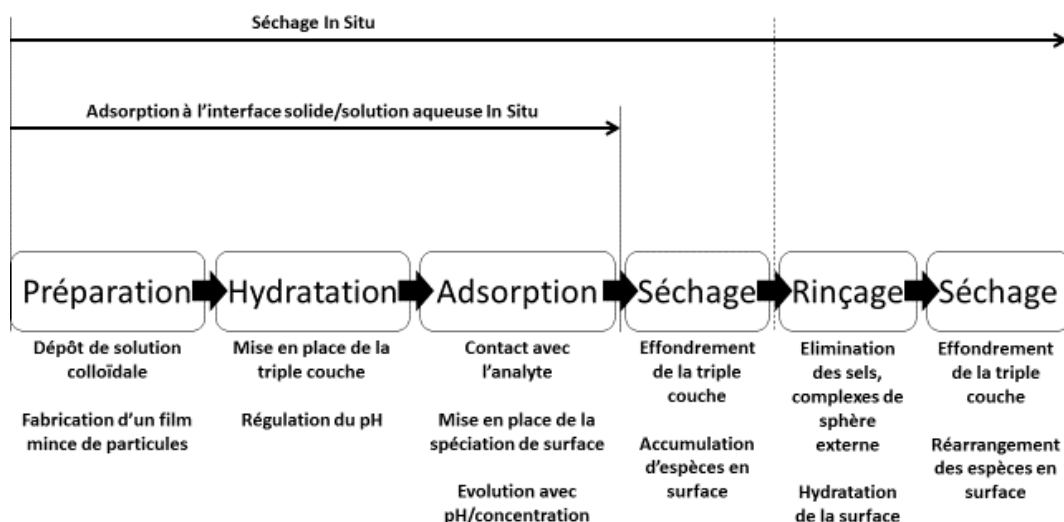


Figure ME.2 : Schéma des protocoles expérimentaux appliqués. La ligne en pointillés met en évidence que les étapes qui se trouvent après ne sont pas automatiquement réalisées.

Pour certaines expériences, la labilité des espèces formées à la surface a été exploitée en rinçant le dépôt avec une solution de composition identique à celle de l'étape d'hydratation. Le but du rinçage est de faire disparaître les espèces les plus labiles du dépôt après séchage (précipités, complexes de sphère externe...) et pour cela la mise en contact d'un flux de la nouvelle solution mère avec la surface est réalisé pendant une durée réduite (30 secondes de circulation). Il est suivi par un flux de diazote injecté par le même circuit via la pompe péristaltique. A partir de cette étape, un second séchage suivant la procédure décrite précédemment est opéré jusqu'à l'acquisition d'un spectre final.

## 6. Séchage et impuretés

La chimie expérimentale nécessite l'utilisation de composés les plus purs possibles dans le but d'étudier les propriétés spécifiques des systèmes. Toutefois, la pureté d'un composé est un concept qui

ne peut être qu'approché et par conséquent, tout système en chimie expérimentale présente des impuretés qui ne peuvent être réduites qu'au prix de longues procédures de traitement.

Ainsi, comme il sera vu tout au long de ce travail, le séchage entraîne une augmentation de la concentration de l'ensemble des espèces présentes dans le système (en l'occurrence en solution). Parmi les espèces concentrées : l'électrolyte support, l'adsorbat et les impuretés. Le comportement attendu pour les deux premières sera discuté plus loin mais les impuretés sont importantes à prendre en compte ici car elles ne sont pas spécifiques du système étudié. Les impuretés peuvent provenir de l'ensemble des produits utilisés dans les expériences, toutefois beaucoup d'entre elles sont sous forme d'ions et ne présentent alors pas de signaux dans l'infrarouge moyen. En revanche, des signaux IR vont parfois être retrouvés dans les spectres expérimentaux qui ne correspondent pas à un constituant du système étudié. Après une recherche approfondie, l'espèce parasite semble provenir de l'eau distillée utilisée et ne provient pas d'un quelconque dysfonctionnement du polisseur utilisé (PURELAB, Option-Q).

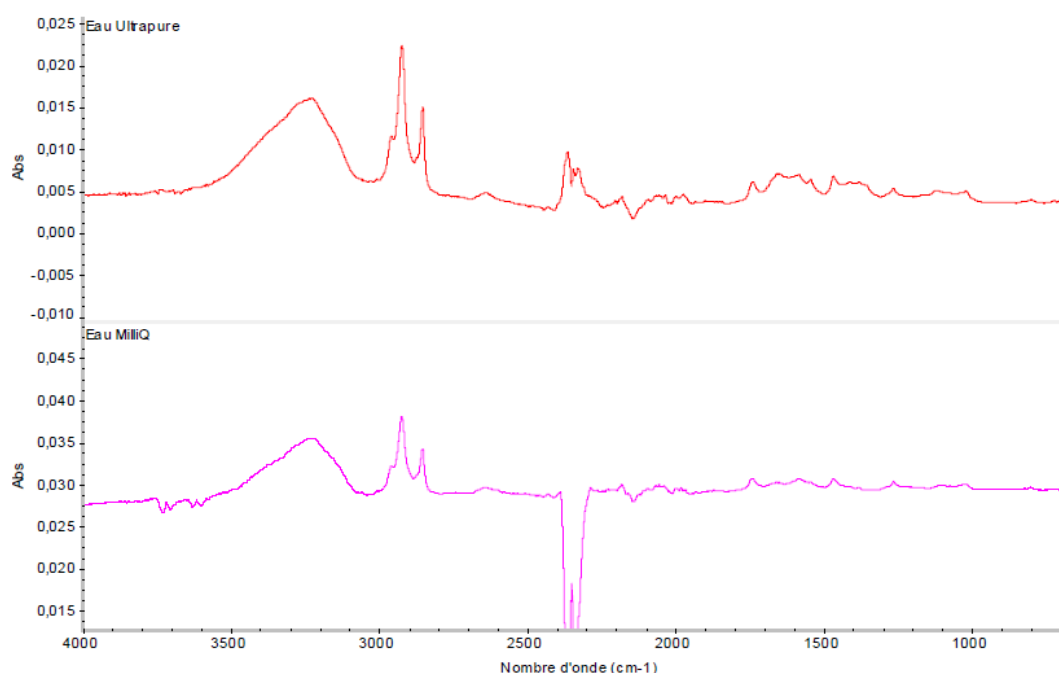


Figure ME.3: Spectres ATR-IR du cristal ATR après 5 dépôts de 1  $\mu\text{L}$  de différents types d'eau distillée : eau Ultrapure (ALFA AESAR, en haut) testée après ouverture et eau distillée MilliQ utilisée dans l'ensemble des expériences de ce travail (en bas).

En effet, cinq dépôts de 1  $\mu\text{L}$  d'eau MilliQ ont été réalisés sur le cristal ATR et séchés avant acquisition d'un spectre IR. Les résultats sont présentés à la figure ME.3. Pour comparaison, et également dans le but de trouver un moyen de faire des expériences plus "propres", la même procédure a été réalisée avec de l'eau Ultrapure (ALFA AESAR) d'origine commerciale. En observant la figure, il est possible de remarquer que les polluants sont similaires sur la base des signaux IR observés (bandes à environ  $3300\text{ cm}^{-1}$ ,  $3000$  à  $2800\text{ cm}^{-1}$  et  $1800$  à  $900\text{ cm}^{-1}$ ). Ces observations montrent que la présence de polluants provient *a priori* de la méthode de purification de l'eau plutôt que d'un système en particulier. Cela indique aussi que les possibilités pour augmenter la pureté sont minces. De plus, en regardant les valeurs d'absorbance entre les deux spectres, la qualité supérieure de l'eau MilliQ utilisée dans les expériences dont les résultats sont présentés dans ce travail est démontrée par une absorbance ( $0,0375$ - $0,0275 = 0,01\text{ UA}$  pour la bande située juste au-dessus de  $2900\text{ cm}^{-1}$ ) inférieure à celle de l'eau Ultrapure ( $0,0225$ - $0,00375 = 0,01875\text{ UA}$  pour la même bande).

## 7. Analyse par ATR-IR polarisée

Dans ce genre d'expérience, l'objectif est de déterminer l'orientation des groupements présents sur le cristal ATR. Pour cela, quelle que soit l'expérience réalisée, un polariseur manuel (PIKE TECHNOLOGIES) est monté sur l'accessoire ATR de manière à se placer dans la trajectoire du rayonnement infrarouge. L'angle de polarisation utilisé est soit de  $0^\circ$  (la composante parallèle au plan d'incidence,  $E_p$ , est transmise) soit de  $90^\circ$  (la composante perpendiculaire au plan d'incidence,  $E_s$ , est transmise). Après avoir atteint l'état stationnaire, un spectre pour chaque angle de polarisation est acquis avec le background correspondant. Les spectres sont ensuite traités avec la même méthodologie que ceux obtenus sans polariseur (correction ATR et correction automatique de la ligne de base).

## 8. Ajustement de courbes

Les spectres IR sont rarement composés de bandes isolées et parfaitement symétriques (fig. ME.4) comme ce qu'il est possible de voir dans les chapitres introductifs d'ouvrages sur le sujet ou dans l'analyse de systèmes simples. En pratique, pour des systèmes plus compliqués, les spectres obtenus montrent des massifs de plusieurs bandes superposées formant une bande asymétrique et difforme. Bien qu'il soit parfois possible d'identifier les différents participants au massif en étudiant les épaulements, une description quantitative est plus difficile ainsi que la prise en compte d'éventuels variations de nombres d'ondes. C'est pour cela que plusieurs solutions existent pour séparer les composantes d'un spectre. Parmi ces solutions, la méthode MCA (*Multivariate Curve Analysis*), l'analyse en facteurs, la déconvolution par transformée de Fourier ou encore l'ajustement de courbes sont retrouvées. Toutes ces méthodes s'appuient sur des modèles mathématiques pour séparer les différentes composantes du spectre. Certaines sont assez visuelles et reposent sur une modification du spectre (déconvolution, ajustement de courbes) [ME.2] tandis que d'autres reposent sur l'analyse de données numériques (MCA, décomposition en facteurs) [ME.1] mais toutes comportent des paramètres fixés par l'opérateur et comprennent une certaine erreur expérimentale.

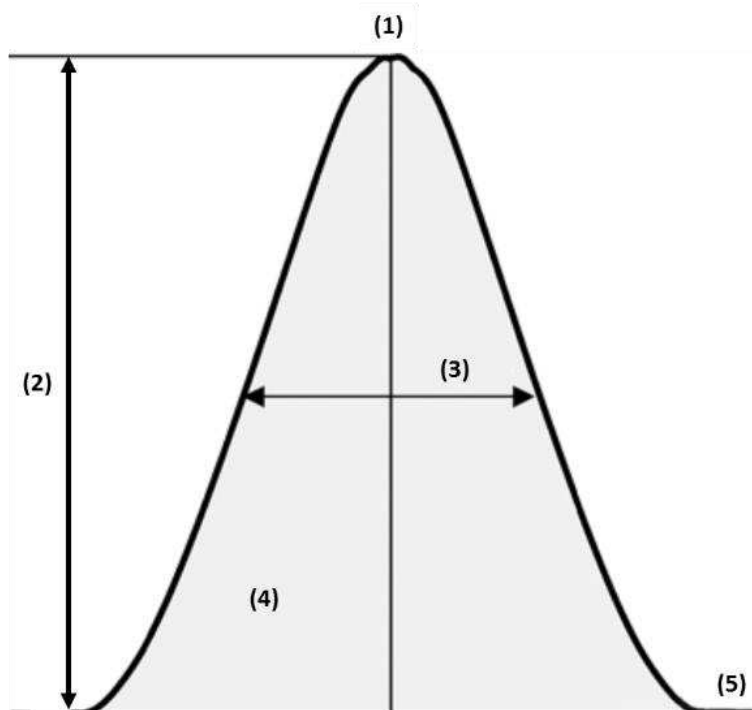


Figure ME.4: La forme caractéristique d'une bande. (1) : Centre de la bande, (2) : Intensité (hauteur) de la bande, (3) : Largeur à mi-hauteur (LMH) de la bande, (4) : Aire de la bande, (5) : Ligne de base. Dans cet exemple, l'absence de phénomènes secondaires, interférents, permet d'avoir une ligne de base plane.

Dans cette étude, l'ajustement de courbe a été retenu notamment parce qu'il est très utilisé dans la littérature [ME.9-ME.13] et fait plus appel à une observation de la qualité d'ajustement qu'à un traitement purement mathématique. Le raisonnement de base de cette méthode est qu'une transition entraîne l'apparition d'une seule et unique bande (pour des cas simples) symétrique ne présentant qu'un seul point d'inflexion correspondant au maximum d'intensité (fig. ME.4). Cette bande présente plusieurs paramètres (centre, largeur à mi-hauteur, aire) qui sont liés au phénomène physique d'intérêt (dans le cas de ce travail, l'absorption) et toute espèce détectable par cette technique devrait produire un résultat similaire. Par conséquent, toute structure identifiable dans un spectre expérimental devrait résulter de la superposition de plusieurs bandes ayant pour origine le même phénomène (fig. ME.4). Un moyen de séparer les différentes composantes du spectre est donc de placer plusieurs bandes individuelles au niveau de la région d'intérêt et d'optimiser les différentes caractéristiques de ces bandes dans le but d'imiter la bande expérimentale. L'ensemble des ajustements a été réalisé avec les outils d'ajustement non-linéaire de courbes d'OriginPro 9.1.

La méthode mise au point au cours de ce travail s'est appuyée sur de nombreux essais, suivant les étapes ci-dessous :

- Choix du type de ligne de base
- Création de la ligne de base
- Traitement de la ligne de base
- Détection des pics
- Ajustement des pics

Les trois premières étapes concernent la ligne de base sur laquelle vont être ajustées les courbes. Dans un système théorique simple (figure ME.4), cette dernière est plane car elle ne comprend la trace que d'un seul phénomène et n'est perturbée par aucun phénomène secondaire. C'est bien entendu un cas idéal, et dans des spectres expérimentaux, plusieurs phénomènes peuvent avoir lieu et donner naissance à des déformations significatives de la ligne de base théorique. Selon le sujet de l'étude et la connaissance de ces phénomènes, il est donc nécessaire de « tronquer » le spectre de manière à ne prendre en compte que les traces du phénomène étudié et faire abstraction de l'ensemble des phénomènes susceptibles d'interférer dans l'interprétation des données (interférences de l'instrument de mesure, soustraction imparfaite du background, signaux peu intenses...). Ces phénomènes peuvent participer à la déformation de la ligne de base théorique plane (figure ME.4) et il est alors nécessaire de redéfinir une ligne de base « apparente » sur laquelle les bandes d'intérêt vont être simulées. Sans s'intéresser à la signification physique de la déformation de la ligne de base, des travaux se sont intéressés à la simulation de cette dernière dans le but de la soustraire au spectre brut [ME.14].

Pour ces étapes, une ligne de base polynomiale est utilisée de manière standard [ME.3, ME.4]. Une ligne de base linéaire est également utilisée dans la littérature [ME.5, ME.6, ME.7] mais elle tronque généralement le spectre et donc introduit une erreur dans la simulation. De plus, si les points par lesquels passe la courbe polynomiale sont bien alignés, la ligne de base obtenue sera quasiment linéaire tout en respectant les contours du massif spectral. La définition d'un pic simple mentionne généralement un éloignement par rapport à la ligne de base suivi du retour à la ligne de base après passage du centre de la bande (figure ME.4), de la même manière il est possible de définir que plusieurs bandes superposées doivent former un massif qui part de la ligne de base pour ensuite y retourner après avoir passé le centre de la bande correspondant au dernier pic. Sans autre information sur l'origine de la ligne de base, les points permettant sa mise en place sont alors placés de part et d'autre du massif à simuler dans le but de respecter la définition mentionnée plus haut. La forme de la ligne de base dépend alors seulement des points de part et d'autre du massif et respecte au mieux la forme du spectre. Cela permet également de fixer un premier critère visuel de validité de l'ajustement : les ailes du massif simulé doivent correspondre à celles du massif expérimental. Une fois placée, la ligne de base peut être légèrement modifiée en modifiant la position de certains points lorsque la procédure d'ajustement ne donne pas de résultats cohérents.

La suite de la procédure de simulation de courbe concerne les bandes et leurs positions. Tout d'abord il est nécessaire de définir une fonction pour la forme des bandes. Il est généralement admis que les bandes de spectroscopie IR peuvent présenter une forme gaussienne, lorentzienne ou bien un mélange des deux appelé bande de Voigt [ME.3, ME.8]. La forme des bandes choisie est gaussienne



caractérisée par trois paramètres : le centre, l'aire et la largeur à mi-hauteur. Une explication plus théorique est également donnée dans la partie introductive du manuscrit (chapitre I, IV.7). Par acquis de conscience, l'utilisation de bandes de Voigt a succinctement été réalisée pour mesurer la tendance lorentzienne des bandes constitutives des massifs obtenus dans les différentes expériences réalisées mais les résultats n'ont pas été concluants.

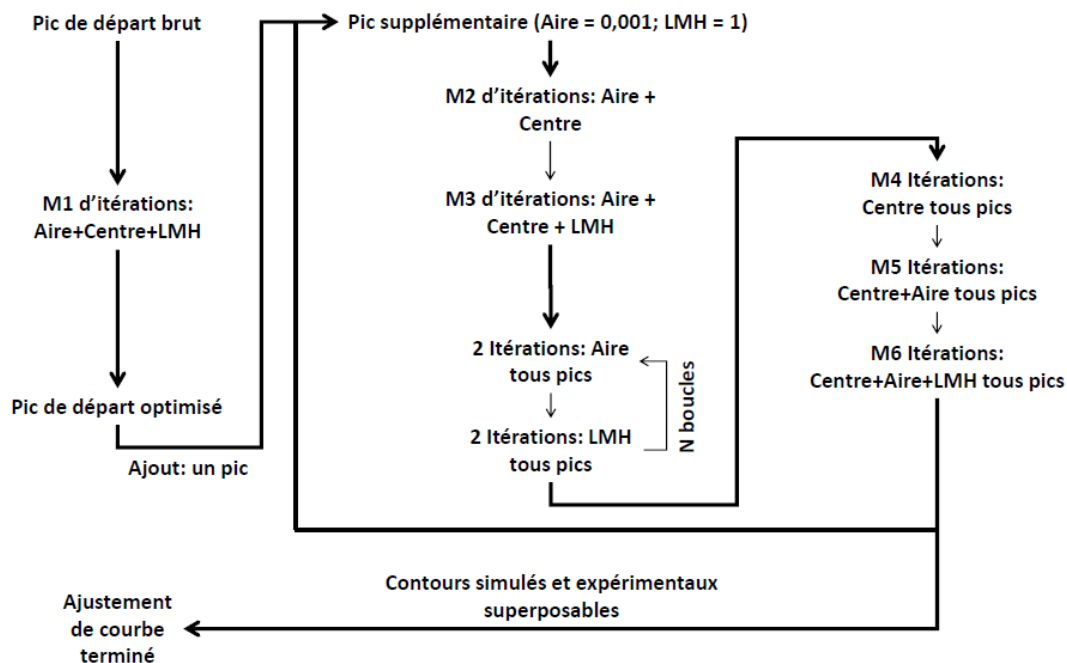


Figure ME.5 : Algorithme de l'étape d'optimisation de la forme. N correspond au nombre de boucles nécessaires pour que la Largeur à Mi-Hauteur (LMH) converge pour deux itérations. Les nombres M1 à M6 correspondent aux itérations nécessaires pour arriver à convergence.

L'idée à la base de cette méthode est la suivante : l'algorithme d'optimisation calcule les paramètres d'ajustement par la méthode des moindres carrés[ME.3] qui permet d'obtenir un indicateur  $R^2$  qui a pour valeur idéale 1. Cela passe parfois par une disposition très artificielle des pics dans le but de « faire au mieux » et donc par des bandes disproportionnées. Le résultat n'a pas forcément de sens chimique et c'est pourquoi il est nécessaire de guider l'algorithme. C'est la combinaison de l'inspection visuelle et de l'algorithme d'optimisation qui permet d'obtenir la meilleure simulation possible. L'interprétation et la discrimination des signaux inclus dans la simulation vient après et peut présenter l'identification d'artefacts.

L'optimisation de la forme simulée du massif consiste dans l'ajout de bandes jusqu'à que la somme des bandes simulées soit en meilleur accord possible avec la forme expérimentale, ce meilleur accord étant jugé comme atteint lorsque le nombre de bandes est tel que l'ajout d'une bande supplémentaire ne modifie plus les contours du massif à l'œil nu. Un compromis entre trop de bandes et pas assez doit être trouvé, et ce critère subjectif doit être compensé par une critique approfondie des résultats. Cette méthode pourrait être comparée à une sculpture, pour laquelle il faut commencer avec un morceau de glaise grossier et qui est peu à peu mis en forme, détail par détail pour amener au résultat final.

Le massif est donc décrit par un pic de départ, grossièrement optimisé en faisant le maximum de pas possible, sur l'ensemble des paramètres (figure ME.5, partie gauche). Cette première optimisation est réalisée avec un nombre M1 d'itérations qui est généralement peu élevé. Lorsque le premier pic est « placé », l'ajustement est clairement imparfait et par conséquent un second pic (supplémentaire, figure ME.5) est ajouté au niveau de l'épaule le plus important formé par l'écart entre la simulation et l'expérience.

Cette seconde bande est tout d'abord réduite : son aire est fixée à 0,001 et sa LMH à 1. Elle est alors optimisée seule, l'aire et le nombre d'ondes dans un premier temps pour la placer au mieux (LMH = 1, le pic est très fin et ressemble à un pic de Dirac sans signification physique). Puis le LMH est déverrouillé et les trois paramètres (aire, centre et LMH) sont optimisés jusqu'à convergence (M2 itérations).

A la fin de cette séquence, la seconde bande a pris sa « place » dans le massif et elle ne risque pas d'être négligée par l'algorithme au profit de la bande la plus importante. Les deux bandes peuvent alors être optimisées en même temps (figure ME.5 partie droite), un paramètre (aire puis largeur à mi-hauteur) dans un premier temps, à raison de deux pas d'itération pour l'aire puis deux pas pour le LMH jusqu'à convergence du LMH. Une fois le LMH convergé tout seul, le centre des bandes est amené à convergence (M3 itérations) puis l'aire est amenée à convergence en même temps que le centre (M4 itérations), et enfin les trois paramètres (aire+centre+LMH) sont optimisés en même temps jusqu'à convergence.

L'ajout de bande doit continuer jusqu'à ne plus pouvoir observer d'écart entre le massif simulé et le massif expérimental c'est-à-dire jusqu'à ne plus pouvoir ajouter de bandes modifiant la morphologie du massif tout en n'utilisant que des bandes « utiles ». Ce terme indique qu'elles ne sont pas spectatrices (aire négligeable et ne correspondant pas à un élément expérimentalement visible) ou constituant un doublon (bande ayant le même centre qu'un autre pic mais des aires et largeur à mi-hauteur différentes). Dans ce travail, les bandes dont l'aire est de deux ordres de grandeur plus petite que la bande utile d'aire la plus faible sont considérées comme inutiles sauf si elles correspondent à un endroit particulier du massif. Cela les rendraient alors indispensables pour compléter l'ajustement. Les itérations sont faites manuellement jusqu'à un certain point. S'il semble que la simulation avance lentement et que le spectre change peu avec le nombre d'itérations, ces dernières sont ensuite faites de manière automatique par séries de deux cents.

Une fois que l'ajustement est terminé, il est important de le comparer aux autres spectres réalisés dans des conditions chimiques différentes dans l'optique d'homogénéiser les paramètres. Par exemple, la ligne de base est créée sur la base des bords du massif dans un premier temps mais peut être modifiée si elle apporte des changements importants au spectre dans les autres conditions. La modification correspond généralement au changement de position d'un ou deux points qui a pour conséquence de modifier la forme de la ligne de base.

Il est important de signaler que chaque massif ajusté a fait l'objet de plusieurs tests et de plusieurs révisions pour arriver à un résultat qui, bien qu'imparfait, ne peut *a priori* plus être amélioré par la méthode adoptée.

Au cours de ce travail, certains spectres se sont révélés très difficiles à analyser par ajustement de courbe dans la mesure où le rapport signal sur bruit était faible. Les spectres étaient alors déformés. Dans ce cas, la plus grande prudence a été observée dans l'ajout de bandes tout en gardant à l'esprit que le bruit est défini par des fluctuations de la ligne de base qui font osciller une ligne supposée droite, le spectre réel devrait subir les mêmes oscillations dans sa morphologie. Par conséquent, lorsque la résultante de la procédure d'ajustement de courbe semble passer au centre de toutes les fluctuations, le résultat est considéré comme correct.

## Bibliographie :

- [ME.1] Duchateau, A. Réduction par électrolyse de nanoparticules d'oxydes de fer en milieu alcalin à 110°C. Ph.D., Université Pierre et Marie Curie, Paris, 2013
- [ME.2] Gilje, S.; Han, S.; Wang, M.; Wang, K., L.; Kaner, R., B. *Nano Lett.* **2007**, 7, 3394-3398
- [ME.3] Tomozeiu, N. *Thin Solid Films* **2013**, 541, 32-35
- [ME.4] Stuart, B., H. Spectral Analysis. *Infrared spectroscopy: fundamentals and applications*, Analytical Techniques in the Sciences; John Wiley & Sons: Chichester, 2005 67-70
- [ME.5] Stuart, B., H. Spectral Analysis. *Infrared spectroscopy: fundamentals and applications*, Analytical Techniques in the Sciences; John Wiley & Sons: Chichester, 2005 56-57
- [ME.6] Maddams, W., F. *Appl. Spectrosc.* **1980**, 34, 245-267
- [ME.7] Vandeginste, B., G., M.; De Galan, L. *Anal. Chem.* **1975**, 47, 2124-2132
- [ME.8] Pitha, J.; Jones, R., N. *Can. J. Chem.* **1960**, 44, 3031-3050
- [ME.9] Paul, K., W.; Borda, M., J.; Kubicki, J., D.; Sparks, D., L. *Langmuir* **2005**, 21, 11071-11078
- [ME.10] Hug, S., J. *J. Colloid. Interface Sci.* **1997**, 188, 415-422
- [ME.11] Frost, R., L.; Musumeci, A., W.; Martens, W., N.; Adebajo, M., O ; Bouzaid, J. *J. Raman Spectrosc.* **2005**, 36, 925-931
- [ME.12] Seshadri, K., S.; Jones, R., N. *Spectrochim. Acta* **1963**, 19, 1013-1085
- [ME.13] Davantès, A.; Costa, D.; Lefèvre, G. *J. Phys. Chem. C* **2016**, 120, 11871-11881
- [ME.14] Boily, J.-F.; Szanyi, J.; Felmy, A., R. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2006**, 70, 3613-3624
- [ME.11] Frost, R., L.; Musumeci, A., W.; Martens, W., N.; Adebajo, M., O; Bouzaid, J. *J. Raman Spectrosc.* **2005**, 36, 925-931
- [ME.12] Peak, D.; Ford, R.; Sparks, D., L. *J. Colloid. Interface Sci.* **1999**, 218, 289-299
- [ME.13] Hug, S., J. *J. Colloid. Interface Sci.* **1997**, 188, 415-422
- [ME.14] Mazet, V.; Carteret, C.; Brie, D.; Idier, J.; Humbert, B. *Chemometr. Intell. Lab.* **2005**, 76, 121-133

## **Chapitre II : Description des aspects chimiques du séchage**



## I. Introduction et description globale du séchage

Une interface solide/solution est apparentée dans notre cas à une suspension colloïdale. Le séchage d'un tel système correspond à faire s'évaporer le solvant (l'eau). A la fin de ce processus, le solide se retrouve idéalement « sec », seul en contact avec une phase gaz. L'observation principale qu'il est possible de faire par rapport au séchage est donc la diminution du volume de liquide entourant le solide jusqu'à ce que ce dernier se retrouve « seul » en contact avec une phase gazeuse. Un indicateur du séchage est donc le rapport  $p$  de la masse de liquide par rapport à la masse du solide. Ainsi en début de séchage ce dernier est défini par les quantités ajoutées au départ et devient nul une fois le séchage terminé. Le stade final du séchage est un état idéal qu'il est difficile d'atteindre car des molécules d'eau fortement liées à la surface peuvent subsister après évaporation [II.1,II.2].

Pour comprendre une partie des difficultés qui résident dans l'étude du séchage, il est important de mieux définir le réacteur chimique. Le contenant (bécher, creuset, erlenmeyer...) dans lequel les réactifs sont mélangés (comme une solution ionique et un solide dans le cas d'une réaction d'adsorption) constitue le réacteur. En toute rigueur, dans le cas d'une réaction d'adsorption par exemple, la suspension de volume donné (volume de solution) constitue le « vrai » réacteur (là où la réaction se passe *vraiment* puisque les réactifs ne sont pas censés interagir avec les parois du contenant). Alors que pour des réactions « conventionnelles » le volume du réacteur « vrai » (volume de suspension par exemple) n'est pas appelé à changer. Or, dans le cas d'un séchage, le volume (et la forme) du réacteur « vrai » va varier au cours du temps ! Ce point non négligeable de la transformation est inhérent au phénomène étudié et est responsable de la majorité des difficultés que présente l'étude d'un tel phénomène. Par corollaire, les concentrations de l'ensemble des espèces à l'intérieur du système évoluent simultanément au fur et à mesure que le volume du réacteur « vrai » diminue. Le fait que les concentrations de l'ensemble des solutés augmentent au cours de l'évaporation du solvant implique que la cinétique de concentration soit la même pour toutes les espèces.

D'un point de vue chimique, dans le cas du séchage d'une interface solide/solution (figure II.1), la diversité d'espèces chimiques présentes à l'état initial (espèces adsorbées, espèces solvatées pour une interface solide/solution) va diminuer. A l'état initial du séchage (interface solide/solution) les espèces en solution se répartissent entre la solution et la surface du solide (adsorbées). Une fois le séchage terminé ou tout du moins arrivé à un état stationnaire, toutes les espèces se retrouvent déposées à la surface, sous la forme de complexes de surface (sphère interne, sphère externe) ou sous la forme de précipités avec les contre-ions présents.

Selon les conditions expérimentales, la précipitation de ces derniers peut ne pas avoir lieu, au profit d'une accumulation d'ions solvatés à la surface du substrat. Le terme d'accumulation peut également faire penser au terme d'adsorption multicouche qui doit être pris en compte lors du séchage d'une interface solide/solution. La monocouche d'adsorbat est bien évidemment constituée de complexes de sphère interne présentant une sphère de solvation aqueuse partiellement substituée par la surface solide. Un cran plus loin de la surface (OHP, plan externe de Helmholtz, figure II.1) se trouvent les complexes de sphère externes qui présentent une sphère de solvation complète. Ces derniers compensent la charge électrique de la surface. Ces espèces sont présentes à l'interface solide/solution mais, lorsque le séchage a lieu, les espèces situés plus loin de la surface du substrat, dans la couche diffuse (figure II.1), vont également voir leur concentration augmenter. Au fur et à mesure que l'épaisseur du film d'eau diminue, lesdites espèces vont se rapprocher de la surface solide. Ainsi, quelques complexes de sphère interne peuvent éventuellement apparaître, puis les complexes de sphère externe standard vont commencer à se déposer à la surface mais la quantité d'ions en solution peut correspondre à un nombre de couches plus important que deux, une de complexes de sphère interne et plusieurs de complexes de sphère externe. Par conséquent, les autres ions vont également se déposer par-dessus les autres complexes de sphère externe. Or, plus l'épaisseur du film de complexes de sphère externe devient importante, plus ces derniers vont avoir besoin d'un contre-ion pour assurer l'électroneutralité du système. Ces derniers ( $\text{Na}^+$  dans le cadre de ce travail) sont également solvatés et par conséquent il est probable que ces derniers forment des paires d'ions de contact avec partage de solvant [II.3]. Les espèces décrites se localiseraient au-dessus des complexes de sphère externe présents, lorsque la quantité d'adsorbat devient supérieure à la densité de sites d'adsorption [II.4] dans la figure II.1. Dans le but d'homogénéiser la nomenclature, ces complexes de sphère externe vont être désignés

comme des complexes de sphère externe étendus, terme déjà mentionné dans la littérature [II.5,II.6] pour désigner des complexes de sphère externe situés plus loin de la surface que le plan OHP. Ces derniers peuvent être considérés comme formant un précipité mais cette structure est très hydratée et est donc considérée comme amorphe. Le recouvrement de surface devient alors important et l'épaisseur de la couche de molécules déposées sur la surface du substrat est *a priori* plus importante que ce qui est montré à la figure II.1.

Pour s'affranchir des précipités et autres produits secondaires du séchage, il peut être intéressant d'éliminer l'excès de solution avant le séchage. Le chapitre V propose une méthode simple permettant de s'affranchir des produits secondaires du séchage de l'interface sans rinçage préalable d l'interface solide/solution.

L'objectif de ce chapitre est d'avoir une image la plus complète possible du séchage d'un point de vue chimique. Les hypothèses qui sous-tendent les raisonnements qui suivront dans l'étude du séchage des systèmes dans les chapitres suivants sont basées sur les extrapolations faites dans ce chapitre. Cette étude est exploratoire et permet également d'évaluer le manque de connaissances sur l'aspect chimique de ce phénomène. Ainsi, seulement une partie des paramètres qu'il est possible de tester a été étudiée.

La cinétique de séchage et ses particularités seront expliquées en détail dans un premier temps puis l'évolution des différents paramètres d'une solution (concentration, force ionique, pH, débit, humidité relative) sera abordée, d'abord pour des solutions seules puis dans le cas d'interfaces. Des analogies seront faites avec certaines méthodes de synthèse déjà existantes. Toutes ces hypothèses seront appuyées d'exemples en lien avec les systèmes présentés dans les chapitres suivants pour permettre une application directe des hypothèses formulées.

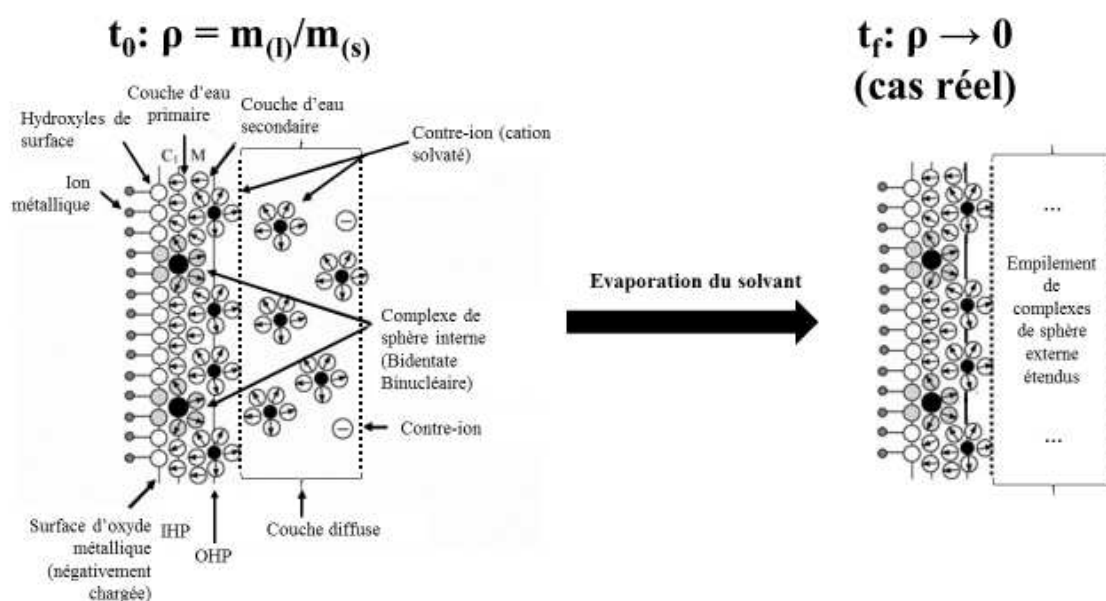


Figure II.1 : Schéma du séchage d'une interface solide/solution. A l'état initial le rapport  $\rho$  est défini et il tend vers 0 à l'état final. Un rapport  $\rho$  de 0 correspondrait à un état idéal dans lequel aucune molécule d'eau isolées (qui sont représentées ici par des flèches entourées) n'est présente à la surface. La couche diffuse disparaît et il ne reste qu'une couche dense d'ions déposés à la surface. L'état final montré dans la figure ne représente que qualitativement les systèmes étudiés dans ce travail car l'excès de solution n'étant pas éliminé avant séchage, l'épaisseur de la couche d'ion déposée devrait être supérieure à celle observée ici. Figure modifiée à partir de la référence [II.7].

## II. Etude approfondie du séchage

### 1. Aspects cinétiques

Après avoir succinctement décrit le séchage et les principales difficultés à prendre en compte lors de l'étude de ce genre de système, il est temps d'aborder les différents aspects de cette transformation plus en détail, à commencer par sa cinétique.

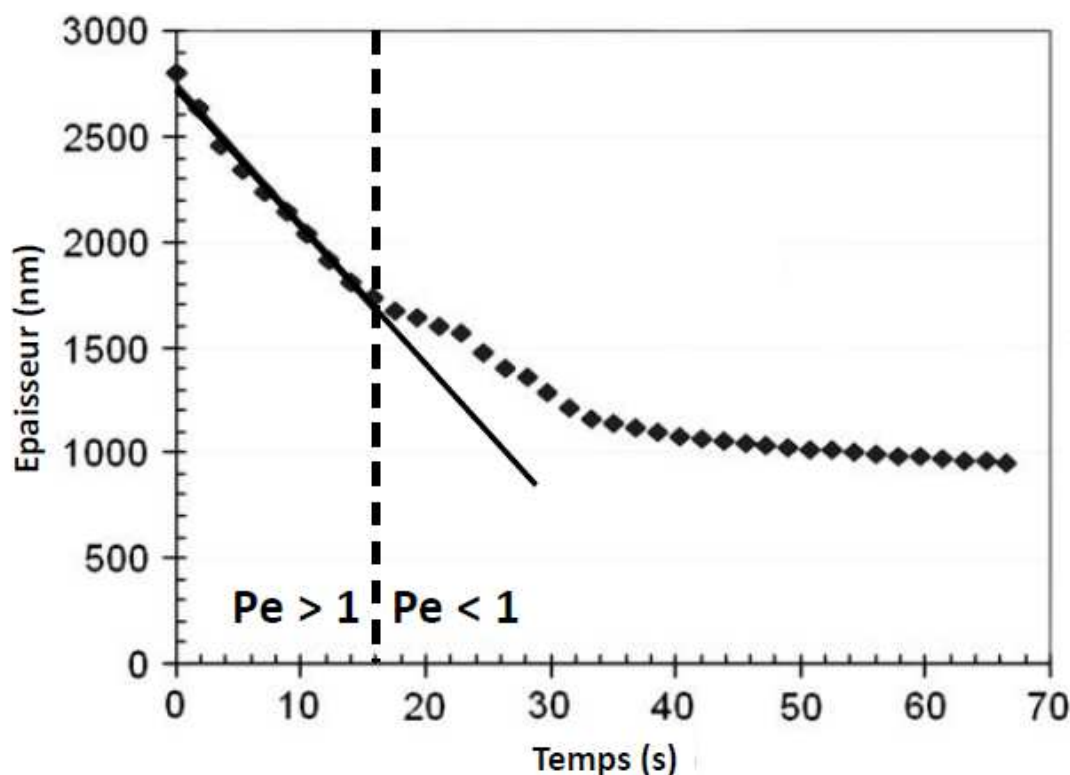


Figure II.2: Graphe montrant l'évolution de la quantité d'eau (et donc de l'épaisseur du film de solution) dans une solution d'éthylène glycol à 24% sous une humidité relative de 46%. Graphe modifié à partir de [2.1]. Les deux régimes d'évaporation sont séparés par une ligne verticale en pointillés.

Des travaux précédents ont étudié la cinétique d'évaporation d'une solution aqueuse d'éthylène glycol à l'aide de la spectroscopie ATR-IR [II.8]. Une partie des résultats provenant de [II.8] est montrée à la figure II.2 et permet de mettre en évidence deux régimes d'évaporation de l'eau. Un premier régime est linéaire (entre 0 et 16 secondes de « séchage naturel ») et le second est exponentiel décroissant (à partir de 16 secondes de séchage, figure II.2). L'épaisseur de la solution pour un temps infini n'est pas nulle ce qui indique que de l'eau, identifiée par son mode de déformation à environ  $1641\text{ cm}^{-1}$  [II.9], reste dans le système après évaporation sous la forme d'eau d'hydratation du soluté [II.8] ou du précipité amorphe formé [II.10]. Les observations faites au cours de l'étude de l'évaporation de gouttes d'eau [II.11] sont différentes et montrent un seul régime (pseudo-linéaire) et l'absence d'une asymptote pour des temps de séchage infinis. La combinaison de ces observations semble montrer que la présence d'un soluté dans l'eau inhibe l'évaporation qui se fait alors plus lentement et passe par un état métastable dans lequel les molécules d'eau restent dans le système pour un temps long. Les deux régimes sont également retrouvés à la figure II.3 qui montre que la nature organique (glycol) ou inorganique ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) n'influe pas sur l'existence de ces deux régimes. Le cas de solutions d'ions pouvant s'échapper dans la phase gazeuse après réaction acido-basique ( $\text{HCl}$ ,  $\text{NH}_3$ ) [II.12] n'est pas étudié d'un point de vue cinétique dans la littérature et ne sera donc pas détaillé ici, d'autant plus car ces espèces sont minoritaires dans les systèmes étudiés. Seule la concentration du soluté (figure II.3 et [II.8]) influe sur la prédominance d'un régime par rapport à l'autre. Plus la solution est concentrée et plus le régime est exponentiel, au cours duquel l'eau s'évapore plus lentement, apparaît tôt dans le séchage. La figure II.3



montre également qu'une goutte d'eau « pure » s'évapore en suivant un régime quasiment linéaire comme mentionné dans [II.11]. La modélisation du régime exponentiel décroissant donne une équation impliquant le temps de relaxation des molécules d'eau dans la solution et décrit la diffusion de la molécule d'eau vers la surface [II.8]. Le passage d'une molécule d'eau à l'interface liquide solution se fait avec une vitesse constante ce qui correspond au régime linéaire observé dans les premiers stades de l'évaporation. Sur la base de ces interprétations, il est possible de proposer un mécanisme d'évaporation en deux étapes :

- Diffusion des molécules d'eau du cœur de la solution jusqu'à la surface. L'évolution de la quantité de molécules d'eau dans le temps est exponentielle décroissante lorsque cette étape est cinétiquement limitante.
- Evaporation des molécules d'eau à la surface de la goutte. L'évolution de la quantité d'eau dans la goutte est linéaire décroissante lorsque cette étape est cinétiquement limitante.

Dans une réaction complexe, l'étape la plus lente détermine la vitesse. Dans le cas du séchage d'une solution aqueuse, il semble que l'étape cinétiquement déterminante soit différente entre le début et la fin du séchage : dans les premiers stades du séchage, la diffusion des molécules d'eau du cœur de la solution vers la surface de la goutte est plus rapide que l'évaporation ce qui explique la tendance linéaire. A ce stade de l'évaporation, le transport par convection est prédominant dans la phase gazeuse. Dans le deuxième stade de l'évaporation, la diffusion devient plus lente car les molécules d'eau sont de plus en plus perturbées par les molécules de soluté qui incorporent des molécules d'eau dans leur sphère de solvation. Ainsi la quantité d'eau diminue exponentiellement jusqu'à ce que les molécules d'eau soient piégées par le soluté. Les différences pouvant être remarquées dans les derniers stades de l'évaporation dans les différentes références [II.8,II.10,II.11] peuvent provenir des impuretés présentes dans l'eau utilisée (Matériels et Méthodes expérimentales, II.6.cfc vgf) ou encore la sensibilité de la technique utilisée (spectroscopie IR, microscopie à fluorescence, conductimétrie).

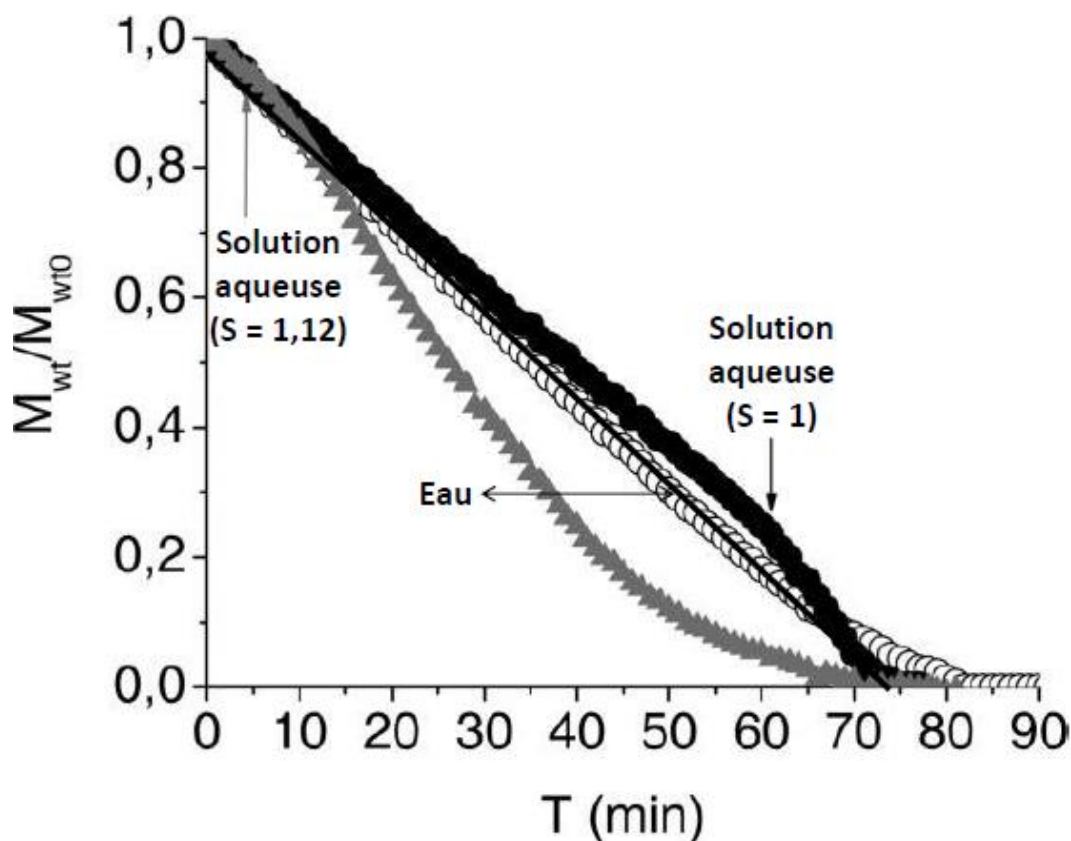


Figure II.3: Graphe montrant l'évolution de la masse d'eau pour de l'eau pure (cercles blancs), une solution de sulfate de sodium à la solubilité (cercles noirs) et pour une concentration de 1,12 fois la solubilité. Graphe modifié à partir de [II.10]. Les deux régimes d'évaporation sont séparés par des flèches verticales.

La mise en évidence de cette limitation du séchage par la diffusion, associée à l'implication non négligeable de la convection dans l'évaporation [II.13,II.14] permet d'avoir une image plus claire de la cinétique de séchage. Ainsi, il est possible d'utiliser le nombre de Peclet (Pe) pour séparer deux régimes d'évaporation. Ce nombre est défini de la manière suivante :

$$Pe = \langle v \rangle \cdot l / D$$

avec  $\langle v \rangle$  la vitesse moyenne de la phase gazeuse, la taille de l'échantillon et D le coefficient de diffusion de l'eau dans la solution. Ce nombre sans dimension permet de comparer le transport par convection (quelle que soit son origine) au transport par diffusion. Il est utilisé dans des travaux étudiant la cristallisation au cours du séchage de gouttes de solutions [II.10] électrolytiques. Un autre nombre sans dimension qui est utilisé dans la littérature est celui de Rayleigh (Ra) [II.11,II.13]. Ce dernier permet de comparer le transport par convection due à l'évaporation par rapport à celui de la diffusion, il est plus spécifique vis-à-vis de l'évaporation que Pe mais moins facilement utilisable que ce dernier qui, en l'absence d'autres facteurs responsables de la convection, doit être équivalent au nombre de Rayleigh. Dans les premiers stades de l'évaporation d'une solution aqueuse diluée, la convection est majoritairement impliquée [II.13,II.15] (puisque la diffusion des molécules d'eau du cœur de la solution vers la surface n'est pas cinétiquement limitante) dans l'évaporation et donc  $Pe > 1$ . En revanche, lorsque la solution se concentre davantage (la diffusion devient cinétiquement limitante),  $Pe < 1$ . Ces deux régimes sont séparés dans la figure II.2. La convection est d'autant plus importante dans le cas du séchage par échappement car c'est le débit de gaz qui fixe la vitesse. Il est d'ailleurs possible de supposer que le passage d'un stade de séchage à un autre dépend du débit de gaz.

Il faut ajouter à ces considérations l'influence de l'humidité relative de l'environnement dans lequel l'évaporation est réalisée. Cette dernière a un effet sur la cinétique d'une part, et sur la thermodynamique d'autre part. Du point de vue cinétique, le transport de molécules d'eau de la phase liquide à la phase gazeuse peut être accompagné d'un transport en retour des molécules d'eau en phase gaz vers la phase liquide. Lorsque les vitesses de ces deux transports sont égales, l'état d'équilibre thermodynamique est atteint. Or, avant d'atteindre l'équilibre, deux phénomènes ont lieu dans des sens opposés : des molécules d'eau sortent de la phase liquide et des molécules d'eau en phase gazeuse y entrent. La vitesse globale de l'évaporation est donc diminuée par les échanges avec le milieu extérieur [II.16]. Le débit de gaz présente également une influence [II.15], il est possible de postuler que cette dernière est déterminante lors du régime convectif ( $Pe > 1$ ) est limitée en régime diffusif ( $Pe < 1$ ).

Pour un solide en contact avec un excès de liquide pur, la tendance observée expérimentalement est la même : une première étape de séchage linéaire (dite à « vitesse de séchage constante ») et une seconde étape ressemblant à une exponentielle décroissante (étape à « vitesse décroissante ») [II.17,II.18]. Le volume de liquide peut également être divisé en plusieurs catégories (figure II.4) :

- Le **volume extérieur** qui correspond à l'excès de liquide entourant les particules solides (eau sur la surface externe du solide, figure II.4). Cette partie de la solution présente les mêmes propriétés que le cœur de la solution et présente des molécules d'eau et des solutés sans organisation particulière dans le cas de solutions diluées. Dans le cas de suspensions concentrées, le volume extérieur peut correspondre au volume inter-grain. Le séchage de ce volume est *a priori* linéaire (excès de solution, dilution des solutés).
- Le **volume intra-grain** qui correspond à la porosité des particules (eau dans les pores, figure II.4). Selon la taille des pores, les propriétés de la solution sont quelque peu modifiées. Un film de particules cohésives (forces de Van Der Waals) peut être approximé par un matériau macroporeux. Cette hypothèse est appuyée par une partie des résultats exposés au chapitre VIII de ce manuscrit.
- Le **volume péri-grain** qui correspond aux dernières monocouches de solvant présentes à la surface du solide (eau sur la surface des pores, figure II.4). Ces dernières sont impactées de manière importante par la présence du solide et il est attendu que leur structure soit modifiée au cours du séchage.

Dans le présent travail, les substrats utilisés ne présentent pas de porosité par conséquent seul le régime péri-grain est accessible. La figure II.4 a pour but d'adopter un point de vue général vis-à-vis du séchage par rapport aux différentes porosités pouvant être rencontrées.

Les deux régimes de séchage sont généralement séparés par un point appelé point critique de séchage qui correspond à une humidité critique du solide [II.17]. Lorsque le séchage arrive à un état avancé (point critique de séchage), le liquide est soumis à la pression capillaire dans l'espace inter-grain (ou bien dans la porosité) [II.17]. Ces forces capillaires sont à l'origine de contraintes mécaniques importantes dans les solides poreux et constituent un domaine d'étude important. Cette seconde étape est intéressante notamment car elle peut être mise en relation avec des résultats obtenus dans l'étude du séchage de gouttes d'eau [II.15]. La formation de plusieurs ménisques entre les particules, soit plusieurs interfaces gaz/solution, peut s'apparenter à l'évaporation de plusieurs gouttes en simultané (plusieurs interfaces liquide/gaz) qui ne sont pas identiques mais présentent une certaine dispersion, l'évaporation aura également une allure exponentielle décroissante provenant de la distribution de taille des gouttes [II.15]. Le démouillage par nucléation multiple est un mécanisme connu dans le cas des films aqueux à la surface de matériaux hydrophiles [II.19]. Ainsi, dans le cas des systèmes étudiés ici, le séchage devrait présenter un régime exponentiel provenant à la fois de l'accumulation des espèces solubles en solution (diffusion limitante) mais aussi du séchage dans un milieu pseudo-poreux inhomogène (dispersion des ménisques et effet collectif) [II.20]. La superposition des deux régimes n'est pas obligatoire et dépend des paramètres expérimentaux au début du séchage [II.18].

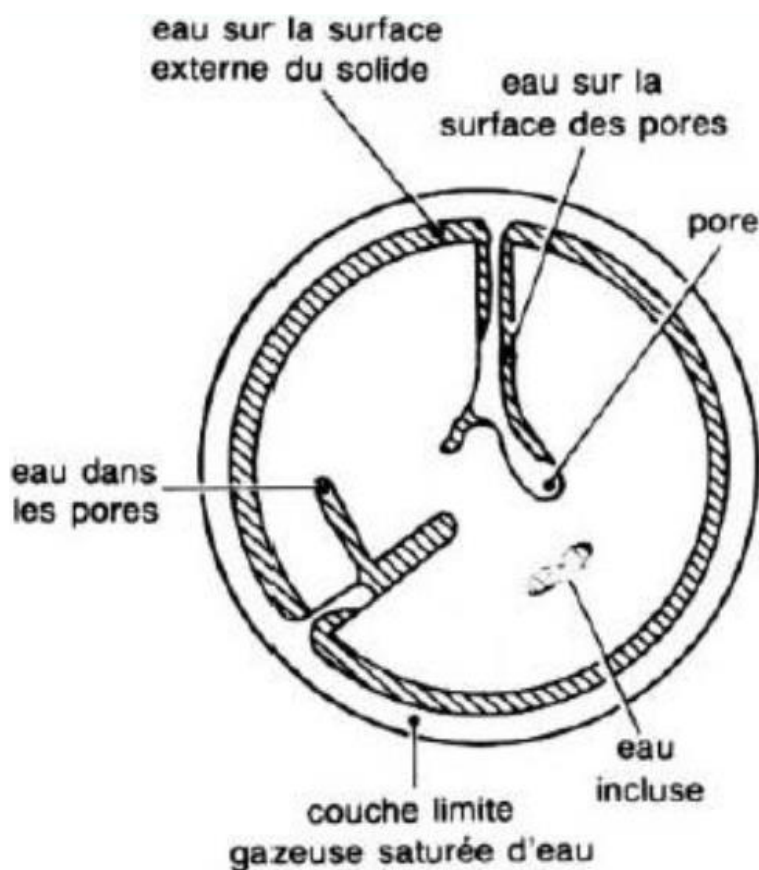


Figure II.4: Schéma illustrant les différents types d'eau présents au voisinage d'une particule solide. Ces derniers sont commentés dans le texte. Figure extraite de [II.22].

Ces observations expérimentales permettent de discuter quant aux espèces chimiques attendues à la surface du substrat. En effet, il a été expliqué plus haut que, dans le cas d'une solution aqueuse, le soluté entraîne une inhibition de l'évaporation. Cela implique qu'à l'état stationnaire, des molécules d'eau sont toujours présentes dans le résidu de la solution et ces dernières solvatent *a priori* le soluté.

Dans le cas des complexes de surface, une espèce ionique présentant une sphère de solvation entière et déposée sur une surface solide correspond à un complexe de sphère externe. Cette cinétique limitée par le transport tend à favoriser l'existence de complexes de sphère externe en abondance à la surface du substrat en « fin » de séchage. Ces espèces étant considérées comme des intermédiaires dans la formation de complexes de sphère interne [II.21] et la formation d'un complexe de sphère interne étant thermodynamiquement favorisée par rapport à la formation d'un complexe de sphère externe, il serait possible de les considérer comme des espèces métastables. Ils peuvent être destinés à se chimisorber mais les molécules d'eau ne sont pas suffisamment mobiles pour le permettre ou alors ils sont présents sous cette forme car la surface est saturée. Si cette hypothèse est valide au voisinage de la surface, alors elle l'est également en ce qui concerne la formation de précipités. Les paires d'ions sont destinées à s'agréger mais les molécules d'eau ne sont pas suffisamment mobiles pour permettre la nucléation ou la croissance de cristaux de la même façon que dans le cas d'une solution concentrée de volume important.

## **2. Les différents types de molécules d'eau au niveau du film fin et de l'interface solide/solution**

Les dernières étapes du séchage sont importantes car elles concernent la disparition des structures de surface présentes lorsque le solide est en contact avec une solution aqueuse (triple couche électrique). Au-delà de ces considérations triviales, les molécules d'eau présentent dans cette épaisseur sont bien différentes de celles qui sont retrouvées au cœur de la solution. Il est donc intéressant de les étudier de manière à pouvoir prévoir l'influence que ces entités vont avoir sur les adsorbats. L'organisation de l'interface solide/solution a déjà été développée ailleurs (chapitre I, III). Dans cette partie il va être intéressant de s'intéresser aux molécules d'eau dans différents environnements (distance à la surface solide normalement) : (1) à l'interface solide/solution de manière à comprendre les premiers stades du séchage et l'influence que ces molécules peuvent avoir sur les molécules d'adsorbats, et (2) existant à l'intérieur de films fins d'eau en surface. En effet, le volume de solution au-dessus de la surface diminuant, le passage du film épais de solution (interface solide/solution) au film fin de solution est inévitable. C'est pour cela qu'il est nécessaire de détailler l'ensemble des types d'eau existant à l'interface solide/solution ainsi que dans le film fin.

### **a) Les molécules d'eau dans la triple couche électrique**

La littérature sur les interfaces solide/solution met en évidence deux comportements des molécules d'eau vis-à-vis de la surface : d'un côté l'orientation des dipôles par rapport à la charge de surface et d'un autre l'interaction en surface avec les liaisons hydrogène. Dans ce paragraphe, les deux aspects vont tout d'abord être détaillés séparément en suivant la littérature et en mettant en évidence les contradictions provenant de l'utilisation de l'un (orientation par la charge) ou de l'autre (liaisons hydrogène sur interface peu chargée) aspect seul, la combinaison des deux points de vue va ensuite permettre de réconcilier les observations de la littérature.

Les molécules polaires (comme la molécule d'eau) interagissent avec les charges ponctuelles en orientant leur moment dipolaire par rapport à ces dernières (interaction charge-dipôle). Cette interaction stabilise la charge et est connue sous le nom de solvation. Il existe des ions qui entraînent une forte orientation des molécules de solvant (« structurant ») et des ions qui sont moins enclin à orienter les molécules de solvant alentours (déstructurant) [II.23,II.24]. Par ailleurs, l'interface solide/solution aqueuse entraîne l'apparition de charges de surface et d'un champ électrostatique qui influence les ions dans la solution [II.23]. Ce champ est à l'origine de la structuration en différentes couches selon la nature de leur interaction avec la surface (plans 0, 1 (IHP), 2/d (OHP) et couche diffuse, figure II.5). Les molécules d'eau étant des dipôles, elles sont influencées par la présence du champ en surface. Elles vont s'orienter de manière à ce que leurs moments dipolaires soient alignés avec la normale à la surface (direction du champ électrostatique). Ce faisant elles vont perdre en mobilité, leurs mouvements de rotation étant gênés par cette interaction. De plus, les molécules d'eau faisant partie de la sphère de solvation de l'adsorbat subissent un champ encore plus important. Cette orientation dépend de la température ainsi que de la charge de surface [II.25]. Ce phénomène d'orientation a pu être mis en

évidence par spectroscopie [II.24,II.26,II.27] et son influence sur l'adsorption a été mise en évidence théoriquement [II.28].

La figure II.5 (et la figure II.1) illustre le phénomène d'orientation des molécules d'eau par rapport à la surface. L'orientation forcée des molécules d'eau applique une contrainte sur le réseau de liaisons hydrogène, qui est par conséquent déstabilisé. La charge de surface est due à l'acquisition d'une charge électrique par les différents groupements de surface du substrat (charges ponctuelles) et l'orientation est définie par rapport à une surface chargée de façon homogène. C'est d'autant plus le cas lorsque la charge est importante, quel que soit son signe, donc pour une valeur de pH éloignée du PCN. Pour une valeur plus proche du PCN, ledit phénomène d'orientation est peut-être moins marqué. Cet arrangement particulier altère la constante diélectrique de l'eau au voisinage de la surface, pouvant la

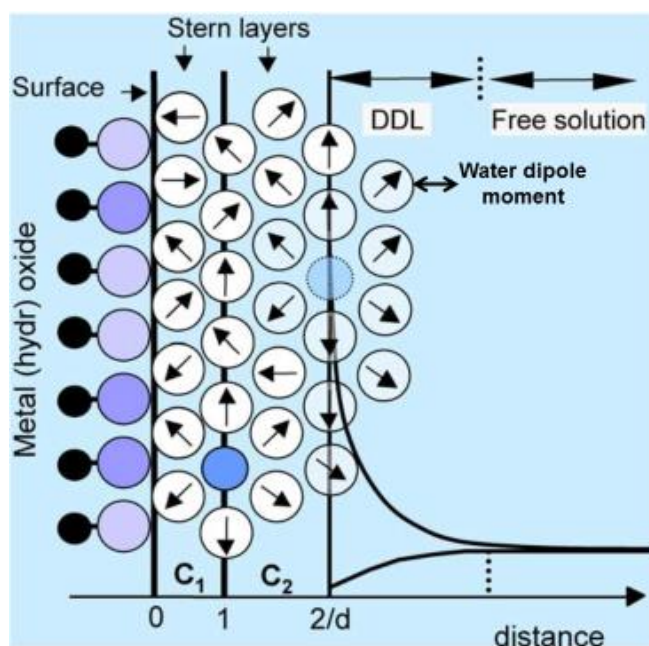


Figure II.5 Schéma de la triple couche électrique en présence de complexes de sphère externe. Les molécules d'eau sont représentées par leur moment dipolaire (flèche entourée). Image extraite de [II.28] sans modifications.

faire tomber à 8 au plus proche de la surface (couche de Stern) [II.29,II.30]. Ici le comportement des molécules d'eau à l'interface solide/solution a été détaillé, il est ensuite possible de voir quelles sont les caractéristiques des molécules d'eau lorsque l'épaisseur du film de solution n'est plus infinie.

## b) Les molécules d'eau dans le film fin

Après avoir détaillé l'arrangement des molécules d'eau à l'interface solide/solution (état initial du séchage), il est intéressant de se pencher sur les dernières étapes du séchage : le film de molécules d'eau. Plusieurs études ont déjà été réalisées sur une telle structure [II.2,II.23,II.31-II.39] sur des substrats dépourvus de tout adsorbat déposé. Les substrats étudiés sont des silicates [II.2,II.31,II.36], phyllosilicates [II.32-II.35], aluminosilicates [II.32,II.34] et oxydes métalliques [II.32,II.34,II.37,II.38].

La figure II.6 illustre bien la structure double du film fin de molécules d'eau dont l'isotherme comporte trois régions : les régions A (0 à 30% d'humidité relative) et C (60 à 100% d'humidité relative) qui présentent différentes espèces de molécules d'eau pour les valeurs d'humidité relative associées, et la région B (30 à 60% d'humidité relative) qui constitue une transition entre A et C.

Comme l'illustre la figure II.6, la région A est caractérisée par des molécules d'eau proches de la surface et ordonnées les unes par rapport aux autres dans un empilement quasi-compact. L'ordre dans lequel les molécules d'eau sont rangées est influencé par la cristallographie de la surface [II.34]. Ces molécules d'eau présentent un comportement (constante diélectrique [II.23,II.35], structure [II.33,II.35,II.39], signal spectroscopique [II.2,II.31-II.36] et même conductivité thermique [II.40]) proche de l'eau sous forme solide (glace). Ce type d'eau est donc appelé pseudo-glace. Ces dernières constituent les premières couches d'eau à la surface du substrat et présentent une certaine orientation par rapport à la

surface solide [II.31]. Cette dernière peut présenter des similarités avec les interfaces solide/solution mais ce n'est pas nécessairement le cas et il est peu probable que ce comportement soit dû à une interface chargée. Elles sont en forte interaction avec la surface solide par le biais de liaisons H courtes et nombreuses [II.33,II.35,II.41] qui justifient leur bande d'élongation des OH située à environ  $3200\text{ cm}^{-1}$ . Ce type d'interaction forte peut indiquer une constante de diffusion réduite car les molécules sont plus contraintes dans cette configuration [II.38]. Le comportement de l'isotherme dans la région A est caractérisé par une saturation (asymptote horizontale) des molécules d'eau pseudo-glace (figure II.6) avant d'entrer dans la région B. Bien qu'attendues dans toute étude de l'interaction entre l'eau sous forme vapeur et une surface solide, ces espèces d'eau pseudo-glace ne sont pas systématiquement retrouvées [II.37,II.38]. La région C correspond à l'épaisseur de film la plus importante. L'espèce majoritaire est une molécule d'eau désordonnée sans orientation particulière [II.31], présentant des liaisons hydrogène moins fortes et/ou moins nombreuses avec ses voisines ce qui est en accord avec le nombre d'ondes de la bande IR correspondant à l'élongation des OH de l'eau liquide [II.2,II.23,II.31-II.36]. Cette distinction de l'orientation peut provenir de la prédominance des espèces pseudo-liquide par rapport aux espèces pseudo-glace, prédominance qui se répercute dans le massif de la bande IR. De plus, cette partie du film fin d'eau éloignée de la surface solide est la seule à présenter des hydroxyles « libres », non-impliqués dans des liaisons H [II.2,II.33,II.35] caractéristiques de l'interface eau liquide/vapeur. A partir de l'entrée dans la région C, il est possible de parler d'interface solide/solution.

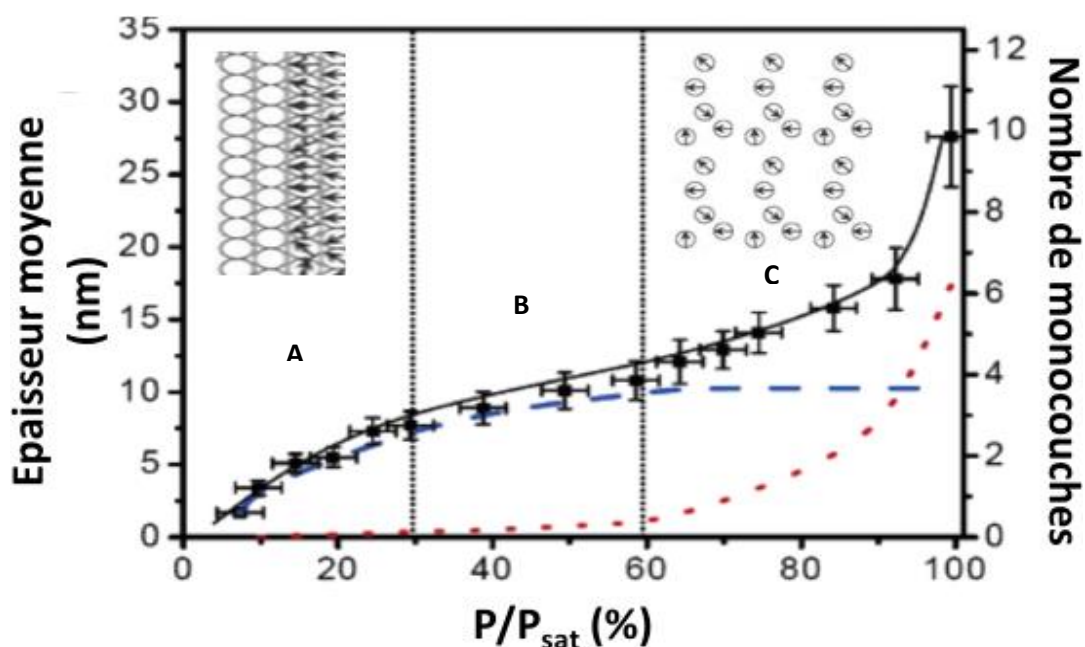


Figure II.6: Evolution de l'épaisseur du film d'eau (ordonnées à gauche) ainsi que du nombre de monocouches d'eau (ordonnées à droite) à la surface d'un cristal ATR de silice en fonction de l'humidité relative. La courbe en pointillés bleus représente l'évolution de l'épaisseur de la couche d'eau pseudo-glace et la courbe en points rouges représente l'évolution de l'épaisseur de la couche d'eau pseudo-liquide. Les trois principales régions d'adsorption sont séparées par des lignes pointillées verticales et sont détaillées dans le texte. Les images à gauche et à droite du graphique permettent d'illustrer les structures associées. Graphique modifié à partir de [II.2].

Il est important de remarquer que les interfaces solide/solution présentent également une bande IR aux environs de  $3200\text{ cm}^{-1}$  (figure II.7), caractéristique des molécules d'eau proches de la surface et donc *a priori* électrostatiquement contraintes [II.27,II.42]. Cette bande est également retrouvée dans l'analyse IR de solutions électrolytiques [II.43,II.44] pour certains cations ou anions solvatés [II.23]. Ce sont notamment les cations dit « structurants » (ou *cosmotropes* [II.45]) qui présentent l'aire la plus importante pour cette bande. Les études d'interfaces solide/solution mettent bien en évidence des bandes à  $3200\text{ cm}^{-1}$  interprétées comme provenant d'espèces interagissant fortement avec la surface [II.26] bien que l'orientation exacte des molécules ne soit pas parfaitement identifiée. Cela confirme le fort effet structurant de la surface solide sur les molécules d'eau à l'interface solide/solution. Or l'eau contrainte



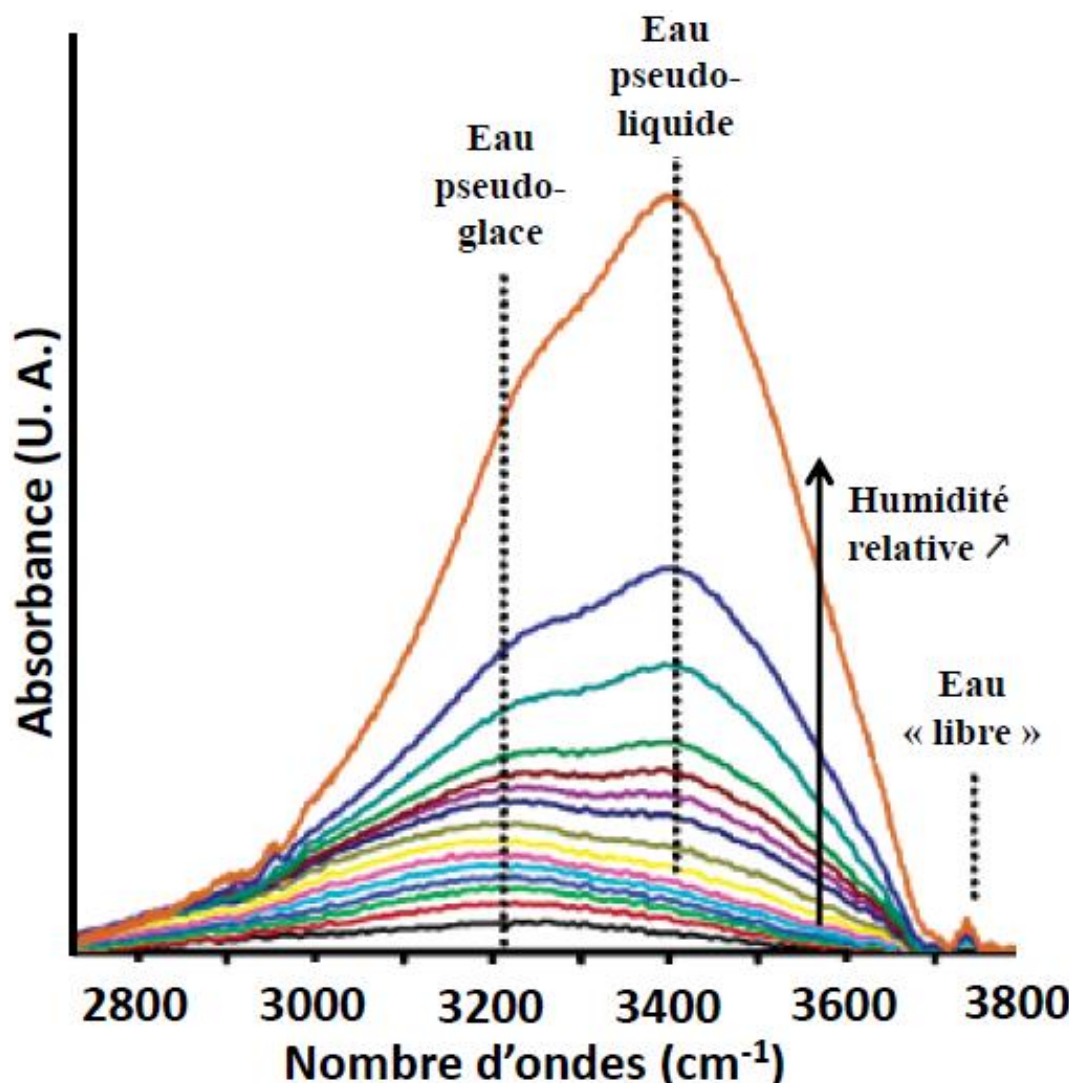


Figure II.7 : Evolution des signaux d'élongation des liaisons OH de l'eau en fonction de l'humidité relative.  
Figure extraite et modifiée à partir de [II.2]

par la charge de surface semble présenter une constante diélectrique inférieure à celle de l'eau pure d'après les modèles théoriques typiquement appliqués aux interfaces solide/solution [II.28,II.29] ce qui n'est pas le cas de la glace [II.46] et *a priori* des molécules d'eau dans une configuration pseudo-glace [II.23]. Cette observation peut toutefois être couplée à une étude de dynamique moléculaire réalisée sur un film fin de molécules d'eau à la surface de la silice dans laquelle il est expliqué que les molécules d'eau les plus proches de la surface s'orientent parallèlement à la surface (la toute première couche notamment), formant trois liaisons hydrogène avec celle-ci pour créer un réseau bidimensionnel hexagonal [II.47]. Cette observation est également mise en évidence pour des films d'eau quasiment infinis (interface solide/solution) [II.26]. La mise en place d'un tel réseau de liaisons H serait la cause d'une conductivité thermique proche de celle de la glace (pseudo-glace) des molécules proches de la surface [II.40] et probablement d'autres propriétés associées. Même en l'absence de charges électriques [II.2,II.31,II.33,II.35,II.47], les couches d'eau au-delà de la monocouche présentent une orientation accentuée par rapport au cœur de la solution (à partir de 15,1 monocouches, soit une épaisseur du film d'environ 2,5 nm, des régions d'orientation aléatoire apparaissent dans le film fin [II.47]). Cela implique que l'orientation des molécules d'eau à l'interface solide/solution est notamment due au réseau de liaisons H mis en place et à la propagation de la contrainte sur les couches de molécules d'eau plus éloignées de la surface. En association avec plusieurs travaux expérimentaux qui montrent que l'orientation des dipôles augmente avec la charge de surface et donc avec le champ électrique [II.24,II.26,II.27], cela met en lumière la coexistence de l'orientation des dipôles dans le champ électrostatique provenant de la surface chargée et de l'interaction avec la surface par liaisons H. Ces

deux approches convergent dans des travaux de simulation numérique appuyant des mesures de spectroscopie non-linéaire pour lesquels les auteurs ont proposé que le réseau de liaisons H soit responsable de l'orientation des dipôles vis-à-vis de la surface chargée sur une large gamme de pH (de 2,7 à 12) et que ce n'est qu'à une charge anionique élevée que la fameuse orientation des dipôles a réellement lieu [II.48]. Cette étude montre toutefois que les bandes d'hydroxyles de l'eau sous forme pseudo-glace apparaissent seulement à haut pH, ce qui indique une faible implication des liaisons H dans la mise en place de ce type de bande à l'interface solide/solution.

Le film fin de molécules d'eau semble donc garder une structure ordonnée, de pseudo-glace, sur une épaisseur bien supérieure à la monocouche de molécules. Parallèlement, le nombre des interactions entre la surface solide et les molécules diminue pour une épaisseur réduite (0,2 nm pour une surface de silice, soit l'épaisseur d'une monocouche d'eau ordonnée alors que pour de l'eau liquide, l'épaisseur d'une monocouche théorique est égale au diamètre de Van Der Waals, 0,6 nm) et indépendante de l'épaisseur du film comme indiqué par simulation [II.47]. Il semble bien établi que l'ordre structural puisse se propager au-delà de la surface solide grâce au réseau de liaisons H mais il peut également être attendu que l'influence de la surface soit amortie à relativement courte distance (le nombre de liaisons H entre molécules d'eau devient similaire à celui qui existe au sein de l'eau liquide [II.8]). Il est vrai que l'eau confinée présente toutefois des propriétés particulières comme mentionné plus haut (confinement dans des pores de 2 à 5 nm ou entre des plaques séparées de 50 nm) [II.23], ces propriétés particulières influent même sur l'adsorption de complexes en surface [II.49]. Les conditions pour avoir de l'eau confinée sont assez simples : les molécules d'eau doivent séparer des surfaces avec lesquelles elles forment des interfaces solide/liquide (solide/solution). L'épaisseur du film confiné est supposée constante et contrôlée par la séparation entre les deux surfaces et l'adjonction des deux interfaces entraîne une organisation significative de l'eau par recouvrement des effets d'arrangement de chacune des surfaces. Dans le cas d'un film fin sur une seule surface solide, l'épaisseur est également contrôlée (par l'humidité relative) ce qui veut dire que les molécules d'eau sont confinées dans l'épaisseur du film, entre les interfaces solide/liquide et liquide/vapeur pour des températures éloignées du point d'ébullition du solvant. De plus, les molécules d'eau présentent également une organisation importante à l'interface solide/vapeur [II.47,II.50], organisation qui est également supposée se communiquer dans la profondeur du film et ainsi se superposer avec la contrainte imposée par la surface solide. En revanche, une fois les deux interfaces suffisamment séparées, les molécules d'eau peuvent retrouver une orientation aléatoire similaire à celle des molécules au cœur de l'eau liquide (dans un film fin de molécules d'eau, ces dernières sont appelées « pseudo-liquides ») [II.2,II.31,II.36,II.39].

Il semble donc que la bande IR à environ  $3200\text{ cm}^{-1}$  corresponde bel et bien à un type de molécules d'eau très contraint par la surface (liaisons H) mais majoritairement présent dans les premières couches d'eau en contact avec la surface (environ 4 monocouches [II.2,II.47]). Cela implique que la densité de surface de ces molécules d'eau est basse et donc qu'il faut des appareils (accessoire ATR avec plusieurs réflexions) [II.2,II.31] ou des techniques [II.33,II.26,II.27,II.42] très sensibles pour les étudier [II.37,II.38], à défaut d'avoir des échantillons présentant des surfaces spécifiques importantes.

### **c) Influence du séchage sur les différents types d'eau : interface solide/eau liquide**

Maintenant que les différents types d'eau ont été un peu plus détaillés au niveau des interfaces solide/ solution ainsi que des films fins d'eau, il est intéressant de déduire comment le séchage influence ces structures sur la base de la littérature. La structuration de l'eau au voisinage de la surface (dans le cas d'une interface solide/eau liquide) ne dépend pas de l'épaisseur totale du film [II.2,II.47]. Parallèlement, l'interface eau liquide/gaz contraint les molécules du film d'eau [II.47,II.50] de la même manière. Ce point implique que, comme pour la croissance du film liquide, sa décroissance est susceptible d'entraîner une augmentation de l'épaisseur du film dans laquelle les molécules d'eau sont organisées (intersection de la couche arrangée par l'interface eau liquide/vapeur et de la couche arrangée par l'interface solide/eau liquide, effet de confinement [II.47]). A ce dernier stade (évaporation des couches d'eau pseudo-glace, démouillage), la cinétique peut être modifiée car les propriétés de l'eau



sont différentes pour des épaisseurs  $e$  de film réduite ( $e \leq 4$  monocouches d'eau [II.2,II.47]). La cinétique de démouillage à cette échelle n'a pas été étudiée dans les articles consultés, les phénomènes de démouillage sont généralement étudiés à plus haute échelle (méso voire macroscopique [II.51]). Ces derniers conditionnent assurément le changement de spéciation de la surface. Quoi qu'il en soit, le passage dans l'état du film fin au cours de l'évaporation d'une interface solide/solution est susceptible d'entraîner une inhibition de l'adsorption tant au niveau cinétique qu'au niveau thermodynamique [II.49]. En retour, les seules transformations pouvant être envisagées sont des modifications des espèces déjà présentes en surface (complexes de sphère interne).

Cette discussion a concerné les interfaces solide/eau liquide, qui ont été les plus étudiées. Or le sujet du présent manuscrit est de comprendre l'évolution des adsorbats ce qui veut dire que la discussion doit maintenant se tourner vers des interfaces solide/solution.

#### **d) Influence du séchage sur les différents types d'eau : interface solide/solution, devenir de la triple couche électrique.**

Au-delà de l'accumulation des ions à la surface du substrat au cours de l'évaporation du solvant, le passage d'une interface solide/solution à une interface solide/gaz implique la disparition de la triple couche de surface. Cette dernière est étroitement liée à la disparition de l'eau qui solvate les charges et permet leur séparation. Sans ces molécules d'eau, les charges ne peuvent plus être séparées ce qui nécessite la neutralisation de la charge de surface. Sans ces charges de surface, l'organisation du solvant et des ions au voisinage du substrat est censée disparaître mais une organisation, régie par le réseau de liaisons H subsiste [II.48] (II.2.b)). L'objectif de cette sous-partie est de proposer des pistes concernant la façon dont cette désorganisation peut avoir lieu et de mettre en évidence un nouvel aspect à explorer dans l'étude du séchage.

Lors du séchage, l'accumulation des ions, et notamment de l'électrolyte support, dans la solution et donc à la surface a lieu comme précisé plus haut. En conséquence, la couche diffuse voit sa longueur caractéristique diminuer (chapitre I, III.) avec l'augmentation de la force ionique. Des travaux ont étudié l'évolution de l'épaisseur de la couche de Stern à l'interface silice/solution aqueuse (figure II.6) au cours de l'augmentation de la force ionique par spectroscopie de photoélectron X (XPS) [II.52]. La conclusion majeure de cette étude est que lorsque la concentration de l'électrolyte augmente, l'épaisseur de la couche de Stern diminue. La diminution de l'épaisseur de cette couche implique plusieurs choses : l'augmentation de la capacitance de la couche de Stern d'une part [II.52], en considérant que la constante diélectrique ne change pas outre mesure, mais aussi la diminution de la distance entre les complexes de sphère externe et la surface solide (verticalement). Le rapprochement de ces entités pourrait favoriser la chimisorption de ces complexes par la suite, bien que cette interaction reste conditionnée par la désolvation [II.20], et pas par l'interaction entre le complexe de sphère externe et la surface. Ce dernier point fait tendre l'interface vers l'image proposée à la figure II.1 dans laquelle les complexes de sphère externe finissent par se déposer à la surface du substrat. Ce rapprochement prépare également la neutralisation de la charge de surface, obligatoire une fois l'eau disparue.

Sur la base de ces observations, une question demeure quant à l'événement initiant la destruction de la triple couche (perte de l'organisation).

La perte de la charge de surface peut être un facteur: sans charge de surface, plus d'interactions électrostatiques ou d'alignement des dipôles des molécules d'eau ou d'organisation des ions, et donc la triple couche ne peut plus exister telle qu'elle est décrite dans les modèles de la littérature. Suivant l'épaisseur du film d'eau à laquelle ce phénomène interviendrait, l'eau peut soit continuer à s'évaporer avant de ne plus pouvoir à cause de sa mobilité limitée, ou bien l'eau est déjà limitée par le transport et par conséquent le film d'eau ne diminue plus ce qui n'exclut pas que des réarrangements peuvent toujours avoir lieu au sein de cette structure. La perte des dernières couches d'eau (pas nécessairement homogènes) qui empêche la solvation des charges de surface les obligent à se neutraliser de la manière la plus rapide possible (contrôle cinétique) ce qui peut constituer le moteur pour le réarrangement d'une partie des complexes de surface.

L'étude de l'évolution de la triple couche est intéressante dans le sens où elle permettrait d'évaluer l'importance de son rôle dans les changements de la spéciation de surface de l'adsorbat par rapport au cœur de la solution.

Cette partie a eu pour objectif d'essayer de mettre en évidence plusieurs points sombres quant à l'étude de l'évolution de l'adsorbat à la surface d'un substrat au cours du séchage de l'interface solide/solution. Elle pose le cadre dans lequel se font les différentes transformations et insiste sur la complexité du phénomène de séchage et les connaissances encore à obtenir en lien direct avec sa chimie. Les aspects directement liés aux problèmes rencontrés dans les chapitre suivant traitant du séchage de l'interface vont ensuite être abordés : l'accumulation de l'adsorbat et de l'électrolyte support à la surface du substrat et l'évolution du pH au cours de l'évaporation.

### **3. L'accumulation des espèces à la surface du substrat.**

#### **a) L'accumulation de l'électrolyte support**

L'évaporation d'une solution ionique entraîne l'accumulation des ions au sein de la solution. La concentration augmente ainsi jusqu'à atteindre la saturation de la solution [II.10,II.53] à partir de laquelle, la sursaturation (qui peut être définie comme le rapport de la concentration effective de l'électrolyte à la solubilité de cette dernière [II.53]) augmente et en parallèle la précipitation débute. Ce phénomène commence pour une valeur critique de la sursaturation marquant le début de la nucléation spontanée.

Le début de la précipitation (nucléation) peut se faire en solution (elle est alors dite homogène) ou bien sur une surface solide (hétérogène). La nucléation hétérogène est notamment favorisée si la solution mouille le substrat. Dans le cas d'oxydes métalliques, la surface favorise une nucléation de type hétérogène à partir d'une solution aqueuse. Toutefois, la nucléation dans le cas d'une interface chargée (triple couche) dans laquelle la distribution des ions varie avec la distance à la surface solide n'est pas traitée dans les travaux consultés [II.10,II.53]. Un premier point est que les activités des ions de l'électrolyte ne sont pas égales au voisinage de la surface chargée (couche diffuse). Ainsi, malgré le fait que la thermodynamique n'accepte aucune modification de la solubilité (les facteurs de distribution s'annulent), la nucléation hétérogène semble peu probable. La formation d'un germe stable nécessite la formation de petits agrégats [II.53]. Ces petits agrégats se forment par assemblage de monomères. Ainsi pour un cation ajouté à l'agrégat, un anion doit suivre et *vice versa* pour respecter le principe d'électronéutralité. Dans le cas contraire, la structure n'est pas stable (dans le cas de germes de taille trop faible pour être stables) et finit par se dissocier. Or, dans une interface chargée et pour un pH éloigné du PCN du solide, il y a un excès d'un des ions par rapport à l'autre ce qui implique que la formation d'un germe de nucléation stable (de taille supra-critique) en surface va souffrir d'un déficit d'un des ions de l'électrolyte par rapport au cœur de la solution. Ce raisonnement est valable seulement dans les premiers stades du séchage (interface solide/solution).

Les grandes étapes de la précipitation et leur enchaînement dans le temps sont présentés à la figure II.8. Puisque l'évaporation ralentit à partir de la saturation de l'électrolyte [II.10], la cinétique de précipitation devrait être plus lente dans le cas du séchage que dans un protocole de cristallisation standard. Ainsi, le début de la nucléation (instant  $t_1$  à la figure II.8) devrait arriver plus tard. La figure II.8 présente l'enchaînement global des étapes d'une procédure de cristallisation standard et les variations de la sursaturation qui l'accompagnent. De plus, de nombreux facteurs influent sur la nucléation comme la concentration, la cinétique de cristallisation (formation de cristaux, lente au voisinage de la surface chargée et plus rapide au cœur de la solution) ou encore l'agitation. Dans le cas d'un film de solution au-dessus d'un substrat solide, le milieu ne peut être agité que jusqu'à un certain point. Dans le cas des expériences étudiées ici (séchage de gouttes millimétriques sur des dépôts micrométriques), aucune agitation n'a pu être utilisée. C'est pour cela que le transport est cinétiquement limitant dans l'ensemble des transformations ayant lieu au cours de l'évaporation de la solution.

L'électrolyte support a une solubilité élevée, ce qui implique que sa précipitation a lieu en fin de séchage (avec une concentration initiale de  $10^{-3}$  mol/L pour un volume de solution à sécher estimé à 2,5  $\mu$ L). Dans le cas des expériences de ce manuscrit, l'électrolyte support est le chlorure de sodium (NaCl) qui possède une solubilité d'environ 6 mol/L [II.54]. Cette solubilité est augmentée à environ 6,6 mol/L dans le cas d'une solution confinée dans les pores d'un substrat de silice à 15 °C [II.55]. Le volume résiduel de liquide correspondant à la solubilité de l'électrolyte support est d'environ 4 nL (3,8 nL en situation de confinement) ce qui correspond à un film d'eau d'une épaisseur statistique [II.56] d'environ 27 nm au-dessus de la surface. Une telle épaisseur d'eau au-dessus de la surface permettrait au chlorure de sodium de précipiter et de se déposer à la surface du substrat. La déshydratation pour

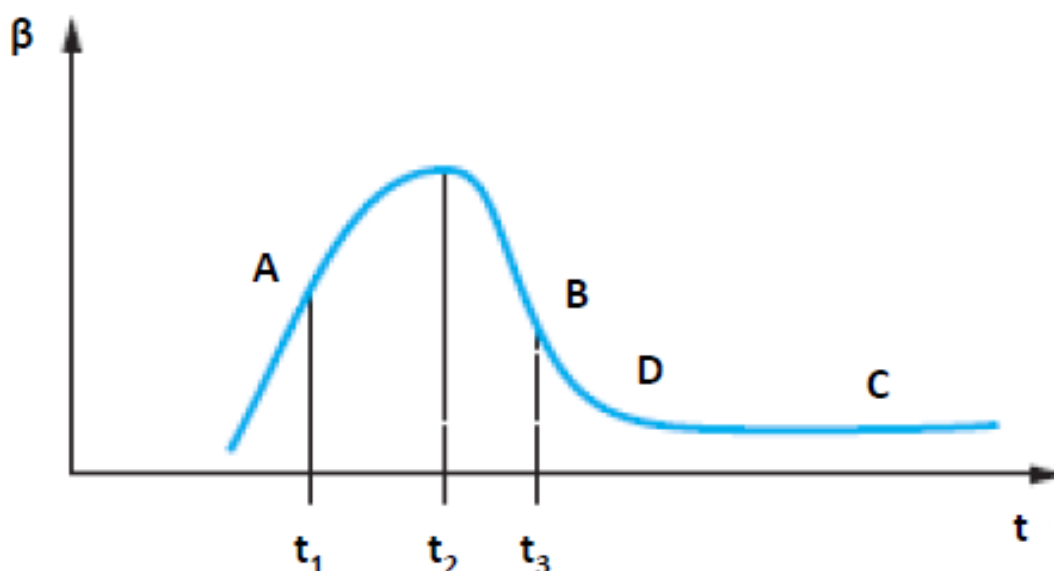


Figure II.8: Graphe schématisant l'évolution de la sursaturation ( $\beta$ ) au cours d'une opération de cristallisation en fonction du temps. La cristallisation commence par la nucléation (A) suivie de peu par la croissance. La nucléation s'achève (B) avant la croissance (C) et le mûrissement débute entre les deux étapes (D). Figure extraite de [II.53].

former le germe initial (étape cinétiquement limitante [II.49,II.50]) sera *a priori* gênée par l'évaporation forcée ce qui peut conduire le système à former des précipités très hydratés (constitués de complexes de sphère externe étendus comme mentionnés dans le chapitre I, II.2) et donc amorphes. De plus, la sursaturation nécessaire pour que la nucléation homogène débute est d'environ 3 [II.10] ce qui correspond à une épaisseur de film encore plus basse (environ 1,3 nm) où le transport des molécules de solvant est nécessairement gêné.

#### **b) L'accumulation de l'adsorbat.**

De la même manière que pour l'électrolyte support, l'adsorbat va également s'accumuler à la surface du substrat au cours du séchage. Dans une expérience d'adsorption standard à l'interface solide/solution [II.57,II.58], l'augmentation de la concentration entraîne également l'augmentation de l'adsorption de molécules à la surface du substrat, jusqu'à une possible saturation. Dans le cas d'une évaporation, la force ionique augmente en même temps que la concentration de l'adsorbat. Dans le cas de l'adsorption de sulfates sur la goethite, l'adsorption est inhibée par l'augmentation de la force ionique [II.58]. De plus, le passage à l'état de film fin de solution au cours de l'évaporation de l'interface avec un solide est susceptible d'entraîner une inhibition de l'adsorption tant au niveau cinétique qu'au niveau thermodynamique [II.49]. En retour, les seules transformations pouvant être envisagées sont des modifications des espèces déjà présentes en surface (complexes de sphère interne). Un moyen de le comprendre est d'envisager un mécanisme d'adsorption dans lequel l'adsorbat doit d'abord devenir un complexe de sphère externe avant de se chimisorber à la surface [II.20] (chapitre I, III.). L'augmentation de la force ionique diminue la population des complexes de sphère externe et donc la vitesse de

chimisorption diminue. Il faut alors déterminer la prédominance d'un phénomène par rapport à l'autre pour savoir si la chimisorption s'arrête d'abord ou bien si elle a lieu jusqu'à un certain point.

La présentation globale du système en cours d'évaporation peut être utile pour comprendre le comportement attendu du système. L'interface solide/solution en cours de séchage est représentée schématiquement à la figure II.9. L'évaporation se fait au niveau de l'interface gaz/solution ce qui veut dire que le point de départ de l'accumulation des espèces en solution se fait à l'interface. Cette accumulation est à l'origine d'un gradient de concentration en eau orienté vers l'interface solide/solution, ce qui entraîne le transport par diffusion des molécules d'eau de cœur de la solution vers l'interface gaz/solution [II.8]. A l'inverse, l'accumulation de molécules de soluté à l'interface solide/gaz entraîne la formation d'un gradient de concentration en soluté orienté vers l'interface solide/gaz et par conséquent un transport par diffusion est mis en place de l'interface solide/gaz vers l'interface solide/solution. Ces phénomènes de diffusion s'arrêtent lorsque les gradients sont annulés, phénomène qui a lieu lorsque la zone d'accumulation primaire atteint l'interface solide/solution. Les équations de transfert de matière relatives à ce système ne sont pas traitées dans ce manuscrit.

Cette étape [II.8] met en évidence la possibilité d'emprisonner de l'eau en surface. C'est à ce moment que les complexes de sphère externe se déposent à la surface. Le transport des espèces augmente la force ionique ainsi que la concentration de l'adsorbat ce qui justifie l'apparition de complexes de sphère interne au cours du séchage mais peut aussi entraîner différents réarrangements de surface par des mécanismes similaires à ceux retrouvés à l'interface solide/solution. Selon cette hypothèse, des mécanismes de réarrangement de la surface peuvent être considérés comme analogues à ceux identifiés lors de l'étude des interfaces solide/solution. Toutefois, lorsque la force ionique inhibe l'adsorption, seuls les réarrangements des complexes de sphère interne peuvent avoir lieu.

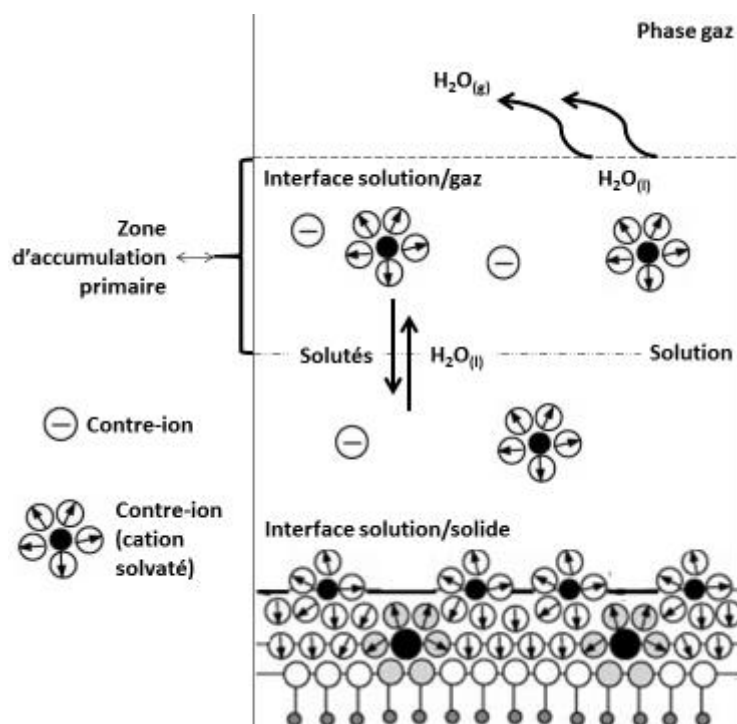


Figure II.9: Schéma représentatif du réacteur « vrai » en cours d'évaporation. Ce dernier comprend l'interface solide/solution et l'interface solide/gaz (sans laquelle aucune évaporation n'est possible). Commentaires dans le texte. Schéma fait à partir d'une figure de [II.7].

En ce qui concerne la précipitation de l'adsorbat, les mêmes règles pour l'électrolyte support s'appliquent. La concentration en adsorbat augmente de manière rapide (en tout cas plus rapide que si l'évaporation était spontanée, non forcée par l'ajout d'un débit de gaz) et par conséquent les éventuels germes formés sont très hydratés et *a priori* totalement amorphes (car formés rapidement et à basse

température), donnant alors des pics larges et mal résolus dans le spectre IR des interfaces solide/gaz correspondantes. De plus, si l'adsorption à la surface est thermodynamiquement impactée [II.49], la croissance des germes devrait l'être également. Il est important de prendre en considération que les adsorbats utilisés dans cette étude sont très solubles dans l'eau et donc que la quantité de germes, s'il y en a, sera faible. De plus, l'adsorption de l'adsorbat entraîne une augmentation de la solubilité (par effet d'ion commun) de ce dernier ce qui devrait potentiellement diminuer à nouveau la solubilité du précipité amorphe formé.

#### 4. L'évolution du pH et de la charge de surface au cours du séchage

##### a) Cas d'une solution

Pour une solution aqueuse, c'est l'acide le plus fort qui fixe le pH dans le cas d'un mélange de composés à même concentration. La même règle s'applique dans le cas de l'évaporation tant qu'il existe une phase aqueuse. La perte de solvant diminue le volume de la solution ce qui augmente la concentration des solutés et donc de l'acide fort dissocié. La concentration de protons dans la solution augmente alors et c'est pourquoi le pH d'une solution d'acide fort (acide chlorhydrique par exemple)

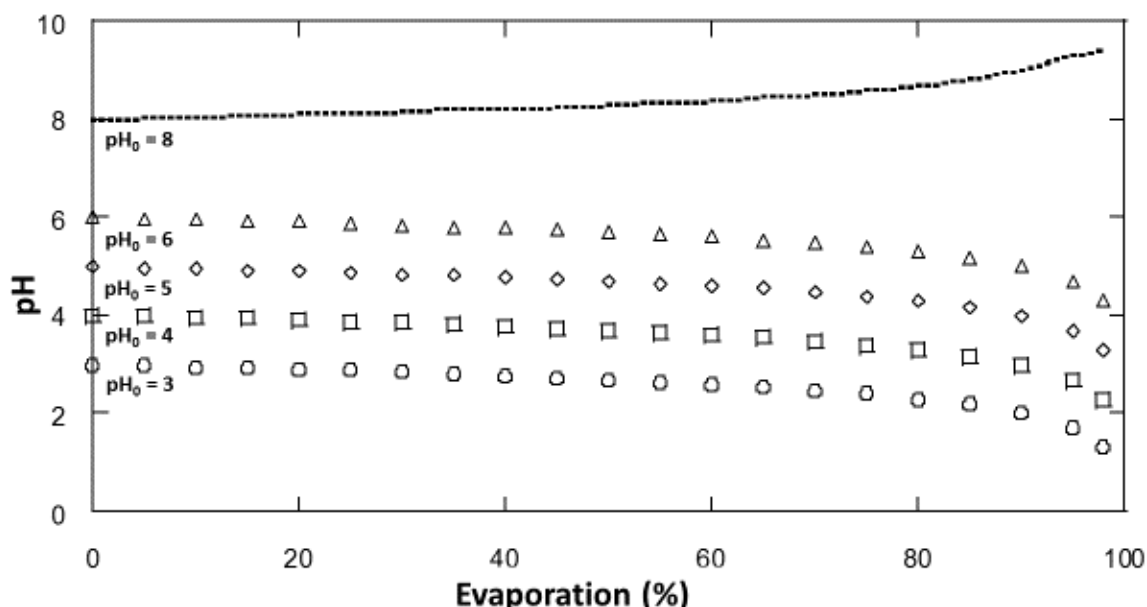


Figure II.10: Graphe représentant l'évolution du pH d'une solution aqueuse à différents pH initiaux :  $pH_0 = 3$  (cercles blancs),  $pH_0 = 4$  (carrés blancs),  $pH_0 = 5$  (losanges blancs),  $pH_0 = 6$  (triangles blancs) et  $pH_0 = 8$  (pointillés). Les calculs ont été réalisés avec le logiciel PHREEQC.

diminue au fur et à mesure que la solution s'évapore. Ce n'est que dans les étapes ultimes du séchage que l'équilibre de dissociation de l'acide fort peut être déplacé vers la formation de l'acide [II.12]. Le même phénomène d'accumulation a lieu dans le cas d'une solution de base forte (soude par exemple) (figure II.10).

Dans le cas d'un acide faible en revanche, la situation est différente puisque l'équilibre peut être déplacé en solution. Ainsi, lorsque le solvant s'évapore, la concentration en protons augmente et le pH diminue en premier lieu. Cette concentration des protons a pour conséquence de modifier l'équilibre de dissociation de l'acide et les proportions de base faible et d'acide faible.

##### b) Cas d'une interface (hydr)oxyde métallique/solution

La surface d'un oxyde métallique présente plusieurs types de groupements de surface (hydroxyles) ayant une activité acido-basique. A l'aide du modèle MUSIC, il est possible de déterminer

les  $pK_a$  des différents couples acido-basique correspondant à ces structures (chapitre I, I.3.). L'état de protonation de la surface fixe la charge de surface.

Comme mentionné au début de ce chapitre, l'évolution du rapport  $\rho$  de la masse de liquide par rapport à la masse de solide diminue au cours du séchage. La diminution de ce rapport peut globalement être obtenue de deux manières: soit le liquide est éliminé par évaporation (séchage), ou bien il suffit d'augmenter la masse de solide dans le liquide (titrage de masse [II.59]). Cette opération a été utilisée pour déterminer le PCN de différents oxydes simples et mixtes [II.59-II.61]. Un protocole standard consiste à ajouter des masses de solide dans un volume de solution contenant un électrolyte de fond, puis agiter la suspension pour atteindre un équilibre, entre autres caractérisé par un pH (figure II.11). Le pH initial est généralement ajusté au préalable dans le but de mieux mettre en évidence les variations de pH. Le pH atteint une asymptote horizontale avec l'augmentation de la fraction massique de matériau, et la valeur de l'asymptote ( $pH_\infty$ ) est égale au PCN. La présence d'adsorbats peut modifier la valeur du PCN et cela a été mis en évidence notamment avec cette technique [II.60]. La comparaison de l'influence sur le pH de l'augmentation de la masse par rapport à l'influence de la diminution de liquide est présentée à la figure II.12.

Cette technique semble fournir une analogie intéressante pour étudier l'évolution du pH au cours de l'évaporation comme le montre la figure II.12. La figure II.12 représente la simulation de deux suspensions colloïdales de goethite (à 1 g/L pour l'expérience d'évaporation, courbe en pointillés) à des forces ioniques différentes (2 mmol/L pour l'expérience d'évaporation et 10 mmol/L pour le titrage de masse), le pH est fixé par le solide. Les deux courbes montrent une croissance du pH avec la fraction massique du solide jusqu'à un plateau ( $pH_\infty = 9 = PCN$ ). Le fait que la force ionique soit différente permet de voir que l'allure globale de l'évolution du pH au cours de l'évaporation est similaire à un

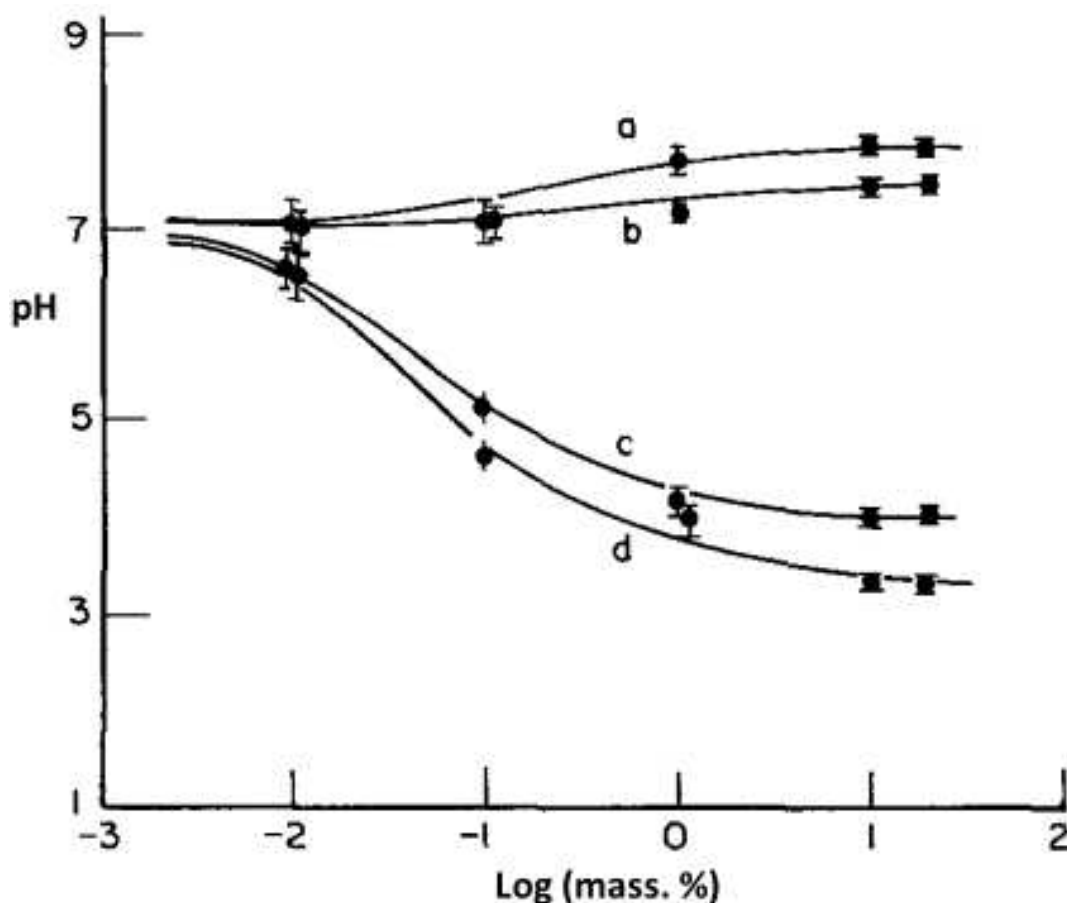


Figure II.11: Graphe représentant l'évolution du pH à l'équilibre en fonction du logarithme décimal de la fraction massique de différents matériaux étudiés par titration de masse : a) alumine gamma calcinée à 500°C, b) alumine gamma, c) dioxyde de titane et d) silice. Figure extraite de [II.54].

titrage de masse sans que le pH ait été fixé. Le pH tend en effet vers le PCN de la goethite, ce qui semble justifier l'analogie entre évaporation de suspension (interface solide/solution) et titrage de masse.

En revanche, si les forces ioniques avaient été identiques dès le départ, l'accumulation des ions dans la suspension au cours de l'évaporation aurait dévié le pH de la tendance, ce qui montre une première différence avec le titrage de masse : l'augmentation de la force ionique finit par influencer le comportement acido-basique de la suspension. Une autre différence importante entre les deux phénomènes est l'absence de fixation du pH. Si le pH avait été fixé, l'évaporation aurait augmenté la concentration de l'acide (ou de la base) utilisé pour fixer le pH initial. Généralement, un acide fort (ou une base forte) est utilisé pour fixer le pH. Or l'emploi d'un acide fort dans une évaporation entraîne une compétition entre l'effet tampon de la surface [II.62] et l'acide fort (ou la base forte) pour imposer le pH. Dans les systèmes qui vont être étudiés ici, la fixation du pH est obligatoire pour contrôler la spéciation à l'interface solide/solution et par conséquent une telle compétition est attendue dans les interfaces considérées ce qui implique que l'analogie avec un titrage de masse ne peut être faite dans le cas de l'évaporation d'une interface solide/solution.

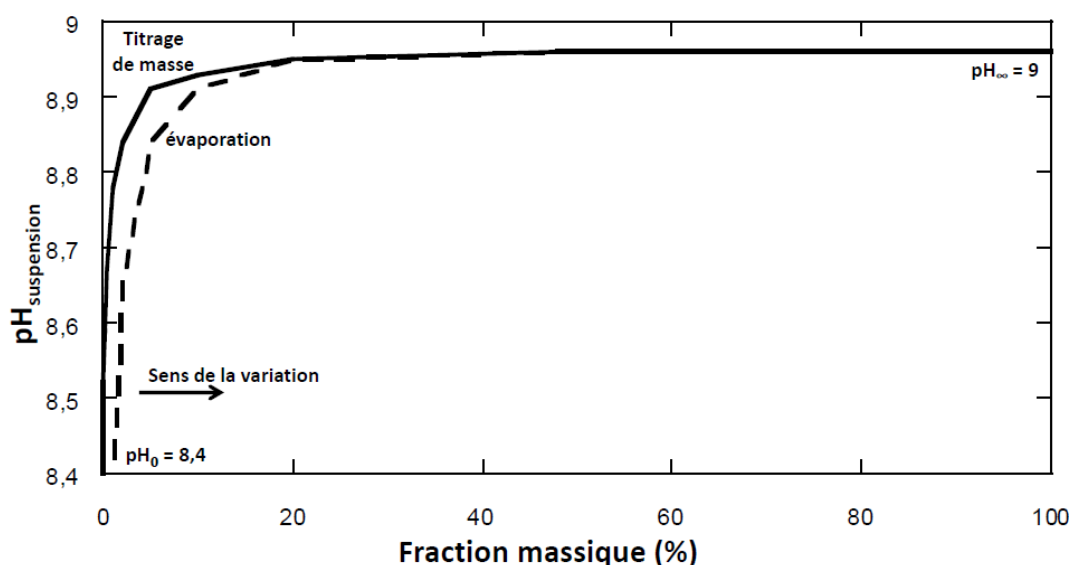


Figure II.12: Simulation PHREEQC de l'évolution du pH pour une procédure de titrage de masse (courbe solide) et pour une procédure d'évaporation (courbe en pointillés). Les forces ioniques à l'état initial sont de 10 mmol/L dans le cas du titrage de masse, 2 mmol/L dans le cas de l'évaporation.

L'évolution du pH au cours de l'évaporation de la solution en contact avec une surface solide a été un peu étudiée dans la littérature [II.63,II.64]. Le principe de la mesure consiste à placer un indicateur coloré à la surface du solide, puis à sécher la suspension et suivre l'évolution de l'indicateur coloré par spectroscopie ATR-IR ainsi qu'en constatant le changement de couleur du solide. Il est vrai que les indicateurs colorés sont souvent utilisés en solution pour déterminer le pH mais l'état de la molécule, ainsi que l'interaction avec les protons de la solution, peuvent être différents au niveau de la surface. Tout d'abord, il faut connaître le type de complexe formé en surface (sphère interne donc greffé, ou sphère externe donc mobile). De plus, si l'indicateur est polyfonctionnel, il est important de déterminer le(s) groupement(s) de l'indicateur servant de point d'ancrage à la surface et le(s)quel(s) est(sont) disponible(s) pour interagir, en considérant que l'indicateur forme un complexe de sphère interne à la surface.

L'interprétation des données n'est pas non plus une mince affaire dans le sens où le complexe de sphère externe est localisé dans le plan externe de Helmholtz (distance  $\beta$  par rapport à la surface, chapitre I, III), qui sépare la couche diffuse du plan interne de Helmholtz où se trouvent les groupements de surface du solide et la couche diffuse (selon le modèle de la triple couche, introduction générale). Ainsi, un proton de la solution visant à s'adsorber est supposé passer par le plan externe de Helmholtz. De la même manière, si un groupement de surface ( $\text{MOH}_2^+$  par exemple) libère son proton en solution, ce dernier va devoir passer par le plan externe pour pouvoir atteindre la solution. Dans les deux cas, protonation ou déprotonation de la surface, le proton va devoir traverser le plan externe de Helmholtz dans lequel se trouve l'éventuel indicateur coloré et peut rencontrer ce dernier et le protoner. Ainsi, la seule information donnée par ce type d'expérience concerne l'échange de protons entre la surface et la

solution, mais il semble assez difficile de déterminer si le pH de la solution augmente ou diminue au cours du séchage.

Enfin, la définition du pH dans les derniers stades du séchage devient difficile, entre autres parce que l'activité de l'eau change et il est par conséquent compliqué de comprendre son évolution.

L'étude de l'évolution du pH au cours du séchage est difficile, notamment à cause des multiples paramètres à considérer et également car les techniques d'étude du pH à l'interface solide/solution (potentiel zéta [II.65], dosage potentiométrique [II.66]) ne sont pas adaptées à l'étude de l'interface solide/gaz et par conséquent ne sont pas adaptées pour suivre la transition.

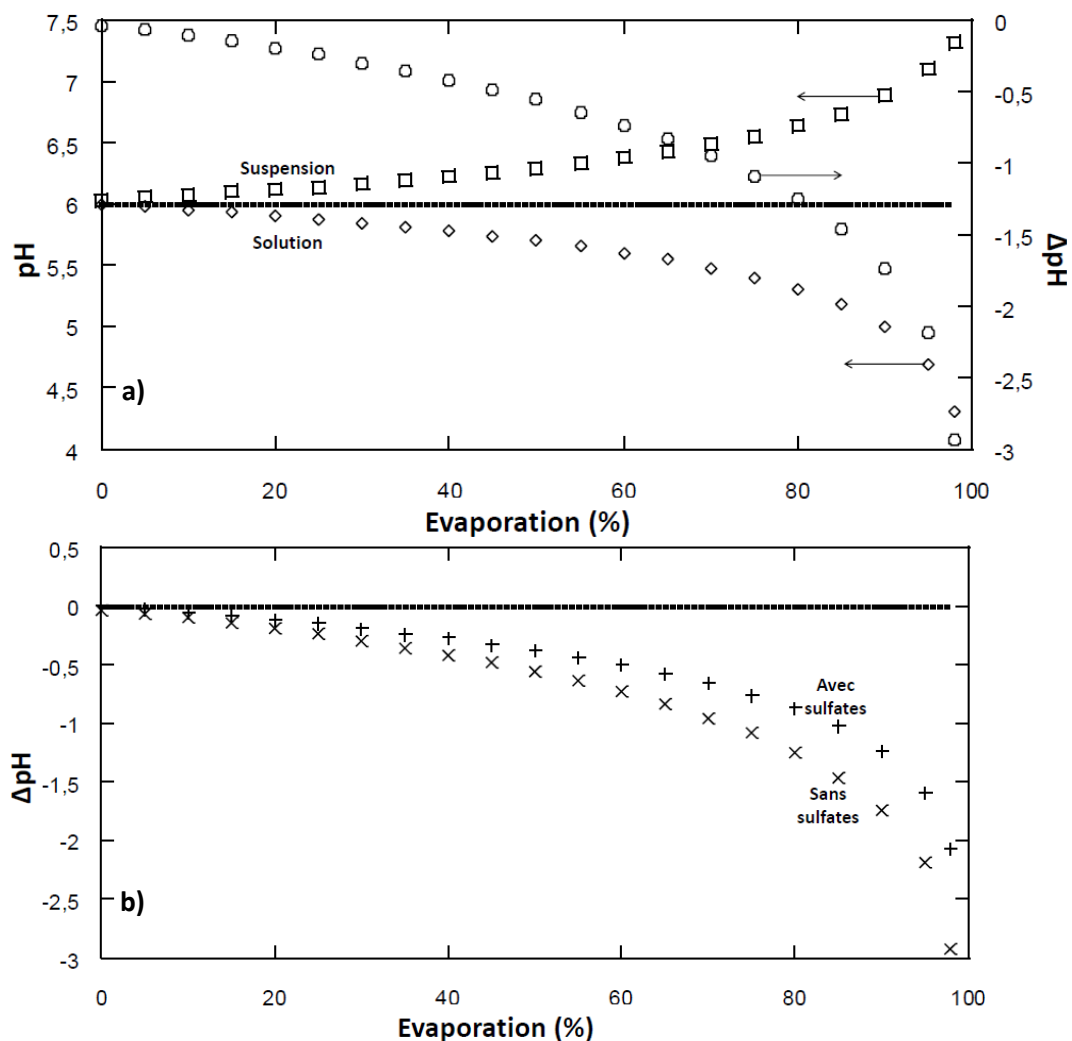


Figure II.13 : a) Evolution du pH (ordonnées à gauche) et de la variation du pH entre la solution et la suspension (ordonnées à droite) en fonction du pourcentage d'évaporation de la solution (initialement pH = 6, 0,01 mol/L NaCl) pour une suspension de goethite en l'absence de sulfates. La ligne horizontale marque le pH initial. B) Evolution de la variation de pH entre la solution et la suspension, pour des suspensions sans (+) et avec (x) sulfates.

Cette compétition entre la surface (effet tampon) et l'acide fort est illustrée à la figure II.13 a) (acide chlorhydrique). Elle montre l'évolution du pH d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique à pH 6 au cours de son évaporation ainsi que celle d'une suspension à 1 g/L de goethite. Les deux graphiques montrent une évolution en sens inverse de la solution et de la suspension. Cette observation met en lumière une adsorption importante de protons de la part de la surface, illustrant cet effet tampon [II.62]. La goethite se protone donc au cours du séchage d'une solution d'acide fort. La figure II.13 b) permet de révéler l'influence de la présence d'un adsorbant en suspension sur le pH au cours de l'évaporation. Dans cette simulation, il a été considéré que le sulfate ne forme que des complexes monodentates avec la surface et les équilibres en présence suivent des travaux de modélisation précédemment réalisés pour le système goethite/sulfate [II.58]. Le pH calculé est plus haut lorsque



l'adsorbat (sulfate) s'adsorbe au cours de l'évaporation. Cela est en accord avec le phénomène de co-adsorption des protons [II.67].

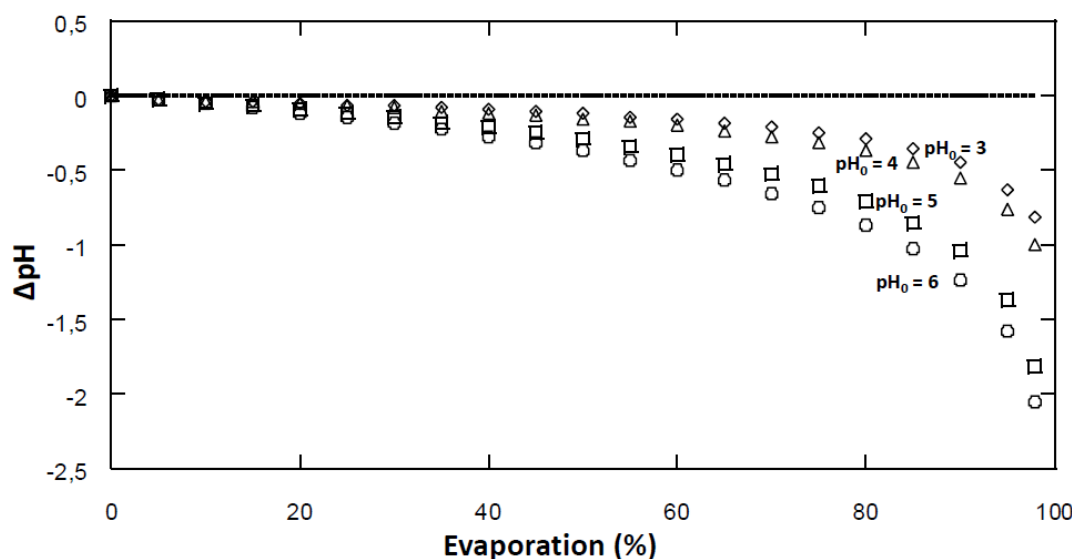


Figure II.14: Graphe représentant l'évolution de la variation du pH en fonction du pourcentage d'évaporation de la phase liquide pour une suspension de goethite à plusieurs pH initiaux ( $pH_0$ ):  $pH_0$  6 (cercles blancs),  $pH_0$  5 (carrés blancs),  $pH_0$  4 (triangles blancs),  $pH_0$  3 (losanges blancs). La ligne horizontale marque la variation de pH initiale.

Les tendances mises en évidence à la figure II.13 reposent sur des modèles simplifiés car la spéciation de surface du sulfate peut présenter plus d'un seul type de complexe. Néanmoins, ces résultats permettront de guider les raisonnements lors de l'étude du séchage.

La figure II.14 permet de comparer l'évolution de la soustraction du pH de la suspension au pH de la solution ( $\Delta pH$ ) selon le pH initial fixé. Plus le pH de départ est élevé (entre pH 3 et pH 6) et plus le pH de la suspension reste constant alors que celui de la solution diminue. Cela vient de l'effet tampon de la surface qui permet de compenser les éventuelles variations de pH en se protonant.

L'évolution de la même grandeur a été simulée pour une suspension de lépidocrocite à pH 8. Les résultats sont montrés dans la figure II.15 et montre une diminution de  $\Delta pH$  avec le volume de solution évaporé ce qui correspond à une diminution de la concentration des ions hydroxydes en solution au-dessus de la surface, le sens d'évolution opposé est attendu (cas de la solution aqueuse seule). Cette variation peut provenir de deux choses : la protonation d'ions hydroxyde (associée à la déprotonation d'un hydroxyle de surface) ou bien l'adsorption de ces ions pour substituer des molécules d'adsorbats.

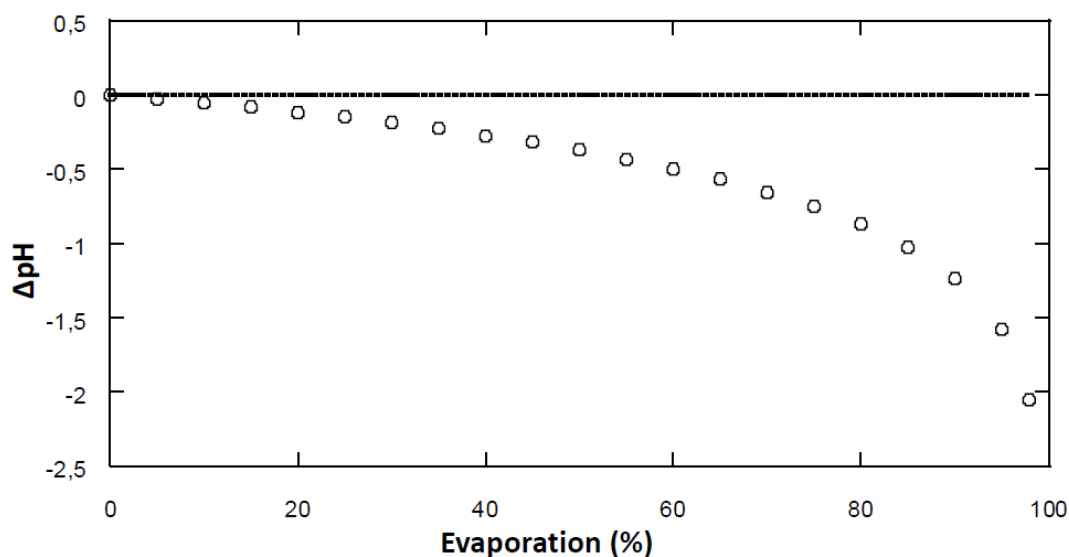


Figure II.15: Graphe représentant l'évolution de la variation du pH en fonction du pourcentage d'évaporation de la phase liquide pour une suspension de lépidocrocite à  $pH_0$  8

Dans les deux cas, la conséquence de l'interaction de la surface avec la solution de pH basique entraîne une diminution de la charge de surface. Cela peut inhiber l'adsorption de complexes de surface si la surface se charge trop négativement. Or la variation de la concentration de protons en solution est minime et par conséquent la charge n'est probablement pas suffisamment négative pour empêcher significativement l'adsorption des molybdates ( $pH_{\text{final}} \approx 7,2$ ). Cette façon de voir l'influence du pH sur la charge de surface est contre-intuitive puisque lorsque le pH diminue, il est généralement attendu que la charge de surface augmente. C'est le cas lorsque le pH est fixé dans le système (par ajout d'acide ou de base dans la solution pour réguler le pH). Or dans ce cas précis le pH dépend du volume de solution et de la quantité de protons contenue dans ce volume et la réaction devient stoechiométrique. Au cours de l'évaporation le volume de solution diminue et la quantité de protons, limitée, peut être amenée à varier sans pouvoir être compensée. Ainsi, toute déviation du pH dans la suspension par rapport à la solution aqueuse (quantité de protons constante) implique une consommation de protons par la surface.

En résumé, les protons s'adsorbent à la surface par le biais de groupements OH de surface qui voient leur charge augmenter. Dans le cas d'un pH basique, ajusté par ajout de base forte, la charge de surface diminue alors que le pH diminue à cause de la consommation des ions hydroxyde en excès. Les tendances mises en évidence à la figure II.13 reposent sur des modèles simplifiés car la spéciation de surface du sulfate peut présenter plus d'un seul type de complexe. Néanmoins, ces résultats permettront de guider les raisonnements lors de l'étude du séchage.

Cette partie montre des valeurs à l'équilibre thermodynamique de l'évolution du pH au cours de l'évaporation de la solution au-dessus de la surface solide. De plus, le maximum d'évaporation simulé est de 98 % (soit un film de solution d'une épaisseur d'un peu plus de 2 microns au-dessus de la surface) car après cela, la force ionique est trop élevée pour réaliser les calculs avec précision. Le système est séché par échappement, ce qui veut dire que le séchage est forcé et atteint un état stationnaire métastable, qui est considéré dans les expériences effectuées comme l'état « final » du séchage. De plus, la diversité des espèces en présence à l'interface solide/solution occasionne probablement quelques écarts avec la tendance très simple mise en évidence ici. Enfin, les évaporations simulées considèrent que seule l'eau liquide (ou pseudo-liquide) est évacuée et ne prennent pas en compte le changement d'organisation au cours de la transition pseudo-liquide/pseudo-glace proposée plus haut notamment parce que la simulation s'arrête pour une largeur de film qui reste dans le cadre de l'interface solide/solution. Maintenant les réactions acido-basiques au sens de Brønsted sont parmi les plus simples qui existent et, en première approximation, il est possible de les considérer comme étant les plus rapides. En effet, il est nécessaire de se pencher sur la cinétique et le mécanisme de transport par lequel cette régulation peut avoir lieu pour réussir à faire le lien entre les tendances proposées ici et la réalité des expériences effectuées.

### c) Considérations cinétiques

Comme le séchage est cinétiquement limité par le transport et que les solutés se retrouvent dans un état peu mobile métastable dans les derniers instants du séchage (II.1), la discussion dans cette sous partie va s'orienter vers la mobilité du proton et son influence dans les phénomènes de transport au sein de la solution ainsi qu'à la surface du substrat au cours des différents stades du séchage.

Il est connu que le proton présente une mobilité importante en solution expliquée par la proposition d'un mécanisme de saut de  $H^+$  entre les molécules d'eau. Ce phénomène, appelé mécanisme de Grotthus [II.68-II.71], est un mécanisme retrouvé dans tout le domaine de la conduction protonique [II.70]. De manière similaire aux conducteurs ioniques, la conductivité  $\sigma_H$  s'écrit selon une loi d'Arrhenius simplifiée de la forme [II.70,II.72] :

$$\sigma_H = \sigma_{H,0} \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (1.3)$$

avec E l'énergie de la barrière nécessaire au déplacement du proton, R la constante des gaz parfaits et T la température en degrés Kelvin.  $\sigma_{H,0}$  est une constante. Ainsi à température constante, plus

l'énergie d'activation pour le déplacement du proton est faible et plus la conductivité de ce dernier est importante. La conductivité protonique est particulièrement élevée dans les matériaux présentant un réseau de liaisons hydrogène important, qui permet de mettre en place un effet de coopération dans le mécanisme de transport. C'est notamment le cas pour les solides ioniques hydratés, pour les (hydr)oxydes métalliques et la glace [II.70]. Ainsi il est très probable que l'eau sous forme pseudo-glace présente au plus proche de la surface solide dans les films fins de molécules d'eau présente également ce type de mobilité protonique [II.74-II.77]. Cela peut s'expliquer en partie par la présence d'un réseau assez dense de liaisons H courtes (2.b)).

Cette observation justifie que les réarrangements des complexes de sphère interne puissent continuer bien après l'arrivée en régime diffusionnel du séchage ( $Pe < 1$ ). En effet, au moment où la diffusion des molécules d'eau devient cinétiquement limitante, il est possible de considérer que la force ionique est suffisamment importante (égale ou supérieure à la solubilité de l'électrolyte support) pour que l'adsorption en sphère interne soit inhibée. Dans ces conditions, les protons pourraient continuer à s'échanger avec la surface du substrat (4.b) et ainsi former des groupements partants (type  $MOH_2^+$ ). L'adsorbat pourrait également favoriser ou non la conduction du proton en surface, selon sa nature (accepteur ou donneur protonique) [II.73]. Le sulfate est une base et pourrait à diminuer la concentration de protons par réaction acide-base. Cette réaction défavorisée ( $pK_a \approx 1,99$ ) ne peut se produire que pour des épaisseurs du film d'eau très faibles, dans les derniers stades de l'évaporation. Ainsi, un adsorbat basique comme le sulfate ou le molybdate pourrait capter des protons et donc ralentir leur circulation.

Ainsi, dans les derniers stades du séchage, la probabilité d'interagir avec un proton est plus importante que celle d'interagir avec un ion  $Na^+$ , ne serait-ce que parce que les protons sont situés dans le même plan de surface que les adsorbats. Il est donc plus probable que la charge de surface produite par les molécules d'adsorbats soit neutralisée par protonation des groupements de surfaces basiques donc des sulfates.

Certains de ces groupements de surface peuvent être voisins de complexes de sphère interne Monodentates (par défaut Mononucléaires, MM) qui vont pouvoir substituer les molécules d'eau pour former des complexes Bidentates Binucléaires (BB). Ce mécanisme permettrait de diminuer la charge de surface en neutralisant la charge restante du complexe monodentate, charge qui doit *a priori* être neutralisée au cours du passage d'une interface solide/solution à une interface solide/gaz. Un autre effet de ce mécanisme est de pouvoir éliminer l'excès de protons de la solution du au pH initial (4.b).

### III. Conclusion

Dans ce chapitre, la littérature en rapport avec le séchage a été revue et des extrapolations ont été faites pour déterminer ce qui peut se produire au cours du séchage d'interfaces solide/solution. La nécessité de faire des extrapolations à partir de la littérature vient du manque de données publiées sur le sujet. Le séchage est une transformation très complexe car elle mobilise l'ensemble des constituants du système (pH, force ionique, adsorbat). Tout ces paramètres n'ont pas pu être étudiés expérimentalement au cours de ce travail et c'est également ce qui a motivé la nécessité de formuler des hypothèses de travail appuyées par la littérature sur des sujets proches.

En résumé, le séchage par échappement d'une solution ionique présente deux régimes qui reflètent la mobilité des molécules d'eau au sein du système évaporant. En fin de séchage, la quantité d'eau est non-nulle car une partie de l'eau en interaction avec le soluté n'a pas pu s'évaporer et reste présente sous la forme d'eau de solvation.

L'existence d'une interface solide/solution aqueuse entraîne une organisation des ions au niveau de la surface, mais les molécules de solvant sont également structurées au voisinage de la surface. L'organisation des molécules d'eau est différente entre le stade de film d'épaisseur infinie au-dessus de la surface et le film fin de molécules d'eau, non pas dans le type de molécule d'eau (pseudo-glace et pseudo-liquide) mais dans la proportion de l'un par rapport à l'autre. Sur la base de la littérature, il semble que l'association de l'interface liquide/gaz et de l'interface eau liquide/solide soit comparable à une situation de confinement de l'eau, connue pour entraîner une modification des propriétés de cette dernière. Les deux types d'eau sont détectables par IR mais nécessitent des appareils sensibles ou des échantillons à haute surface spécifique pour les mettre en évidence.

Le séchage d'une interface solide/solution passe nécessairement par l'état film fin et donc par l'étape confinement des molécules d'eau, ce qui va nécessairement influencer sur la réactivité des espèces en solution. Un événement particulièrement important dans le séchage d'une interface solide/solution est la disparition de la triple couche électrique et quelques travaux mentionnent un rétrécissement de l'épaisseur de la couche de Stern lors de l'augmentation de la force ionique, phénomène qui a lieu au cours du séchage. Il est possible que ce rétrécissement soit à l'origine de la perte de la structure de l'interface bien qu'aucun résultat n'ait été rapporté sur ce sujet.

Au cours de l'évaporation de l'interface, l'électrolyte support ainsi que l'adsorbat se concentrent et des phénomènes de précipitation sont possibles. L'apparition d'un précipité cristallin semble peu probable puisque l'étape de désolvatation des ions est cinétiquement limitante alors que l'eau voit rapidement sa mobilité diminuer au cours de l'évaporation, et que la thermodynamique en situation de confinement gêne probablement la croissance des germes éventuels. Les seuls précipités pouvant exister après séchage sont amorphes et très hydratés. La sursaturation de l'électrolyte support baisse la solubilité de l'adsorbat qui peut continuer de s'adsorber. L'eau s'évaporant à l'interface solution/gaz, l'accumulation commence loin de la surface ce qui laisse la possibilité au système d'évoluer selon un comportement proche d'une interface solide/solution standard dans les premiers temps. Au cours de l'avancement du séchage, la force ionique augmente dans la solution et l'adsorption est de moins en moins favorisée.

Le pH de la solution au cours du séchage est difficile à mesurer ou à estimer car c'est un phénomène cinétique plus que thermodynamique et le système obtenu est vraisemblablement dans un état métastable. La diminution de la masse de liquide par rapport à la masse de solide pourrait permettre de comparer le séchage à un titrage de masse si la force ionique n'augmentait pas en parallèle. Des simulations des interfaces par calcul de spéciation ont permis d'extraire des tendances concernant l'évolution du pH, mais ces dernières restent des indications pour comprendre comment le système doit évoluer. La littérature a démontré que la mesure du pH d'une solution en contact avec une surface solide est une tâche difficile et que les méthodologies utilisées d'ordinaire pour les solutions et les interfaces solide/solution doivent être adaptées pour ce type de système. D'un point de vue cinétique, les protons diffusent plus rapidement dans le système grâce au mécanisme de Grotthus. Ce dernier est également très actif en surface et fournit un mécanisme de réarrangement des complexes de surface une fois la mobilité en solution impactée par le séchage (diffusion par mouvement brownien impossible car milieux trop concentrés).

L'ensemble de ces points justifie que le travail exposé dans la suite du manuscrit soit considéré comme une ouverture au domaine de l'étude chimique du séchage, et permet tout de même la mise en lumière du type de système et de quelques mécanismes de base permettant d'expliquer les phénomènes mis en évidence.

## Bibliographie :

- [II.1] Freund, J.; Halbritter, J.; Hörber, J., K., H. *Micros. Res. Techniq.* **1999**, 44, 327-338
- [II.2] Asay, D., B.; Kim, S., H. *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 16760-16763
- [II.3] McNaught, A., D.; Wilkinson, A. *IUPAC's Compendium of Chemical Terminology*, 2; Blackwell Scientific Publications: Oxford 1997 761
- [II.4] Sing, K., S., W.; Everett, D., H.; Haul, R., A., W.; Moscou, L.; Pierotti, R., A.; Rouquérol, J.; Siemieniewska, T. *Pure Appl. Chem.* **1985**, 57, 603-619
- [II.5] Jordan, N.; Ritter, A.; Foerstendorf, H.; Scheinost, A., C.; Weib, S.; Heim, K.; Grenzer, J.; Mücklich, A.; Reuther, H. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2013**, 103, 63-75
- [II.6] Davantès, A.; Costa, D.; Lefèvre, G. *J. Phys. Chem. C* **2016**, 120, 11871-11881
- [II.7] Bourikas, K.; Kordulis, C.; Lycourghiotis, A. *Catal. Rev.* **2006**, 48, 363-444
- [II.8] Tomozeiu, N. *Thin Solid Films* **2013**, 541, 32-35
- [II.9] Falk, M. *Spectrochim. Acta* **1984**, 1, 43-48
- [II.10] Bonn-Shahidzadeh, N.; Rafäi, S.; Bonn, D.; Wegdam, G. *Langmuir* **2008**, 24, 8599-8605
- [II.11] Hua, H.; Larson, R., G. *J. Phys. Chem. B* **2002**, 106, 1334-1344
- [II.12] Takenaka, N.; Takayama, K.; Ojio, N.; Shimazaki, W.; Ohira, K.; Soda, H.; Suzue, T.; Sadanaga, Y.; Bandow, H.; Maeda, Y. *J. Phys. Chem. A* **2009**, 113, 12233-12242
- [II.13] Bonn-Shahidzadeh, N.; Rafäi, S.; Azouni, A.; Bonn, D. *J. Fluid. Mech.* **2006**, 549, 307-313
- [II.14] Misyura, S., Y. *Sci. Rep.-UK* **2017**, 7, 14759-14760
- [II.15] Carrier, O.; Shahidzadeh-Bonn, N.; Zargar, R.; Aytouna, M.; Habibi, M.; Eggers, J.; Bonn, D. *J. Fluid. Mech.* **2016**, 798, 774-786
- [II.16] Innocenzi, P.; Malfatti, L.; Piccinini, M.; Marcelli, A.; Grosso, D., J. *J. Phys. Chem. A* **2009**, 113, 2745-2749
- [II.17] Kowalski, S., J. 2 Characterization of drying process. *Thermomechanics of Drying Processes*, Springer -Verlag Berlin Heidelberg: New York, 2003 25-30
- [II.18] Donnarumma, D.; Tomaiuolo, G.; Caserta, S.; Gizaw, Y.; Guido, S. *Colloids Surf. A* **2015**, 480, 159-164
- [II.19] Stöckelhuber, K., W. *Eur. Phys. J. E* **2003**, 12, 431-435
- [II.20] Guo, J., J.; Lewis, J., A. *J. Am. Ceram. Soc.* **1999**, 82, 2345-2358
- [II.21] Roncaroli, F.; Blesa, M., A. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, 12, 9938-9944
- [II.22] Charreau, A.; Cavaillé, R. *Techniques de l'ingénieur* **1995**, J2480 V1
- [II.23] Mercury, L.; Nakashima, S. *Cheminform* **2006**, 37, 19-44
- [II.24] Ong, S.; Zhao, X.; Eienthal, K., B. *Chem. Phys. Lett.* **1992**, 191, 327-335
- [II.25] Franklin, J. Electrostatics in Matter. *Classical electromagnetism*, 2; Dover Publications, Inc.: New York, 2017 184-186
- [II.26] Jena, K., C.; Hore, D., K. *J. Phys. Chem. C* **2009**, 113, 15364-15372
- [II.27] Darlington, A., M.; Jarisz, T., A.; DeWalt-Kerian, E., L.; Roy, S.; Kim, S.; Azam, Md., S.; Hore, D., K.; Gibbs, J., M. *J. Phys. Chem. C* **2017**, 121, 20229-20241
- [II.28] Hiemstra, T.; Van Riemsdijk, W., H. *J. Colloid. Interface Sci.* **2006**, 301, 1-18
- [II.29] Brown, M., A.; Abbas, Z.; Kleibert, A.; Green, R., G.; Goel, A.; May, S.; Squires, T., M. *Phys. Rev. X* **2016**, 6, 011007(1-12)
- [II.30] Robinson, R., A.; Stokes, R., H. 1. PROPERTIES OF IONIZING SOLVENTS *Electrolyte Solutions*, 1; Dover Publications, Inc.: New York 2002 6-12
- [II.31] Barnette, A., L.; Asay, D., B.; Kim, S., H. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, 10, 4981-4986
- [II.32] Yesilbas, M.; Boily, J.-F. *J. Phys. Chem. Lett.* **2016**, 7, 2849-2855
- [II.33] Miranda, P., B.; Xu, L.; Shen, Y., R.; Salmeron, M. *Phys. Rev. Lett.* **1998**, 81, 5876-5879
- [II.34] Yesilbas, M.; Boily, J.-F. *Sci. Rep.-UK* **2016**, 6, 32136-32146
- [II.35] Salmeron, M.; Bluhm, H. *Surf. Rev. Lett.* **1999**, 6, 1275-1281
- [II.36] Peixinho, J.; Lefèvre, G.; Coudert, F.-X.; Hurisse, O. *J. Colloid Interface Sci.* **2013**, 408, 206-211
- [II.37] Song, X.; Boily, J.-F. *Chem. Phys. Lett.* **2013**, 560, 1-9
- [II.38] Song, X.; Boily, J.-F. *Environ. Sci. Technol.* **2013**, 47, 7171-7177
- [II.39] Ewing, G., E. *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 15953-15961
- [II.40] Cheh, J.; Gao, Y.; Wang, C.; Zhao, H.; Fang, H. *J. Stat. Mech.-Theory E* **2013**, P06009

- [II.41] Ohno, K.; Okimura, M.; Akai, N.; Katsumoto, Y. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, 7, 3005-3014
- [II.42] Yeganeh, M., S.; Dougal, S., M.; Pink, H., S. *Phys. Rev. Lett.* **1999**, 83, 1179-1182
- [II.43] Kitadai, N.; Sawai, T.; Tonoue, R.; Nakashima, S.; Katsura, M.; Fukushi, K. *J. Solution Chem.* **2014**, 43, 1055-1077
- [II.44] Smiechowski, M.; Persson, I. *Inorg. Chem.* **2020**, 59, 8231-8239
- [II.45] Parsons, D., F.; Boström, M.; Lo Nostro, P., A.; Ninham, B., W. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, 13, 12352-12367
- [II.46] Aragonés, J., L.; MacDowell, L., G.; Vega, C. *J. Phys. Chem. A* **2011**, 115, 5745-5758
- [II.47] Castrillon, S., R.-V.; Giovambattista, N.; Aksay, I., A.; Debenedetti, P., G. *J. Phys. Chem.* **2011**, 115, 4624-4635
- [II.48] Flörshäimer, M.; Kruse, K.; Polly, R.; Abdelmonem, A.; Schimmelpfennig, B.; Klenze, R.; Fanghänel, T. *Langmuir* **2008**, 24, 13434-13439
- [II.49] Baca, M.; Carrier, X.; Blanchard, J. *Chem.-Eur. J.* **2008**, 14, 6142-6148
- [II.50] Nagata, Y.; Ohto, T.; Backus, E., H., G.; Bonn, M. *J. Phys. Chem. B* **2016**, 120, 3785-3796
- [II.51] Nikolov, A.; Wasan, D. *Adv. Colloid Interfac.* **2014**, 206, 207-221
- [II.52] Brown, M., A.; Goel, A.; Abbas, Z. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2016**, 55, 3790-3794
- [II.53] Puel, F.; Veessler, S.; Mangin, D. *Techniques de l'ingénieur* **2005**, J2710 V2 10987-10998
- [II.54] PHYSICAL CONSTANTS OF INORGANIC COMPOUNDS. CRC Handbook of Chemistry and Physics, 84; Lide, D., R., éd. CRC Press: Boca Raton, FL, 2003 4.84
- [II.55] Jain, P.; Vincent, O.; Stroock, A., D. *Langmuir* **2019**, 35, 3949-3692
- [II.56] Naono, H.; Hakuman, M. *J. Colloid Interf. Sci.* **1991**, 145, 405-412
- [II.57] Rahnemaie, R.; Hiemstra, T.; Van Riemsdijk, W., H. *J. Colloid. Interface Sci.* **2006**, 297, 379-388
- [II.58] Rietra, R., P., J., J.; Hiemstra, T.; Van Riemsdijk, W., H. *Colloid. Interface Sci.* **1999**, 218, 511-521
- [II.59] Noh, J., S.; Schwarz, J., A. *J. Colloid. Interface Sci.* **1989**, 130, 157-164
- [II.60] Reymond, J., P.; Kolenda, F. *Powder Technol.* **1999**, 103, 30-36
- [II.61] Zalac, S.; Kallay, N. *J. Colloid. Interface Sci.* **1992**, 149, 1, 233-240
- [II.62] Park, J.; Regalbuto, J., R. *J. Colloid. Interface Sci.* **1995**, 175, 239-252
- [II.63] Dowding, C., E.; Borda, M., J.; Fey, M., V.; Sparks, D., L. *J. Colloid Interface Sci.* **2005**, 292, 148-151
- [II.64] Clarke, C., E.; Aguillar-Carillo, J.; Roychoudhry, A., N. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2001**, 75, 4846-4856
- [II.65] Kosmulski, M. 2 Methods *Surface charging and point of zero charge*, 1; surfactant science series; CRC Press: Boca Raton, FL 2009 59-65
- [II.66] Kosmulski, M. 2 Methods *Surface charging and point of zero charge*, 1; surfactant science series; CRC Press: Boca Raton, FL 2009 74-80
- [II.67] Rietra, R., P., J., J.; Hiemstra, T.; Van Riemsdijk, W., H. *Geochim. Cosmochim. Acta* **1999**, 63, 3009-3015
- [II.68] Knight, C.; Voth, G., A. *Accounts Chem. Res.* **2011**, 45, 101-109
- [II.69] Motta, A.; Gaigeot, M.-P.; Costa, D. *J. Phys. Chem. C* **2012**, 116, 12514-12524
- [II.70] Glasser, L. *Chem. Rev.* **1975**, 75, 21-65
- [II.71] Agmon, N. *Chem. Phys. Lett.* **1995**, 244, 456-462
- [II.72] Artemov, V., G.; Uykur, E.; Kapralov, P., O.; Kiselev, A.; Stevenson, K.; Ouerdane, H.; Dressel, M. *J. Phys. Chem. Lett.* **2020**, 11, 3623-3628
- [II.73] Stub, S., Ø.; Thorshaug, K.; Rørvik, P., M.; Norby, T.; Vøllestad, E. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2018**, 20, 15653-15660
- [II.74] Umezawa, R.; Katsura, M.; Nakashima, S. *e.-J. Surf. Sci. Nanotechnol.* **2018**, 16, 376-381
- [II.75] Anderson, J., H.; Parks, G., A. *J. Phys. Chem.* **1968**, 72, 3662-3668
- [II.76] Soffer, A.; Folman, M. *T. Faraday Soc.* **1966**, 62, 3559-3569
- [II.77] Yan, B.-D.; Meilnik, S., L.; Warren, G., W.; Wynblatt, P. *IEEE T. Compon. Hybr.* **1987**, CHMT-10, 247-251



# **Chapitre III : Adsorption des ions sulfate à la surface de la goethite : une étude *in situ* de l'interface solide/solution par spectroscopie ATR-IR**





## **I. Introduction**

Comme il a été mentionné dans le chapitre I (III.2), le système  $\text{SO}_4^{2-}$ /goethite a déjà été étudié dans la littérature. Différents complexes sont identifiés à l'interface mais quelques points d'ombre subsistent. De plus, l'interface solide/solution est l'état initial du séchage et il est intéressant de bien la caractériser avant de procéder au séchage.

L'objectif de ce chapitre est donc double : d'une part, il va servir à produire des arguments visant à lever l'ambiguïté au niveau de l'attribution des bandes IR situées entre 1160 et 1250  $\text{cm}^{-1}$  et d'autre part, il va permettre d'approfondir la connaissance de l'interface solide/solution qui constitue l'état initial du séchage.

## **II. Partie expérimentale**

Les protocoles expérimentaux ont été détaillés dans la partie matériel et méthodes expérimentales. L'ensemble des résultats présentés dans cette partie a été obtenu avec des systèmes pour lesquels seul le pH a été modifié. L'électrolyte support utilisé est NaCl à une concentration de 0,01 mol/L dans un volume de 50 mL d'eau. La concentration initiale de l'adsorbat est de  $10^{-3}$  mol/L. Les expériences sont réalisées en réacteur continu à l'aide d'une pompe péristaltique dont le débit de solution est environ 1 mL/min.

## **III. Résultats et discussion**

La seule région digne d'intérêt dans les spectres est celle qui s'étend de 1300  $\text{cm}^{-1}$  à 700  $\text{cm}^{-1}$ . On y trouve les signaux caractéristiques des ions sulfates libres et des ions sulfates adsorbés (tab I.1). La discussion se limite à cette région dans la suite du texte. Elle peut être subdivisée en deux : environ 1300 à 950  $\text{cm}^{-1}$  et environ 950 à 700  $\text{cm}^{-1}$ .

### **1. Etude de la région 1300 à 950 $\text{cm}^{-1}$**

La région 1300-950  $\text{cm}^{-1}$  (figure III.1) comprend l'ensemble des signaux infrarouge caractéristiques des sulfates adsorbés (tableau I.1). Trois bandes à environ 1137, 1052 et 976  $\text{cm}^{-1}$  sont clairement visibles. Les spectres obtenus sont similaires à ceux obtenus dans la littérature sur des systèmes identiques [III.1,III.2]. Des épaulements sont également bien visibles à environ 1219  $\text{cm}^{-1}$  et 1169  $\text{cm}^{-1}$ . Malgré des déplacements accompagnés par des changements de morphologie, la topologie du massif reste inchangée hormis pour l'épaulement à environ 1219  $\text{cm}^{-1}$  qui est absent du spectre à pH 6. Ce massif de bandes permet d'ores et déjà de confirmer que les sulfates sont adsorbés sur la surface de la goethite sous la forme de complexes de sphère interne.

L'asymétrie des bandes semble indiquer que plusieurs signaux existent dans une même bande, ce qui traduit des déplacements chimiques minimes (insuffisants pour sortir du massif), cohérents avec l'existence de plusieurs complexes de surface. Il est possible de remarquer que, lorsque le pH diminue, la bande à environ 1137  $\text{cm}^{-1}$  et les épaulements à environ 1169 et 1219  $\text{cm}^{-1}$  deviennent de plus en plus importants. Ces augmentations semblent être la cause du changement de morphologie au cours de la diminution du pH.

Malgré les changements de morphologie indiqués plus haut, les nombres d'ondes des signaux principaux dans la région 1300-950  $\text{cm}^{-1}$  ne semblent pas être particulièrement modifiés. Quant à l'intensité du spectre, elle semble augmenter dans la séquence de pH  $6 < 5 < 4 > 3$ . Cette tendance de l'intensité à augmenter avec la diminution du pH est attendue car la densité surfacique de charge d'un oxyde métallique augmente lorsque le pH de la solution de contact diminue (chapitre I, I.3.). L'adsorption comprend un terme électrostatique qui établit que l'adsorption augmente lorsque la charge superficielle augmente dans le sens opposé à la charge de l'adsorbat, en l'occurrence un oxyanion. La diminution soudaine de l'intensité des pics principaux à pH 3 est plus surprenante et traduit un phénomène nouveau se produisant à bas pH.

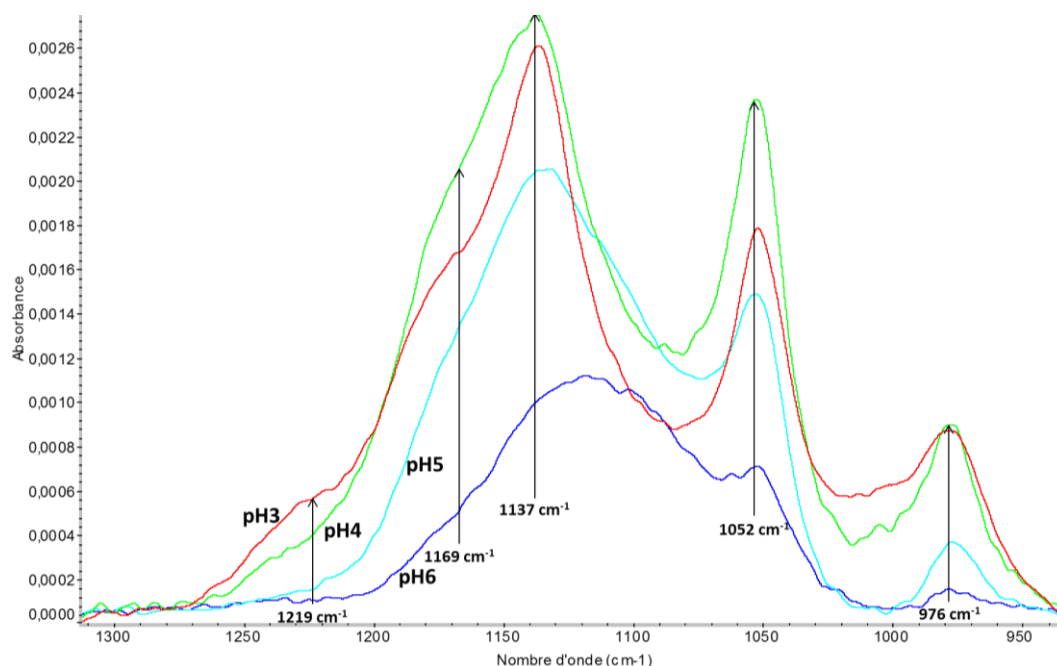


Figure III.1 : Superposition des spectres des sulfates adsorbés sur la goethite à pH 3 (rouge), 4 (vert), 5 (bleu clair), 6 (bleu marine) dans l'intervalle 1310 à 940  $\text{cm}^{-1}$ . Les maximums des bandes et épaulements principaux sont identifiés par des flèches correspondant à des bandes du spectre vert (pH4).

L'évolution de l'aire de l'ensemble de la structure observée entre 1275 et 1010  $\text{cm}^{-1}$  en fonction du pH (figure III.2, ordonnées à gauche) indique que l'apparente diminution des signaux principaux est compensée par un autre phénomène car l'aire semble être constante entre pH 4 et 3. Les mesures successives suggèrent que le signal augmente encore de pH 4 à pH 3,5 et ne diminue significativement qu'entre pH 3,5 et pH 3. Toutefois, en mesurant l'aire sous la bande centrée à environ 977  $\text{cm}^{-1}$  (1010 à 942  $\text{cm}^{-1}$ , figure III.2, ordonnées à droite), il est possible de remarquer que l'aire augmente sur tout l'intervalle de pH. Puisque la bande à 977  $\text{cm}^{-1}$  correspond au mode d'élongation symétrique des sulfates chimisorbés (complexes de sphère interne) à la surface de la goethite, la tendance observée sur l'aire de cette bande confirme que l'adsorption augmente encore à pH  $\approx$  3. Il a été montré que les complexes de sphère interne sont de plus en plus présents à la surface, ce qui devrait être associé à une augmentation globale du spectre, alors que le massif entre 1275 et 1010  $\text{cm}^{-1}$  semble diminuer entre pH 3,5 et 3. Cette observation suggère qu'une autre bande est présente dans ce massif et le fait que cette dernière diminue suggère qu'elle est associée à une espèce différente d'un complexe de sphère interne. Cette autre espèce voit sa densité de surface diminuer entre ces deux pH. L'ion libre en solution présente un mode d'élongation asymétrique des liaisons S-O actif en IR et un mode d'élongation symétrique inactif en IR. A une concentration de  $10^{-3}$  mol/L, les ions sulfate en solution ne sont pas détectables par IR et donc le signal responsable de la diminution de l'aire du massif situé entre 1275 et 1010  $\text{cm}^{-1}$  provient probablement des complexes de sphère externe présents à proximité de la surface.

Il semble qu'à partir de pH  $\approx$  3 les complexes de sphère externe disparaissent au profit des complexes de sphère interne présents à la surface de la goethite. Cette disparition des complexes de sphère externe est un phénomène connu [III.3,III.4] et peut s'expliquer par la disparition de groupements de surface chargés positivement (type  $\text{MOH}_2^+$ ) qui entraîne la perte des groupements de sphère externe (paire d'ions). En effet, l'augmentation des complexes monodentates (MM, HMM) ou bidentates a lieu par la consommation de sites  $\text{MOH}_2^+$ , quel que soit le mécanisme (réarrangement de monodentates ou bien adsorption directe). En considérant que les groupements hydroxyles de surface de la goethite évoluent au cours de la diminution du pH, comme il est possible de le voir par suivi du potentiel zéta ou par titration potentiométrique [III.5,III.6], l'adsorption de sulfates en sphère interne devrait suivre une tendance similaire, continue et sans à coup. La diminution abrupte des complexes de sphère externe entre pH 3 et 3,5, associée à la faible augmentation du mode d'élongation symétrique qui ne semble pas impactée par ce changement et l'apparition d'un épaulement à environ 1000  $\text{cm}^{-1}$  suggèrent que le

changement de spéciation de surface a lieu sans augmentation du nombre de molécules de sulfate adsorbées, par réarrangement des complexes (monodentates) déjà présents. Dans cette hypothèse, la diminution du pH en contact avec la surface augmente la densité d'hydroxyles de surface protonés, groupements partants potentiels. En augmentant le nombre de groupements partants autour des sulfates chimisorbés, la probabilité de former un site d'adsorption libre dans les premiers voisins d'un sulfate monodentate augmente, et par conséquent le site d'adsorption se retrouve occupé par un des oxygènes libres d'un sulfate MM qui devient alors un sulfate BB. L'élongation symétrique de ce complexe présente un nombre d'ondes un peu supérieur, environ  $1000\text{ cm}^{-1}$ . Ce raisonnement est également proposé dans la littérature [III.7] les présents travaux mettent en évidence ce réarrangement *in situ*.

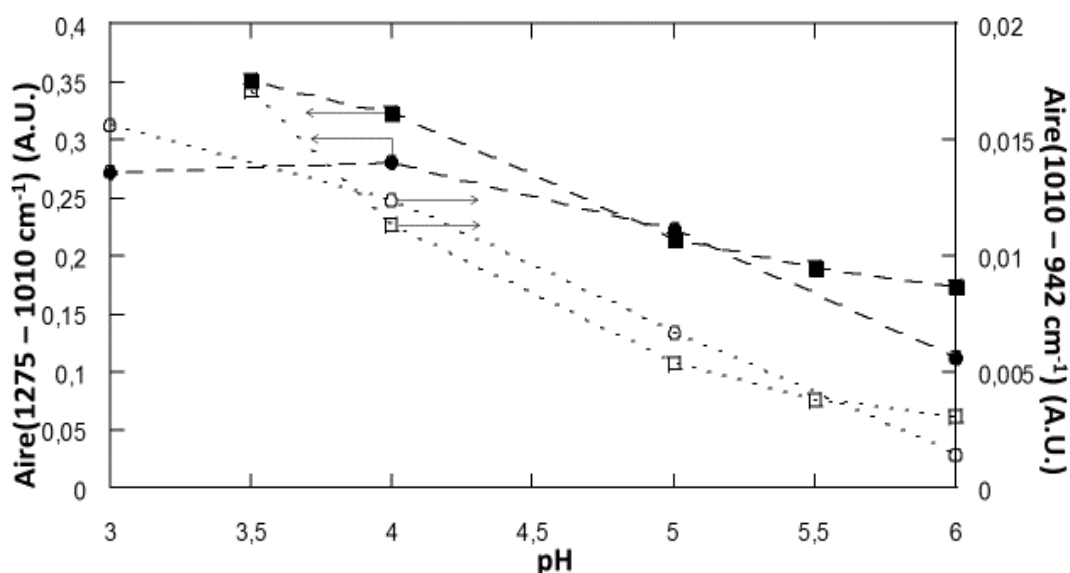


Figure III.2: Graphe représentant l'aire des bandes entre  $1275$  et  $942\text{ cm}^{-1}$  (ordonnées à gauche) et entre  $1010$  et  $942\text{ cm}^{-1}$  (ordonnées à droite) en fonction du pH. Les carrés correspondent aux points obtenus successivement lors d'une analyse en diminuant le pH, les cercles correspondent aux points obtenus lors d'expériences séparées. Les courbes permettent de guider les yeux et permettent de bien différencier les mesures du massif entier ( $1275$  à  $942\text{ cm}^{-1}$ , symboles noirs) et la bande d'élongation symétrique de l'ion sulfate seul (symboles blancs).

## 2. Etude de la région $950$ à $700\text{ cm}^{-1}$ : hydroxyles de surface de la goethite

En parallèle de l'apparition des signaux commentés dans les pages précédentes, caractéristiques de la chimisorption des ions sulfates à la surface de la goethite, des signaux positifs et négatifs apparaissent et évoluent en fonction du pH. D'après la figure III.3, ces signaux sont à proximité des bandes caractéristiques de déformation des groupements Fe-O-H de la goethite [III.8, III.9]. La goethite est un (hydr)oxyde de fer et comprend donc des groupements hydroxyles en son cœur. Ce sont ces groupements qui sont détectés par spectroscopie infrarouge et qui produisent un signal très intense. Ces groupements de cœur ne sont pas accessibles par les adsorbats ce qui permet de proposer que ce sont les hydroxyles de surface de la goethite, dont l'environnement est modifié par l'adsorption des ions sulfate, qui produisent ces signaux.

En effet, les doublets négatif/positif traduisent généralement le changement d'environnement d'une espèce sans changement de son identité chimique. L'écart illustré par ces structures (entre une bande positive et une bande négative) peut être associé à une réorganisation du réseau de liaisons hydrogène à la surface de la goethite à l'arrivée du sulfate. Ainsi, la diminution du nombre d'ondes enregistrée traduirait la perte de liaisons hydrogène pour les modes de déformation [III.10], soit une déstabilisation du réseau de liaison hydrogène à la surface. Cela ne veut pas dire pour autant que l'ensemble du système est moins stable après adsorption (l'adsorption étant un phénomène spontané). L'adsorption du sulfate serait alors délétère pour le réseau de liaisons hydrogène à la surface de la goethite, soit par formation de liaisons H moins énergétiques avec l'adsorbat, ou bien par perte simple de liaison H pour des raisons géométriques.

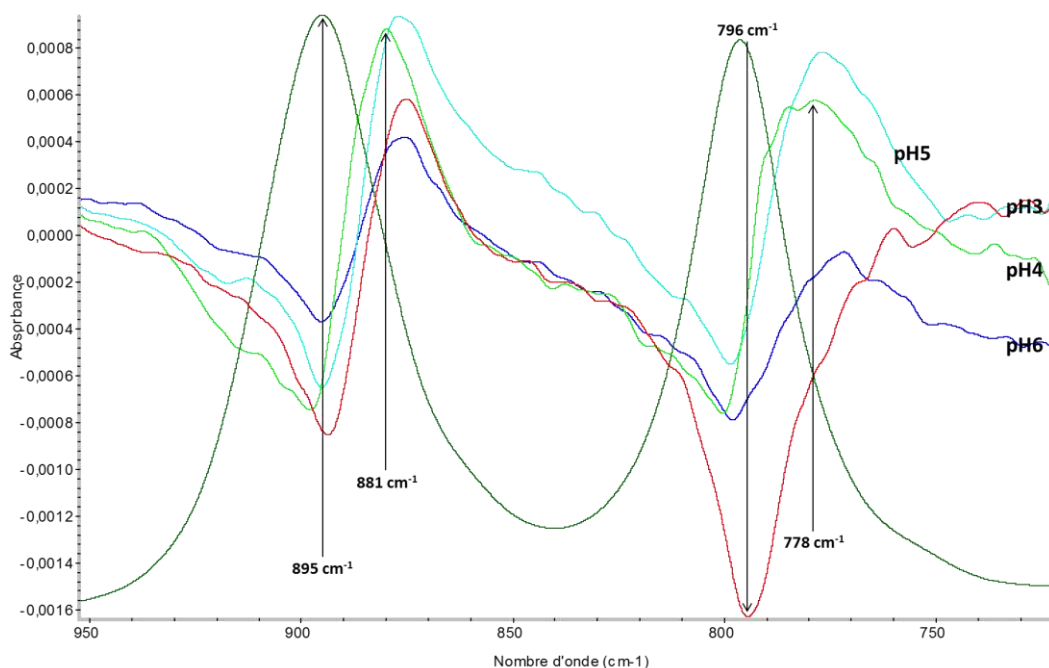


Figure III.3 : Superposition des spectres des sulfates adsorbés sur la goethite à pH 3 (rouge), 4 (vert), 5 (bleu clair), 6 (bleu marine) et du dépôt de goethite en présence de diazote dans l'intervalle 950 à 720  $\text{cm}^{-1}$ . Les maxima et minima correspondant à des modifications de la surface du solide (voir texte) sont indiqués par des flèches.

Il est remarquable que les bandes négatives apparaissent à des nombres d'ondes proches de ceux des bandes de déformation des hydroxyles de cœur de la goethite, ce qui semble traduire que l'environnement de ces groupements en surface n'est pas modifié de manière importante par la présence de la solution. Cela peut également être interprété comme le signe d'une très faible reconstruction de surface suite à l'ajout de la solution de sel de fond. Ces signaux ont été identifiés dans la littérature comme provenant des faces (001) des particules. La concordance des changements observés dans les spectres plus haut semble donc indiquer que les complexes décrits sont situés majoritairement sur les faces (001) de la goethite. Ces faces sont généralement les plus exposées avec les faces (101) (nomenclature Pnma) [III.5, III.11, III.12]. Il faut néanmoins faire attention à ne pas associer tout signal dans cette région au même groupement de surface, les hydroxyles de surface présents sur les autres faces cristallographiques du substrat pouvant également présenter ces modes de vibration.

L'intensité du signal à 895 et 795  $\text{cm}^{-1}$  semble diminuer sans modification importante de la morphologie du spectre au fur et à mesure que le pH diminue, à l'exception du spectre à pH 3 qui montre une perte de la bande positive à environ 778  $\text{cm}^{-1}$ . Ces variations sont en bon accord avec l'évolution des signaux de sulfates adsorbés observée aux figures III.2 et III.3. La perte de la bande positive à environ 778  $\text{cm}^{-1}$  rompt avec la tendance de la même façon que le massif situé entre 1300 et 950  $\text{cm}^{-1}$ . A la lumière de l'analyse des résultats exposés dans la figure III.3, il est probable que les complexes de sulfate en sphère externe disparaissent suite à une diminution de groupements de surface disponibles pour interagir (comme les groupements  $\text{MOH}_2^+$  par exemple). Il est clair, d'après les résultats que montre la figure III.3, qu'un changement important de spéciation a lieu au passage à  $\text{pH} \approx 3$ . Or il y a déjà des complexes de sphère interne présents à la surface de la goethite à  $\text{pH} \approx 6$  et c'est de ce premier type d'adsorption que les perturbations des OH de surface émanent. Il est donc bien établi, que ce soit en regard des signaux des sulfates ou bien par rapport aux hydroxyles de surface de la goethite, qu'une nouvelle espèce de surface se forme sur la goethite entraînant, la consommation d'hydroxyles de surface et ce de manière discontinue par rapport à la tendance de départ. La disparition d'un type de groupement OH qui était auparavant « gêné » par l'adsorption de sulfates semble confirmer que les sulfates MM se réarrangent en complexes BB. Ce réarrangement des ions sulfate n'a jusqu'à présent pas été proposé dans la littérature.

L'analyse des données brutes ci-dessus a permis de mettre en évidence l'existence de plusieurs complexes de sulfates adsorbés à la surface de la goethite. Elle semble également mettre en évidence un mécanisme de réarrangement des complexes de surface, mais l'observation de bandes et d'épaulements ne permet pas de suivre quantitativement l'évolution des différentes espèces en surface car les bandes associées sont trop rapprochées, ce qui a pour conséquence de produire un massif asymétrique (figure III.1). Dans le but de séparer les différentes composantes du spectre des sulfates adsorbés à la surface de la goethite à différents pH, une procédure d'ajustement de courbes a été réalisée. Il a été estimé que la morphologie des bandes dans ce système était très majoritairement gaussienne sur la base d'argument théoriques discutés précédemment (chapitre I, IV.7.). Les résultats présentés sont les meilleurs ajustements obtenus en utilisant la méthode détaillée plus haut dans le manuscrit (Matériels et Méthodes Expérimentales, II.8.). Ils ont été sélectionnés parmi plusieurs essais comme les résultats les plus convaincants. Bien que cette technique de traitement des données ait été utilisée auparavant pour étudier ce système [III.1, III.13, III.14], c'est la première fois que l'évolution de la spéciation de ce système avec le pH est extraite entièrement par ajustement de courbes.

### 3. Région 1300 à 940 $\text{cm}^{-1}$ : décomposition en courbes gaussiennes

Une illustration de la décomposition du massif est donnée sur la figure III.4. Il a été possible d'identifier 8 bandes, dont l'évolution de l'aire avec le pH est montrée à la figure III.5. Il est important de remarquer que les bandes à 1051 et 1059  $\text{cm}^{-1}$  sont proches, ce qui a pour conséquence de forcer l'algorithme d'optimisation du logiciel à leur donner parfois le même nombre d'onde ce qui est théoriquement improbable. Malgré plusieurs essais, il semble que les centres de ces bandes soient trop proches pour pouvoir être bien séparés mais il s'agit bien de deux bandes car l'élimination de l'une d'entre elles, suivie de la répétition d'un cycle d'optimisation produit un résultat clairement incomplet. Cette observation nécessite de différencier ces deux bandes par les lettres l et f pour les mots « large » et « fin » car la différence la plus visible et reproductible sur tout l'intervalle de pH porte sur la largeur à mi-hauteur. En ce qui concerne l'attribution, les bandes plus fines correspondent à des modes de vibration de complexes de sphère interne alors que la bande large est cohérente avec un complexe de sphère externe, comme vu dans d'autres travaux [III.1]. L'existence d'une seule bande en sphère externe est en accord avec la prédominance d'une seule espèce de sulfate présente en solution ( $\text{SO}_4^{2-}$ ). Les bandes résultant de la levée de dégénérescence des modes d'élongation asymétrique des liaisons S-O sont au nombre de cinq et proviennent d'espèces différentes. Il est toutefois probable que certaines bandes soient communes à plus d'une espèce.

En ce qui concerne les attributions des bandes aux différents modes d'adsorption présents à la surface, des expériences de coordination d'ions sous forme gazeuse ( $\text{ClO}_4^-$ ) dans la littérature ont montré que la séparation entre les bandes d'élongation asymétrique après levée de dégénérescence augmente avec la force de l'interaction avec le centre métallique [III.15, III.16]. En associant le centre métallique à la surface qui est l'élément responsable de la rupture de symétrie dans le système étudié, il est possible de dire que la bande à 1226  $\text{cm}^{-1}$  correspond à l'espèce présentant l'interaction la plus forte avec la surface, un complexe Bidentate Binucléaire (BB). Cela implique que deux autres bandes doivent être présentes dans le massif pour justifier de la levée de dégénérescence. Les bandes à 1136 et 1051  $\text{cm}^{-1}$  semblent être de bonnes candidates mais celles-ci correspondent également au complexe Monodentate Mononucléaire (MM) car elles sont retrouvées dans l'ensemble des travaux consultés (tableau I.1). La bande à 1059  $\text{cm}^{-1}$  correspond certainement au même mode que celle à 1051  $\text{cm}^{-1}$ , mais en provenance d'une espèce différente. En association avec la bande à 1185  $\text{cm}^{-1}$ , elles semblent mettre en évidence un complexe monodentate mononucléaire présentant une modification. Comme il a été mentionné au début de ce chapitre, les travaux précédents sur le sujet de l'adsorption de sulfates à la surface des oxydes de fer étudiée par spectroscopie infrarouge montrent des difficultés en ce qui concerne l'attribution d'une

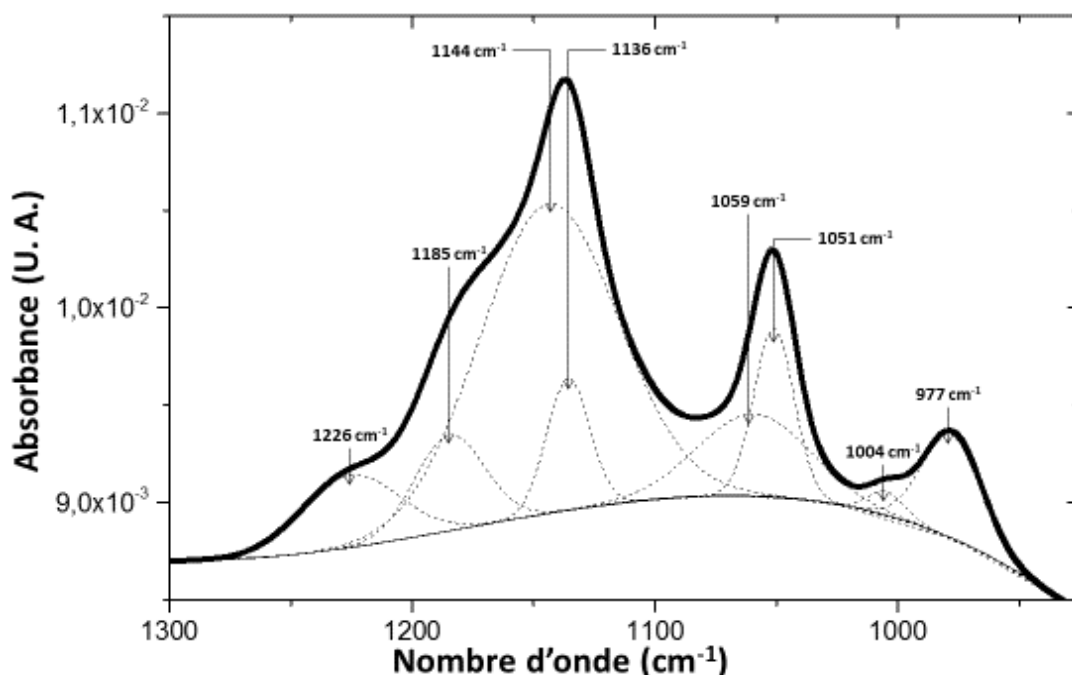


Figure III.4 : Graphe représentant le résultat de la procédure de décomposition en gaussiennes pour une interface solide/solution à pH 3. Les nombres d'ondes des bandes identifiées sont indiqués par des flèches verticales.

bande à environ  $1175\text{ cm}^{-1}$  et une autre au-dessus de  $1200\text{ cm}^{-1}$ . Or, d'autres travaux au sujet des spectres IR d'ions sulfate protonés montrent que la bande  $\nu_1$  de ce genre d'espèce présente un nombre d'onde inférieur à celui trouvé pour l'ion libre en solution ( $981\text{ cm}^{-1}$  [III.2, III.17, III.18] pour l'ion libre déprotoné et  $891\text{ cm}^{-1}$  [III.13] pour l'ion bisulfate en solution). Cette bande caractéristique à  $891\text{ cm}^{-1}$  n'est pas retrouvée, même approximativement, et cela suggère que la bande à  $1059\text{ cm}^{-1}$  provient d'un complexe Monodentate Mononucléaire lié à la surface par Liaison Hydrogène (MMLH). La liaison hydrogène avec un groupement hydroxyle à proximité augmente l'interaction avec la surface, ce qui justifie l'augmentation de l'éclatement des modes d'élongation asymétrique pour ce complexe. Enfin, les bandes à  $977$  et  $1004\text{ cm}^{-1}$  proviennent du mode d'élongation symétrique des liaisons S-O pour deux espèces différentes : MM et BB. D'après le tableau I.1 (chapitre I, III.2.) les complexes monodentates présentent un mode d'élongation symétrique à environ  $975\text{ cm}^{-1}$ , le complexe BB présente alors un mode d'élongation symétrique à  $1004\text{ cm}^{-1}$  qui pourrait s'expliquer par l'interaction de l'anion avec deux centres métalliques plutôt qu'un. Cette configuration correspondrait à un pouvoir polarisant effectif ressenti par l'adsorbat plus important. Il a déjà été rapporté que le nombre d'onde du mode d'élongation symétrique des sels de sulfate augmente lorsque le pouvoir polarisant du contre-ion augmente [III.18].

La figure III.5 montre l'évolution de chaque signal en fonction du pH de la solution. Il est possible de voir qu'une bande présente une aire bien supérieure à toutes les autres. Il se trouve que ce signal présente également la Largeur à Mi-Hauteur (LMH) la plus importante du massif. Sachant que la LMH d'une bande peut être interprétée comme un indicateur de la dispersion des environnements microscopiques autour de l'espèce sondée [III.19], cette observation semble indiquer que l'espèce correspondante n'est pas fortement adsorbée à la surface du substrat. Puisque les ions sulfates en solution sont trop peu concentrés pour être visibles dans le système, la bande décrite par cette aire importante est associée à un complexe de sulfate de sphère externe. La mise en évidence d'un complexe de sphère externe et sa prise en compte dans une procédure d'ajustement de courbes avait été publiée précédemment de façon ponctuelle [III.1], mais son suivi avec le pH n'avait pas été réalisé.

Le nombre d'onde de la bande attribuée au complexe de sphère externe n'est pas constant avec le pH et varie d'environ  $1105$  à  $1145\text{ cm}^{-1}$ . Cette variation du nombre d'onde est commentée plus loin dans le texte et constitue également une nouveauté par rapport à la littérature. Les autres espèces, moins nombreuses et dont les LMH sont moins importantes sont associées à des complexes de sulfate en sphère

interne. Que ce soit pour les complexes de sphère interne ou pour les complexes de sphère externe, deux régions de pH peuvent être séparées :

- **pH 6 à pH 4**: l'aire des bandes augmente globalement lorsque le pH diminue.
- **pH 4 à 3**: l'aire de certaines bandes diminue globalement avec le pH alors que l'aire d'autres bandes augmente.

La première région décrit un comportement attendu concernant l'adsorption et est détaillée plus haut : la protonation de la surface augmente la densité surfacique de groupements partants pouvant être substitués par des molécules d'adsorbat. Bien que les données brutes suggèrent une diminution de l'aire totale entre pH 3,5 et 3, il semble que cette diminution des espèces chimisorbées à la goéthite commence à pH 4. Ce n'est que lorsque les complexes de sphère externe diminuent, entre pH 3,5 et 3, que la tendance est observable au niveau du spectre total.

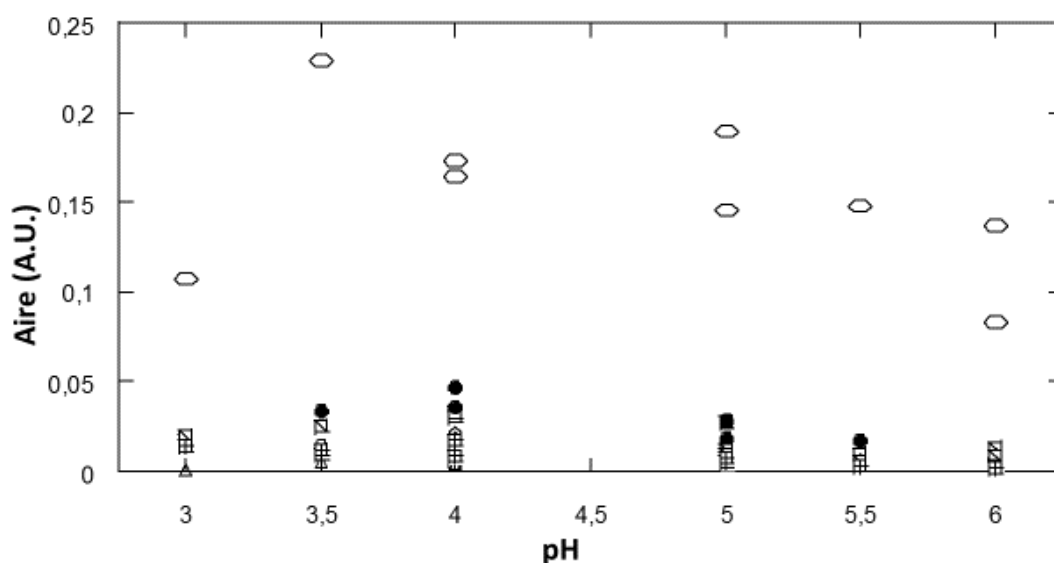


Figure III.5 : Graphe représentant l'évolution des aires des différentes bandes identifiées par ajustement de courbes. Les hexagones blancs correspondent aux complexes de sphère externe et les autres, situés à des valeurs d'aire beaucoup moins importantes, correspondent aux complexes de sphère interne et sont détaillés dans les figures suivantes.

Commençons par décrire l'évolution des différentes bandes associées à des complexes de sulfates en sphère interne et identifiées suite à la procédure d'ajustement de gaussiennes. D'après la figure III.6 a), entre pH 6 et 4, l'ensemble des bandes augmente à l'exception de la bande à environ  $1234\text{ cm}^{-1}$ , qui reste à peu près constante entre pH 6 et pH 4. Cela traduirait une absence d'augmentation de l'espèce associée (complexes de sphère interne bidentates pontants, BB) avec la diminution du pH. La bande à  $1050\text{ cm}^{-1}$  (I) apparaît à pH 5,5 en association avec l'augmentation importante (croisement des autres courbes) de la bande à  $1176\text{ cm}^{-1}$ , qui était à peine détectable à pH 6. Cette augmentation permet de proposer que ces signaux appartiennent à la même espèce. En ce qui concerne la bande caractéristique des HMM, certains articles ne font pas la discrimination entre ce complexe et le complexe MM interagissant avec la surface du substrat par liaison hydrogène. Il est vrai que les adsorbats peuvent voir leurs  $\text{pK}_a$  varier après adsorption, de la même manière que pour certains ligands après coordination à un centre métallique. Il semble toutefois surprenant que la coordination permette à des complexes bisulfates HMM d'apparaître à partir de pH 5,5 alors que la forme monoprotinée est minoritaire en solution à un pH de 3. Si l'on considère que les hypothétiques complexes bisulfates sont présents sous forme minoritaire à pH 6, alors le  $\text{pK}_a$  de l'espèce HMM peut être estimé à 5, soit une variation de l'enthalpie libre de déprotonation d'environ  $17\text{ kJ/mol}$  entre les ions libres et adsorbés. Cette variation correspond à une énergie d'adsorption déstabilisante de l'ordre de la liaison hydrogène. Cette différence d'enthalpie libre peut être soit la différence entre les enthalpies libres d'adsorption des sulfates et des bisulfates (1),



ou alors la différence entre les enthalpies libres de protonation des sulfates et des bisulfates (2). Ainsi, dans le cas (1) (différence d'enthalpies libres d'adsorption), l'adsorption des complexes  $\text{HSO}_4^-$  déstabilise légèrement le système ce qui tendrait à empêcher sa formation. Cette déstabilisation est attendue tant au niveau électrostatique (la charge de l'ion augmente) qu'au niveau du nombre de groupements disponibles pour l'adsorption. Dans le cas (2) (différence d'enthalpies libres de déprotonation), la protonation des sulfates adsorbés est déstabilisée par rapport à leur protonation en solution, ce qui tendrait également à empêcher la formation de l'espèce protonée à la surface. Bien que la variation d'énergie soit de l'ordre d'une liaison faible, elle est tout de même non-négligeable. Par conséquent, l'espèce caractérisée par la bande à environ  $1176\text{ cm}^{-1}$  ne peut pas correspondre à un complexe HM. Lorsque le pH diminue, la surface de la goéthite se charge positivement, ce qui entraîne la formation d'hydroxyles de surface plus ou moins protonés pouvant former une liaison hydrogène avec un complexe monodentate voisin. Il est donc plus probable que la bande à environ  $1176\text{ cm}^{-1}$  représente l'apparition et l'évolution de complexes MM stabilisés par la formation d'une liaison hydrogène avec la surface (MMLH).

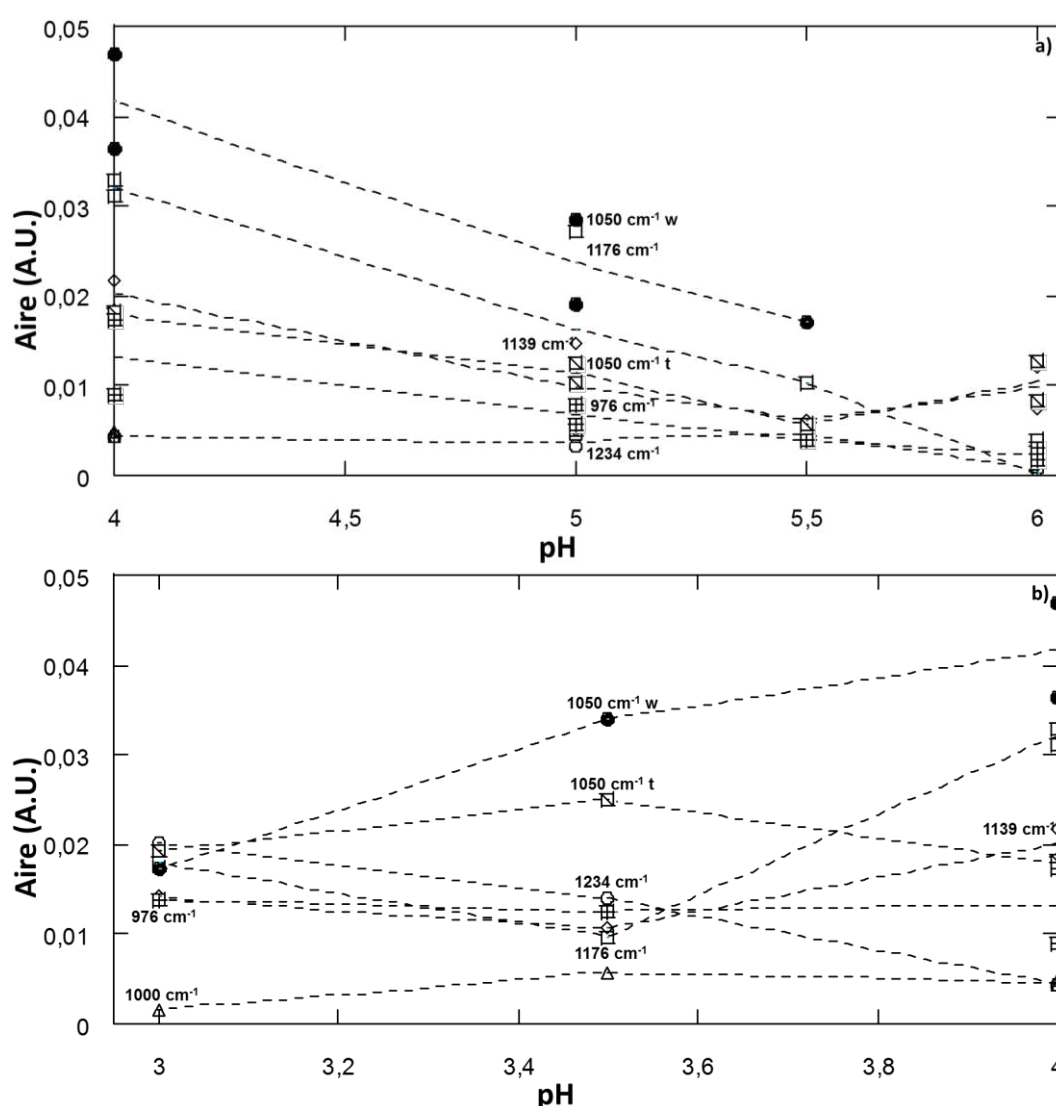


Figure III.6: Graphe représentant l'évolution des aires correspondant aux bandes attribuées à des complexes de sulfate en sphère interne en fonction du pH. Les nombres d'ondes correspondants ont été placés au-dessus des symboles associés aux bandes. Les lignes en pointillés sont des guides pour les yeux et passent par les moyennes des valeurs lorsqu'il y a plus d'un point par valeur de pH. a)  $\text{pH} > 4$  et b)  $\text{pH} < 4$ .

Une autre hypothèse pour l'attribution de la bande à  $1234\text{ cm}^{-1}$  serait un complexe HMM. En diminuant le pH les groupements de surface se protonent, que ce soit les OH de surface ou les adsorbats

(MM, MMLH). Dans ce cas, une expérience en D<sub>2</sub>O serait un bon moyen de montrer l'existence de complexe HMM dans ce système en permettant d'observer un déplacement de bande conséquent (dans l'hypothèse harmonique :  $\nu_D/\nu_H \approx 0,5$ ). Cette expérience a déjà été présentée dans la littérature [III.1] et la présence de complexes HMM mise en évidence sur la base d'un déplacement des bandes principales du massif d'environ 8 cm<sup>-1</sup> (figure III.7). Le massif présente également une certaine déformation qui met en évidence l'existence d'une bande située au-dessus de 1200 cm<sup>-1</sup>. Cette dernière n'est donc *a priori* pas impactée par le D<sub>2</sub>O et ne peut alors pas correspondre à un complexe HMM.

La figure III.6 b) montre qu'à partir de pH 4, les différentes espèces présentes se réorganisent. L'aire de la bande large à environ 1050 cm<sup>-1</sup> diminue alors que l'aire des bandes à 976, 1050 (f) semblent rester constantes. Or, si la bande à environ 976 cm<sup>-1</sup> est attribuée à la présence de complexes monodentates, le fait que l'aire reste constante dans cette seconde région de pH est en faveur d'un réarrangement majoritaire des complexes de surface. Ce dernier prédomine alors sur l'adsorption des ions en solution. L'apparition de la bande à environ 1000 cm<sup>-1</sup> indique que ce réarrangement donne lieu à un nouveau type de complexe de surface. Malgré plusieurs tentatives, elle n'a pas pu être identifiée sur les spectres à d'autres valeurs de pH. Son apparition est accompagnée d'une augmentation de l'aire de la bande à 1234 cm<sup>-1</sup> et une diminution de la bande à 1176 cm<sup>-1</sup> pour les pH 4 à 3,5. La bande à environ 1050 cm<sup>-1</sup> (l) voit son aire diminuer également entre les pH 4 et 3 et la bande des complexes de sphère externe (nombre d'ondes variable) diminue significativement entre les pH 3,5 et 3. Il ressort de ces observations que les bandes à environ 1234 et 1000 cm<sup>-1</sup> sont liées et correspondent probablement à la même espèce. Sur la base de la littérature [III.2] ainsi que de l'interprétation proposée plus haut, il semble que les complexes de sulfates monodentates avec liaison H (MMLH) diminuent au profit d'une autre espèce en surface dont le mode d'élongation symétrique donne lieu à deux nouvelles bandes à environ 1000 cm<sup>-1</sup> et 1234 cm<sup>-1</sup>. Une interprétation de ces observations serait que lorsque le pH de la solution diminue, une partie des complexes MMLH est convertie en complexes BB. Cette interprétation avait déjà été faite plus haut dans le texte, sur la base des spectres bruts. L'ajustement de gaussiennes permet ainsi de la confirmer quantitativement. Un mécanisme pour ce réarrangement serait la protonation d'un hydroxyle voisin qui se désorberait sous la forme d'une molécule d'eau, laissant alors la place au sulfate MM impliqué dans une liaison H avec le groupement partant pour s'adsorber et devenir BB. Ce mécanisme proposé serait un autre argument en la défaveur de l'existence d'un

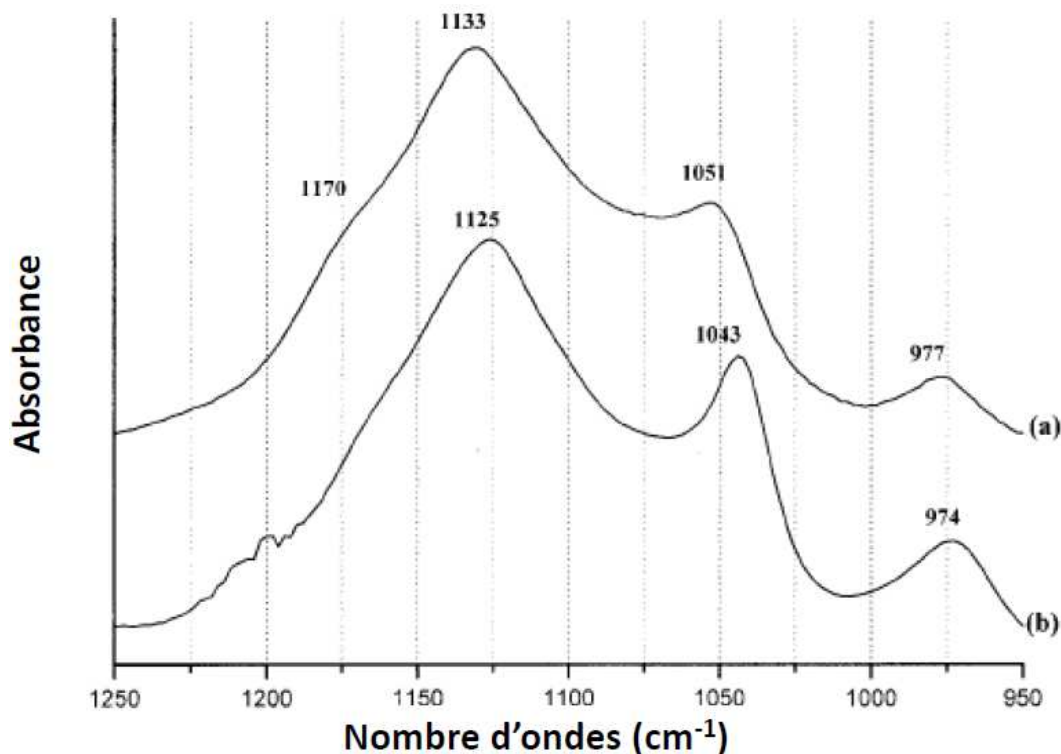


Figure III.7 : Extrait de la référence [7.7] : Empilement des spectres de sulfates adsorbés en solution avec de l'eau a) et de l'eau deutérée b), les deux spectres qui ont été acquis à pH 3,5 et avec une force ionique de 0,05 mol/L en NaCl. La concentration en sulfates est de 100 µmol/L et les spectres sont normalisés.

complexe HMM en surface de la goethite car la diminution du pH ne justifierait en aucun cas sa conversion en une autre espèce. Enfin, entre pH 3,5 et pH 3, il semble que l'aire de la bande à environ  $1176\text{ cm}^{-1}$  augmente. Il est possible que cette variation provienne d'un artefact car la bande à environ  $1050\text{ cm}^{-1}$  (I), qui est également associée à un complexe de type HMM, diminue et la bande à  $1234\text{ cm}^{-1}$  augmente.

## 5. Complexes de sphère externe et charge de surface

Après avoir étudié l'évolution des aires des bandes identifiées par ajustement de gaussiennes, il est intéressant d'analyser l'évolution de leurs nombres d'ondes. Dans les cas des complexes de sphère interne, ils ne semblent pas être modifiés par le pH, ce qui indique une absence de changement de l'environnement chimique des différentes espèces répertoriées. Cela peut provenir d'un faible recouvrement (espèces isolées) ou bien d'un recouvrement conséquent (espèces en constante interaction). Quoiqu'il en soit, l'augmentation de la charge de surface (et donc du champ électrique ressenti par les espèces en interaction forte avec la surface) ne semble pas impacter le nombre d'onde de ces derniers, ce qui contredit des travaux de simulation (DFT) au sujet de la levée de dégénérescence des modes de vibration asymétrique des complexes tétraédriques [III.20]. Ces derniers proposent une interaction avec la surface purement électrostatique et provenant de l'interaction de la charge de surface avec l'anion. Cette contradiction peut alors être un indicateur de la participation importante du recouvrement d'orbitales (liaison covalente) dans l'adsorption d'ions sulfates dans ce système. Cette approche peut toutefois être valide pour des interactions purement électrostatiques.

En ce qui concerne le nombre d'onde de la bande attribuée aux complexes de sphère externe, ce dernier croît avec le pH, comme il est observé à la figure III.8. Le nombre d'onde des complexes de sulfates en sphère externe à la surface de la goethite augmente linéairement avec le pH de la solution et donc avec la charge de surface. Cela semble donc indiquer que la charge de surface de la goethite augmente linéairement lors de la diminution du pH [III.25].

Il existe deux types de complexes de sphère externe : les complexes de sphère externe à sphère de solvation partagée, qui sont les complexes de sphère externe « classiques », et les complexes de sphère externe avec contact des sphères de solvation non partagées, dits « de contact » ou encore complexe de sphère externe étendu [III.24, III.26, III.27]. Il a déjà été montré expérimentalement dans la littérature [III.21] que le pouvoir polarisant du cation de l'(hydr)oxyde métallique pouvait influencer la fréquence de vibration des complexes de sulfate en sphère interne. Il peut sembler exagéré qu'un complexe de sphère externe étendu puisse être suffisamment perturbé par sa sphère de solvation pour voir son nombre d'onde influencé par le pouvoir polarisant du cation de la surface. Par conséquent le type du complexe de sphère externe pouvant expliquer les présentes observations ainsi que l'influence du pouvoir polarisant du cation et l'influence du pH est le complexe à sphère de solvation partagée. Ce type de complexe correspond à un ion solvaté dont la sphère de solvation primaire est en interaction avec la surface du substrat et son existence a déjà été proposée par la simulation dans des systèmes différents [III.23]. Partant du principe qu'une seule bande large a été isolée par ajustement de gaussienne sur l'ensemble de la série, il peut être proposé que les complexes de sphère externe des ions sulfates dans ce système n'existent que sous la forme de complexes à sphère de solvation partagée.

Ces entités sont également appelées paires d'ions [III.22] et sont nécessaires au maintien de l'électroneutralité de la surface. Dans un modèle à 1 site/2 pK (chapitre I, I.,3.), ces complexes sont localisés au voisinage de groupements OH de surface de charge opposée à celle de l'ion concerné (type  $\text{MOH}_2^+$ ). Le comportement des sulfates peut être plus complexe puisque ces derniers sont chargés deux fois, ils sont donc a priori deux fois moins nombreux que les groupements (mono)chargés à la surface. Sur la base du raisonnement exposé et en postulant que le complexe de sphère externe correspond à une espèce moyenne dépendant de la charge globale de la surface, il est possible d'imaginer que plus la surface est positive, plus l'interaction de l'ion avec le substrat est forte et donc plus le nombre d'onde est impacté.

Dans le paragraphe précédent, il a été proposé qu'entre les pH 3,5 et 3, la quantité de sites disponibles pour l'adsorption des sulfates chute brusquement car des mécanismes de réarrangement se mettent en place à la surface de la goethite. La diminution de la densité surfacique de complexes de sphère externe est *a priori* due à la perte de groupements OH protonés substitués. Or, si la densité

surfactive des complexes de sphère externe reflète la densité surfactive des OH positivement chargés à la surface du substrat, leur diminution suppose une diminution de la charge de surface ce qui devrait se traduire par une rupture de la tendance observée à la figure III.8. Cela pourrait expliquer l'obtention du même nombre d'onde entre les pH 3,5 et 3 (1145 cm<sup>-1</sup>) mais ce raisonnement sur la charge n'est pas mentionné dans la littérature bien que la diminution des complexes de sphère externe ait déjà été prédite ailleurs [III.3,III.4]. Quoiqu'il en soit, cette augmentation claire du nombre d'onde des complexes de sphère externe associée à l'hypothèse d'un recouvrement de surface faible mentionnée plus haut permet d'avancer que la densité surfactive des groupements OH protonés augmente bel et bien avec la diminution du pH de la solution, ce qui appuie l'hypothèse selon laquelle les groupements hydroxyles protonés sont de plus en plus nombreux à la surface de la goethite et de plus en plus susceptibles d'être substitués par des complexes monodentates voisins (MM ou HMM).

Ces interprétations mettent en évidence l'importance analytique des complexes de sphère externe (notamment de sulfate) pour étudier la charge de surface en l'influençant peu (sans chimisorption).

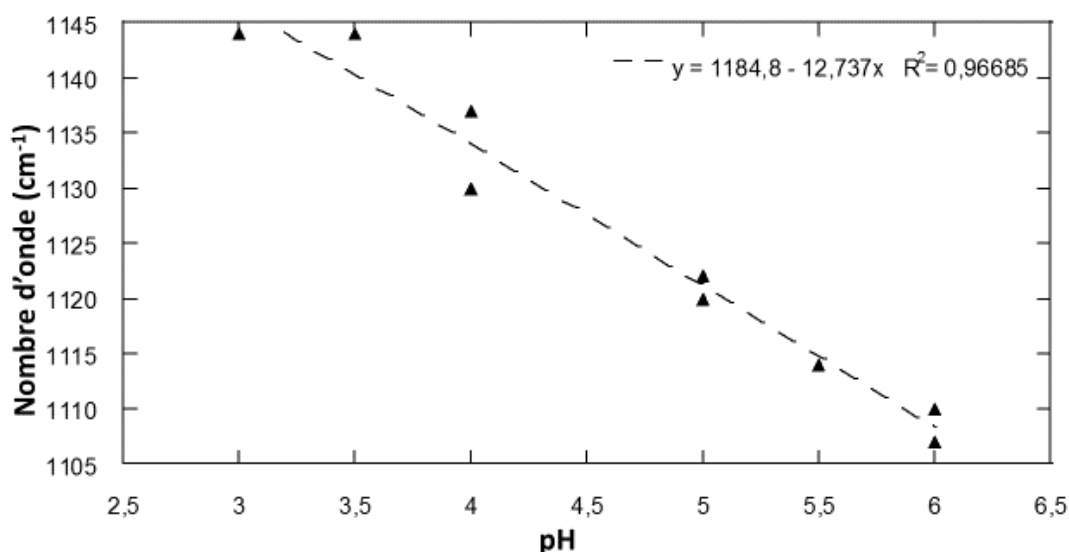


Figure III.8 : Graphique représentant l'évolution du nombre d'ondes de la bande attribuée aux complexes de sulfates adsorbés en sphère externe. La bande a été identifiée suite à l'ajustement de gaussiennes.

#### IV. Conclusion

Dans ce chapitre, l'adsorption des ions sulfates sur la goethite et l'influence du pH sur ce phénomène ont été étudiées par spectroscopie IR. Tout d'abord, la région 1300 à 940 cm<sup>-1</sup> des spectres a permis de mettre en évidence la chimisorption des sulfates ainsi que des changements de morphologies des bandes en fonction du pH. Ces déformations des bandes ont été associées à des changements de spéciation des sulfates chimisorbés mais aussi à une disparition des complexes de sphère externe. Ces deux phénomènes indiquent la perte de OH positivement chargés par transformation de complexes MM(LH) en complexes BB. Une analyse plus quantitative de l'aire des différentes bandes observées dans cette région a permis d'appuyer les changements de spéciation proposés sur la base de la simple observation des spectres. Ces réarrangements de surface n'ont jusqu'à présent pas été mis en évidence dans la littérature par spectroscopie IR.

L'étude de la région 950 à 720 cm<sup>-1</sup> a permis de confirmer la chimisorption des ions sulfates en mettant en évidence les modifications de nombre d'ondes des modes de déformation des groupements OH de surface de la goethite. Bien que le manque de bibliographie attribuant ces différents signaux ait empêché une interprétation complète de ces signaux, l'évolution du spectre avec le pH, et notamment la disparition d'une bande à pH 3, semble appuyer le réarrangement proposé jusqu'à présent.

La mise en évidence des différentes bandes constitutives du massif situé entre 1300 et 940 cm<sup>-1</sup> par ajustement de courbes gaussiennes et le suivi de l'aire des différentes bandes identifiées avec le pH a permis de valider le réarrangement proposé au début du chapitre sur la base des interprétations faites

dans des travaux précédents. L'étude de l'évolution de la spéciation des sulfates sur la goethite par ajustement de gaussiennes pour plusieurs points de pH successifs n'a pas été faite dans la littérature jusqu'à présent. Cette procédure d'ajustement de courbes a également permis de mettre en évidence l'existence de complexes de sphère externe associée à un signal très large parmi les bandes identifiées. L'évolution du nombre d'ondes des différents signaux isolés par ajustement de gaussiennes a pu être effectué et il ressort que les espèces chimisorbées ont des nombres d'ondes à peu près constant sur l'intervalle de pH étudié, alors que les complexes de sphère externe voient leur nombre d'onde varier avec le pH de la solution (et donc la charge de surface) selon une relation linéaire. Cette information n'a jusqu'à présent pas été mise en évidence dans la littérature et permet de déterminer la structure des complexes de sphère externe dans ce système.

Fort de ces nouveaux éléments sur la spéciation des sulfates au contact de la goethite, il est possible d'étudier le séchage d'une telle interface et de comparer l'état initial (étudié dans ce chapitre) à l'état final (« sec ») du chapitre IV.

## Bibliographie:

- [III.1] Peak, D.; Ford, R.; Sparks, D., L. *J. Colloid. Interface Sci.* **1999**, 218, 289-299
- [III.2] Wijnja, H.; Schulthess, C., P. *J. Colloid. Interface Sci.* **2000**, 229, 286-297
- [III.3] Rahnemaie, R.; Hiemstra, T.; Van Riemsdijk, W., H. *J. Colloid. Interface Sci.* **2006**, 297, 379-388
- [III.4] Kitadai, N.; Nishiuchi, K.; Tanaka, M. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2018**, 238, 150-168
- [III.5] Gaboriaud, F.; Ehrhardt, J.-J. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2003**, 67, 5, 967-983
- [III.6] Boily, J.-F. *J. Phys. Chem. C* **2012**, 116, 4714-4724
- [III.7] Parfitt, R., L.; Smart, R., C. *Soil Sci. Am. J.* **1978**, 42, 48-50
- [III.8] Weckler, B.; Lutz, H., D. *Eur. J. Sol. State Inor.* **1998**, 35, 531-544
- [III.9] Liu, H.; Chen, T.; Qing, C.; Xie, Q.; Frost, R., L. *Spectrochim. Acta A* **2013**, 116, 154-159
- [III.10] Falk, M. *Spectrochim. Acta* **1984**, 1, 43-48
- [III.11] Lemaire, B., J. ; Davidson, P. ; Ferré, J. ; Jamet, J., P. ; Petermann, D. ; Panine, P. ; Dozov, I. ; Jolivet, J., P. *Eur. Phys. J. E : Soft Matter. Biol. Phys.* **2004**, 13, 291-308
- [III.12] Prélôt, B.; Villéras, F.; Pelletier, M.; Gérard, G.; Gaboriaud, F.; Ehrhardt, J.-J.; Perrone, J.; Fédoroff, M.; Jeanjean, J.; Lefèvre, G.; Mazerolles, L.; Pastol, J.-L.; Rouchaud, J.-C.; Lindecker, C. *J. Colloid. Interface Sci.* **2003**, 261, 244-254
- [III.13] Hug, S., J. *J. J. Colloid. Interface Sci.* **1997**, 188, 415-422
- [III.14] Paul, K., W.; Borda, M., J.; Kubicki, J., D.; Sparks, D., L. *Langmuir* **2005**, 21, 92-103
- [III.15] Ritzhaupt, G.; Devlin, J., P. *J. Chem. Phys.* **1975**, 62, 1982-1986
- [III.16] Smyrl, N.; Devlin, J., P. *J. Phys. Chem.* **1973**, 77, 26, 3067-3070
- [III.17] Frost, R., L.; Musumeci, A., W.; Martens, W., N.; Adebajo, M., O.; Bouzaid, J. *J. Raman Spectrosc.* **2005**, 36, 925-931
- [III.18] Ben Mabrouk, K.; Kauffmann, T., H.; Aroui, H.; Fontana, M., D. *J. Raman Spectrosc.* **2013**, 44, 1603-1608
- [III.19] Skinner, L., J.; Moerner, W., E. *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 13251-13262
- [III.20] Boily, J.-F. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, 11, 8133-8135
- [III.21] Müller, K.; Lefèvre, G. *Langmuir* **2011**, 27, 6830-6835
- [III.22] Kallay, N.; Zalac, S. *J. Colloid Interface Sci.* **2000**, 230, 1-11
- [III.23] Kubicki, J., D. Organic and Contaminant Geochemistry. *Molecular Modelling of Geochemical Reactions*, 1; John Wiley & Sons : 2016 210-212
- [III.24] Jordan, N.; Ritter, A.; Foerstendorf, H.; Scheinost, A., C.; Weib, S.; Heim, K.; Grenzer, J.; Mücklich, A.; Reuther, H. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2013**, 103, 63-75
- [III.25] Lützenkirchen, J.; Boily, J.-F.; Lövgren, L.; Sjöberg, S. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2002**, 66, 3389-3396
- [III.26] Davantès, A.; Costa, D.; Lefèvre, G. *J. Phys. Chem. C* **2016**, 120, 11871-11881
- [III.27] McNaught, A., D.; Wilkinson, A. IUPAC's Compendium of Chemical Terminology, 2; Blackwell Scientific Publications: Oxford, 1997 761



# **Chapitre IV : Séchage d'une solution de sulfate de sodium à l'interface avec la goethite : étude de l'influence du séchage et de l'effet du pH de la solution**





## I. Introduction

Après avoir étudié l'adsorption des sulfates sur la goethite à l'interface solide/solution, l'attention est maintenant tournée vers les modifications de cette interface après avoir perdu sa phase aqueuse (séchage). Il est important de rappeler (Introduction générale) que le sujet principal de ce travail est de voir l'impact de l'évaporation et non de la déshydratation thermique du solide.

Dans un souci de soustraction de background, seuls les états « sec » (interface solide/gaz) et « mouillé » (interface solide/solution) ont été étudiés. Il est important de rappeler quelques points concernant le séchage pour bien comprendre l'interprétation des signaux :

- Au cours du séchage, la concentration de l'adsorbat augmente. Il est admis que, le système et le protocole étant toujours les mêmes, le volume de solution restant au-dessus du cristal est constant (soit environ 2,5  $\mu\text{L}$ ). La concentration des ions sulfate étant également constante, la quantité de matière de sulfates à la surface de la goethite est toujours la même, soit environ 2,5 nmol de sulfates.
- Comme vu précédemment (chapitre II, II.4.b)), le pH de la solution en présence de goethite peut diminuer ou augmenter selon le pH initial choisi (entre 6 et 3) alors qu'il ne fait que diminuer avec la même tendance en l'absence de goethite (solutions aqueuses,  $\text{pH} < 7$ ). Par conséquent, la charge de surface de la goethite ne peut qu'augmenter au cours du séchage dans ces conditions. Elle ne sera certainement pas identique à celle pouvant être déduite des calculs Phreeqc (chapitre II, II.4.b)) car ces derniers sont thermodynamiques.
- L'eau étant un solvant protique, elle va avoir tendance à stabiliser les charges électriques (solvatation) et à en former (protonation/déprotonation). Ce faisant, une charge électrique superficielle est mise en place à l'interface solide/solution. Lorsque le solvant est éliminé du système, par évaporation, les espèces ionisées ne sont plus stabilisées. Par conséquent, la charge superficielle totale doit tendre vers 0. Cela n'est possible que si toutes les charges positives sont compensées par des charges négatives et *vice versa*. Ainsi, l'anion  $\text{SO}_4^{2-}$  en solution est susceptible de devenir  $\text{NaHSO}_4$  ou  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  lors du séchage de la solution. De la même manière, les espèces non chargées doivent être prédominantes à la surface de la goethite après séchage de l'interface solide/solution. Cela laisse différentes paires d'ions probables à la surface de la goethite après séchage : HMM, BB ou NaMM.
- Les seuls précipités présents à la surface de la goethite sont dus à l'électrolyte support qui arrive en sursaturation avant les sulfates et entraîne la formation de germes de NaCl en premier. Cela vient du fait que les activités des sulfates ne sont pas suffisamment élevées d'une part, et ces derniers vont avoir tendance à s'adsorber par ailleurs. En accord avec les raisonnements développés au chapitre II (II.3.), les précipités formés sont amorphes et hydratés.
- Le séchage n'est pas obtenu par évaporation « naturelle », il est forcé grâce à l'application d'un flux de gaz d'humidité connue (environ 1%HR), ce qui fait que les produits obtenus vont être des produits « cinétiques » plutôt que thermodynamiques. D'après la description fine du séchage faite au chapitre II de ce manuscrit, la solution n'est pas agitée et donc les phénomènes de transports des molécules d'adsorbats vers la surface du substrat deviennent non-négligeables. Cela peut avoir une influence sur les changements de spéciation de l'adsorbat. Il n'est donc pas étonnant d'avoir une concentration importante de complexes de sulfates présents en sphère externe puisque ce sont les intermédiaires de chimisorption et qu'ils sont formés plus rapidement [IV.1].
- Le dépôt de goethite initial (avant l'étape d'adsorption) est délimité par les bordures du cristal ATR. L'ensemble du dépôt est donc sondé par l'onde évanescente. Toutes les espèces présentes dans le dépôt sont détectées par le spectromètre à condition qu'elles soient suffisamment concentrées.

A la lumière de ces différents points, les réactions attendues à la surface de la goethite au cours du séchage sont celles qui concernent l'adsorbat seul en majorité et correspondent soit à l'adsorption d'espèces en solution, soit au réarrangement d'espèces déjà chimisorbées en surface. Tous les adsorbats n'ayant pas été chimisorbés au cours du séchage se retrouvent présents en surface sous la forme de

complexes de sphère externe (paires d'ions de surface ou complexes de sphère externe étendus, chapitre I, II.2.). L'ensemble des interprétations faites dans ce chapitre provient de l'observation des bandes de sulfates après séchage d'une part, et d'autre part de l'observation de l'évolution des bandes de déformation et d'élongation des hydroxyles de la goethite.

## II. Partie expérimentale

L'ensemble des protocoles expérimentaux en lien avec les résultats présentés dans ce chapitre est développé dans la partie Matériels et Méthodes Expérimentales du présent manuscrit. Avant d'étudier en détail les différentes régions d'intérêt des spectres obtenus après séchage, il est intéressant de les mettre en évidence et de comprendre quelles sont les informations à extraire des différentes séries de mesures. Le séchage a lieu après une étape d'adsorption à l'interface solide/solution, cette réaction est suivie *in situ* après avoir vidangé le circuit de circulation avec une seringue remplie d'azote gazeux (permettant la formation de la goutte de départ, Matériels et Méthodes Expérimentales, II.5.). Le séchage est réalisé à 100 mL/min, dans une atmosphère d'azote dont l'humidité relative est surveillée et limitée entre 1 et 1,5%. Les spectres présentant les résultats du séchage sont le résultat de la soustraction du spectre du dépôt initial de goethite.

## III. Résultats et discussion

### 1. Mise en évidence du changement de spéciation : Etude du séchage de l'interface à pH 4

#### a) La région 1300 à 960 $\text{cm}^{-1}$ : bandes d'élongation des sulfates

Dans le but de recueillir des informations concernant le changement de spéciation des ions sulfate après séchage de l'interface solide/solution, la région 1300 à 960  $\text{cm}^{-1}$  du spectre différentiel de l'interface solide/solution à pH 4 séchée va être décrite. Cette région montre les signaux caractéristiques des modes de vibration des sulfates et constitue un moyen d'observer directement les modifications qui ont eu lieu au cours du changement d'interface.

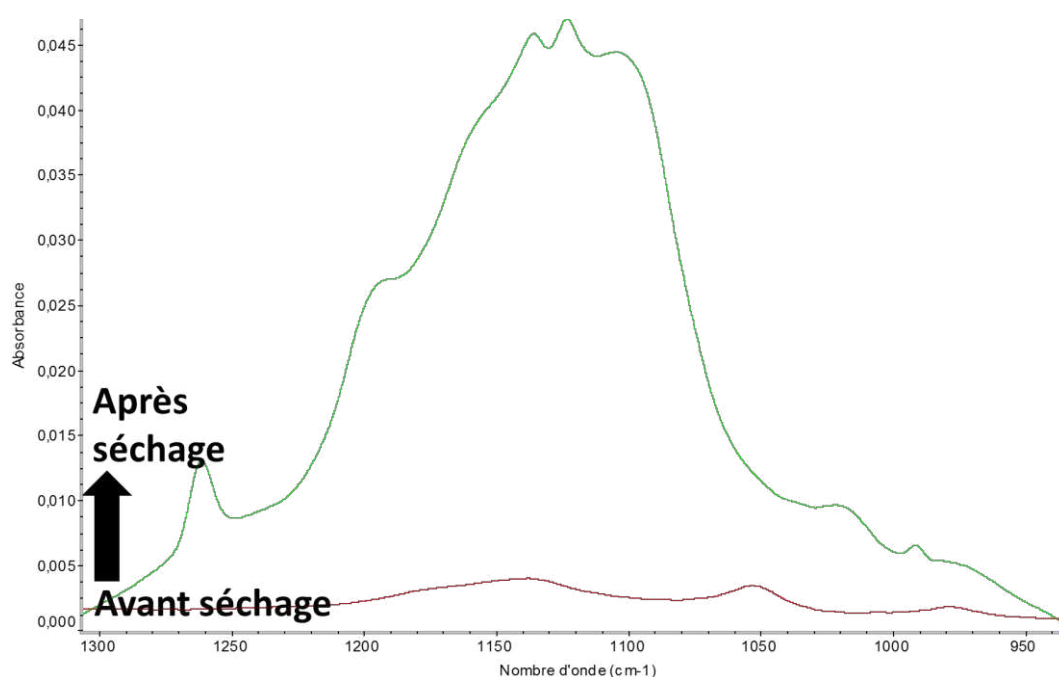


Fig IV.1 : Superposition entre 1300 et 940  $\text{cm}^{-1}$  du spectre des sulfates adsorbés sur la goethite à pH 4 (rouge) et du spectre du même système après séchage *in situ* (spectre différentiel, en vert clair). Les spectres ne sont pas normalisés dans cette figure.

La figure IV.1 permet donc d'apprécier les différences entre l'état initial et l'état final. Elles sont montrées pour pH 4 car cette dernière interface présente le plus de signaux visibles attestant des changements de spéciation. Sans normalisation, le spectre des sulfates adsorbés à l'interface solide/solution est écrasé par celui de l'interface une fois évaporée. Les bandes principales des sulfates adsorbés à partir de la solution sont tout de même visibles bien que peu intenses par rapport aux signaux de l'interface séchée et les épaulements de cette interface sont à peine perceptibles. Il est assez normal d'avoir autant de signal après séchage, puisque ce dernier a lieu juste après avoir atteint l'état stationnaire de l'adsorption à l'interface solide/solution. Aucun rinçage n'est réalisé entre temps pour des raisons de sensibilité analytique. Cela veut dire que la totalité des sulfates de la solution fait partie de l'état initial du séchage, et que ces derniers sont destinés à s'accumuler à la surface de la goethite pendant le séchage. Cela a pour conséquence d'augmenter le signal des sulfates comme cela a été observé. Ce type de séchage pourrait être comparé aux protocoles d'imprégnation à humidité naissante (appelée aussi « imprégnation à sec ») utilisés dans le domaine de la catalyse hétérogène. Dans un protocole typique, le volume poreux d'un solide est occupé (par capillarité) par une solution contenant un additif (souvent la phase active du catalyseur ou un précurseur de celle-ci) et le solide est ensuite séché à l'étuve. Bien que réalisé à température ambiante, ce séchage souffre des mêmes défauts que l'imprégnation à sec: le contrôle de la spéciation de surface est limité. La présente étude est d'autant plus intéressante qu'elle permet d'ouvrir la voie à une meilleure compréhension et une meilleure maîtrise de ce phénomène. L'avantage principal est le contrôle de la quantité d'additif sur le solide. Il est tout aussi important de remarquer que dans ces expériences, le volume de solution n'est pas exactement égal au volume poreux du solide puisque la région capillaire est atteinte au cours du séchage et non dès le début du phénomène.

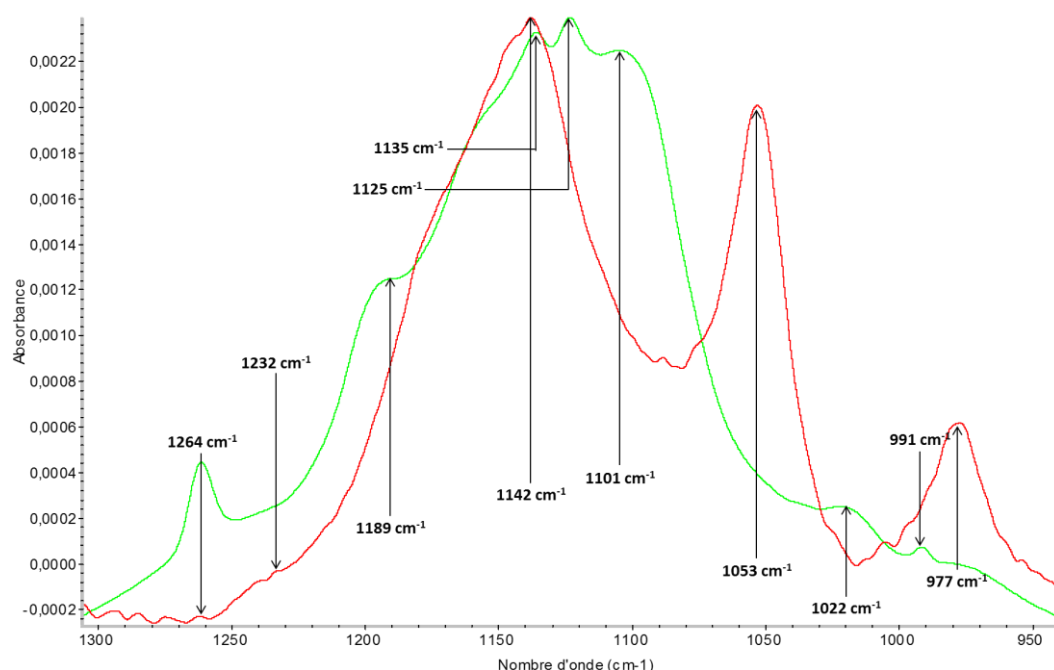


Fig IV.2: Superposition entre 1300 et 940  $\text{cm}^{-1}$  des spectres normalisés des sulfates adsorbés sur la goethite à pH 4 (rouge) et du même système après séchage *In Situ* (spectre différentiel, en vert clair). Les signaux principaux sont indiqués par des flèches verticales et les spectres sont normalisés.

Le couple de spectres présenté dans la figure IV.2 correspond à l'expérience de séchage réalisée à pH 4. Les résultats sont analogues pour les autres valeurs de pH étudiées. La première observation peut se faire au niveau du nombre de bandes, qui semble plus faible suite au séchage. C'est un effet de la présence de bandes larges correspondant aux complexes de sphère externe. Toutefois, sur la base des épaulements, la bande à environ 1053  $\text{cm}^{-1}$  est absente du spectre après séchage. La comparaison des spectres IR du système sulfate/goethite à l'interface solide/solution, puis à l'interface solide/gaz sur une échelle d'absorbance normalisée comme sur la figure IV.2 permet d'étudier l'évolution de la spéciation au cours du séchage. Ce raisonnement semble être appuyé par la disparition de la bande à 975  $\text{cm}^{-1}$  au profit de la bande fine et de faible intensité à 990  $\text{cm}^{-1}$  montrant que les complexes MM voient leur

quantité fortement diminuer au cours du séchage. La présence de cette bande fine, associée aux signaux fins aux environs de 1140 et 1125  $\text{cm}^{-1}$ , pourrait également faire penser à un précipité de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  [IV.2]. Celle-ci est interprétée comme correspondant à l'un des modes d'élongation asymétrique des liaisons S-O du sulfate complexé à la surface de la goethite sous la forme d'un complexe Monodentate Mononucléaire (MM) dans l'interface solide/solution. Sa disparition suggère une forte diminution de la densité surfacique des complexes monodentates au profit d'autres espèces de surface (réarrangement), notamment à nombre de coordination plus important comme le montre l'hydratation de sels tels que  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ou encore  $\text{FeSO}_4$ , étudiés par spectroscopie Raman [IV.2, IV.3]. Il est également envisageable que la perte de la sphère de solvation primaire ait entraîné une variation du nombre d'onde de la bande à environ 1053  $\text{cm}^{-1}$ , qui expliquerait qu'elle ne soit pas observée à la même position qu'à l'interface solide/solution. Cette variation du nombre d'onde avec la solvation a déjà été mentionnée dans la littérature [IV.4]. De plus, la largeur des bandes IR des solides ioniques, dont la morphologie tend vers des complexes de sphère externe, augmente avec le taux d'hydratation de la poudre [IV.2].

Une bande faible mais bien définie à 1022  $\text{cm}^{-1}$  est également visible sur le spectre de l'interface séchée. Sur la base du spectre seul et en s'appuyant sur le fait que des travaux expérimentaux ont montré une augmentation du nombre d'onde du mode d'élongation symétrique entre la forme solvatée ou non de l'anion [IV.2], il semble qu'après séchage, la grande majorité des complexes de sphère interne monodentates ait disparu de la surface de la goethite. Cette bande à 1022  $\text{cm}^{-1}$  ne présente pas d'épaule, mais l'absence de séparation claire entre cette dernière et le massif principal du spectre suggère que d'autres bandes sont présentes à des nombres d'onde plus élevés et constituent les ailes du massif. Cela ne fait que confirmer qu'après séchage, les molécules de sulfates adsorbées changent d'identité chimique. D'après le chapitre III (III.2.), l'apparition d'un mode d'élongation symétrique aux environs de 1000  $\text{cm}^{-1}$  est associée avec la formation d'un complexe Bidentate Binucléaire (BB) après séchage. L'apparition d'une bande proche (augmentation du nombre d'onde par perte de la sphère de solvation) dans un spectre aussi intense suggère que l'espèce prédominante existant à la surface de la goethite après séchage de l'interface à pH 4 est un complexe BB. Cette interprétation peut être appuyée par des travaux EXAFS [IV.5, IV.6] qui démontrent que les distances des liaisons S-O et Fe-O sont cohérentes avec un mélange de complexes BB et de sphère externe à la surface du substrat (ferrihydrite [IV.5] et hématite [IV.6]) après séchage. C'est une hypothèse largement proposée dans la littérature (tableau I.2) et confirmée par le raisonnement précédent. L'utilisation de la méthode permettant de contrôler une partie importante des conditions expérimentales de la transition entre les deux interfaces permet de proposer que ce type de réarrangement est favorisé au cours du séchage. Il ne semble toutefois pas que les complexes BB soient les seuls présents à la surface de la goethite après séchage de l'interface solide/solution. D'après la littérature, les complexes BB séchés présentent des bandes associées aux modes d'élongation asymétrique du sulfate jusqu'à environ 1200  $\text{cm}^{-1}$  au maximum, or le spectre de la figure IV.2 ne présente pas clairement un épaule à environ 1200  $\text{cm}^{-1}$  et semble continuer après 1264  $\text{cm}^{-1}$  (bande fine). L'apparition d'une bande fine à 990  $\text{cm}^{-1}$  peut indiquer l'existence de complexes MM résiduels et l'envergure de cette bande met en évidence la minorité de cette espèce après séchage.

La présence d'un solvant protique permet de stabiliser des charges électriques comme les anions sulfate à l'interface solide/solution. L'adsorption permet également de stabiliser ces charges et par conséquent l'interaction entre l'adsorbat et l'adsorbant peut être vue comme une compétition entre la solvation et l'adsorption car le fait que le solvant stabilise la charge diminue la nécessité d'interagir avec les centres métalliques de surface. La perte du solvant par séchage fait perdre la stabilisation de l'anion par solvation et est susceptible d'augmenter l'énergie d'interaction entre adsorbat et adsorbant, déstabilisant ainsi le système. Ce raisonnement a été proposé théoriquement dans la littérature [IV.7] et il a été montré expérimentalement que la conséquence de cette perte de solvant sur le spectre IR est une augmentation de la levée de dégénérescence des modes d'élongation asymétrique pour un anion moléculaire [IV.8, IV.9] en phase gazeuse. Ainsi, l'apparition de signaux après 1260  $\text{cm}^{-1}$  en fin de séchage peut être une conséquence de la perte de solvation augmentant l'énergie d'interaction entre sulfate et goethite. Cela ne permet toutefois pas d'exclure l'existence d'une autre espèce présente à la surface. L'étude des autres espèces formées à partir des sulfates met en évidence que les ions pyrosulfate ( $\text{S}_2\text{O}_7^{2-}$ ) présentent dans leur spectre IR des bandes entre 1250 et 1300  $\text{cm}^{-1}$  qui pourraient être discriminantes sur le spectre présenté à la figure IV.2 [IV.10, IV.11]. La présence de pyrosulfates dans le système « sec » est censée produire également une bande à environ 1050  $\text{cm}^{-1}$  (tableau I.2). D'après la description de la morphologie du spectre de l'interface « sèche », l'existence d'une telle bande semble

raisonnable. L'existence d'une bande dans cet intervalle pourrait éventuellement provenir de complexes monodentates protonés (HMM), mais l'absence de cette bande ne permet pas pour autant d'éliminer totalement les complexes HMM de la surface de la goethite après séchage. En effet, l'épaule à environ  $1190\text{ cm}^{-1}$  témoignerait de l'existence d'une espèce de surface présentant une interaction moins forte avec la surface par rapport à d'éventuels complexes BB s'exprimant vers  $1260\text{ cm}^{-1}$ . En regard du raisonnement proposé en préambule de ce paragraphe, il est possible que ce signal constitue une preuve de l'existence de complexes HMM en surface du substrat après séchage.

L'existence de pyrosulfates à la surface d'un substrat après séchage de systèmes similaires à celui étudié dans ce texte n'a été que peu rapportée dans la littérature [IV.12]. Bien que la même interprétation n'ait pas été faite dans [IV.13], des signaux pouvant éventuellement être associés à des pyrosulfates sont visibles dans les spectres présentés. Il est toutefois important de préciser que les spectres de pyrosulfates adsorbés à la surface d'(hydr)oxydes de fer n'ont jamais été rapportés dans la littérature et par conséquent la signature spectroscopique (nombre de bandes, nombres d'ondes associés...) est inconnue. Des tests préliminaires de fabrication de solutions aqueuses de pyrosulfates montrent que le dimère se dissocie spontanément dans l'eau, ce qui empêche *de facto* son adsorption à la surface de la goethite. La fragilité observée de ces structures suggère que cette espèce n'est pas favorisée à la surface de la goethite à l'interface solide/solution, et que la formation de complexes bisulfate serait plus probable.

La description du spectre brut permet de mettre en évidence qualitativement les évolutions du spectre IR des sulfates adsorbés sur la goethite à l'interface solide/gaz obtenue après séchage, sur la base d'épaulements ressortant d'une bande intense et large, ce qui est dû à l'existence de complexes de sphère externe.

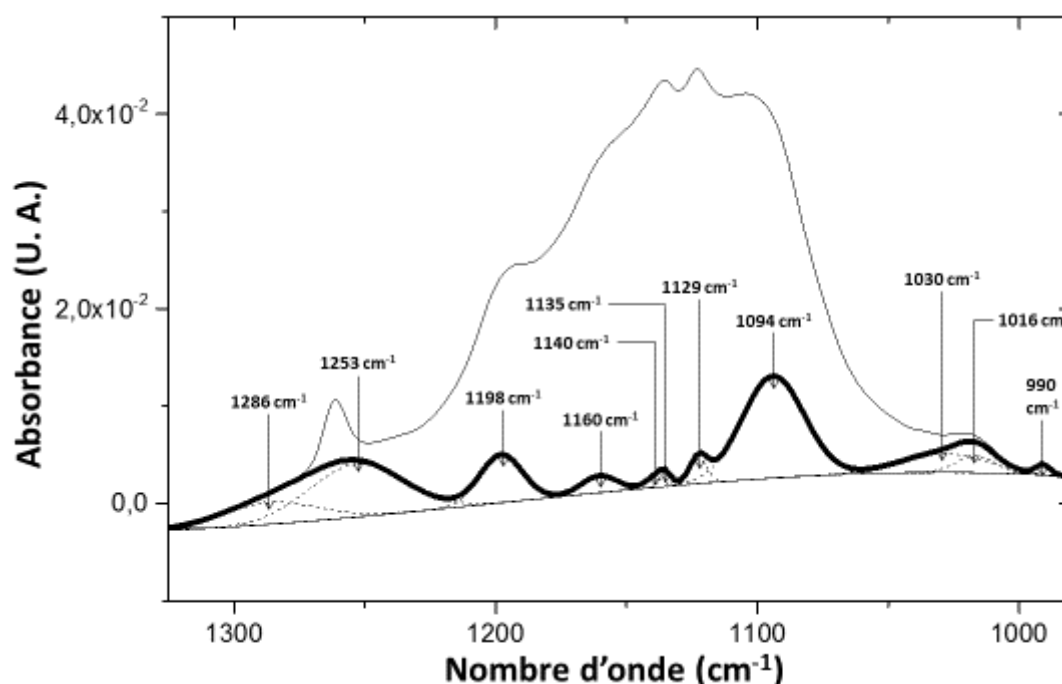


Fig IV.3 Résultats de la procédure d'ajustement de gaussiennes sur le spectre différentiel des sulfates à l'interface solide/gaz (séchage à pH initial 4) avec la goethite dans la région  $1325$  à  $980\text{ cm}^{-1}$ . Les signaux larges associés aux complexes de sphère externe ont été soustraits, ainsi que la bande fine à environ  $1264\text{ cm}^{-1}$  qui n'est pas pertinente pour l'analyse. Les nombres d'ondes ont été mis en évidence par des flèches.

Dans l'optique d'aller plus loin dans l'étude de la spéciation et de séparer les différents groupes de bandes IR composant le spectre total, une procédure de décomposition en courbes gaussiennes a été réalisée sur le spectre de l'interface solide/solution à pH 4 après séchage. Cette procédure d'ajustement de courbes gaussiennes a été réalisée selon la méthode développée au cours de ce travail (Matériels et Méthodes Expérimentales, II.8.). Le spectre résultant des bandes plus fines et intenses associées aux complexes de sphère interne a pu être extrait et est exposé à la figure IV.3. Cette soustraction du signal

relatif aux complexes de sphère externe met en évidence un nombre de bandes IR important ainsi que l'augmentation de la levée de dégénérescence des modes d'élongation asymétrique mentionnée plus haut. Les bandes à 1016 et 1030  $\text{cm}^{-1}$  se trouvent dans l'intervalle de nombres d'ondes dans lequel les signaux provenant des modes d'élongation symétrique des complexes de sulfates adsorbés sont attendus. Ces deux bandes suggèrent l'existence de deux types de complexes de sphère interne en dehors des MM mis en évidence par la bande à 990  $\text{cm}^{-1}$ . Cette dernière bande peu intense et fine est associée, sur des critères morphologiques, aux bandes à 1145, 1135 et 1129  $\text{cm}^{-1}$  qui correspondent soit à des complexes MM en faible quantité, ou bien à un précipité de sulfate de sodium. Les autres signaux doivent donc correspondre à d'autres complexes de sphère interne. En ce qui concerne l'attribution des bandes 1016 et 1030  $\text{cm}^{-1}$ , la première correspond à ce qui pourrait être attendu pour un complexe BB avec une augmentation du nombre d'onde due à la perte de la sphère de solvation. La bande à 1030  $\text{cm}^{-1}$  par contre est moins facile à attribuer : ce signal devrait provenir d'un complexe MM auquel un cation est associé pour neutraliser la charge résiduelle. Or, 1030  $\text{cm}^{-1}$  semble être un nombre d'ondes trop élevé pour une paire de contact avec un ion sodium sur la base de l'étude de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  solide [IV.2], et la largeur de bande correspond plus à un précipité de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  hydraté qui est censé diminuer encore le nombre d'onde [IV.2]. En revanche, le fort pouvoir polarisant du proton associé aux valeurs trouvées pour l'ion bisulfate dans la littérature [IV.14,IV.15] est en adéquation avec l'existence d'un groupement HMM à la surface de la goethite après séchage. Sur la base de la littérature, les bandes à 1030 et 1198  $\text{cm}^{-1}$  pourraient être associées à des complexes monodentates protonés à la surface de la goethite et les bandes à 1094, 1160 et 1286  $\text{cm}^{-1}$  à des complexes BB.

#### **b) La région 960 à 660 $\text{cm}^{-1}$ : les bandes de déformation de la goethite.**

La mise en évidence du changement de spéciation des sulfates après séchage de l'interface solide/solution à pH 3 sur la base des signaux caractéristiques des sulfates, qui a pu être réalisée par ces travaux, implique que les sulfates s'adsorbent à la surface de la goethite au cours du séchage, que ce soit par réarrangement (MM  $\rightarrow$  BB) ou seulement sous la forme de HMM. Ce phénomène de chimisorption doit entraîner la consommation d'une partie des hydroxyles de surface de la goethite. Comme il a été montré au chapitre III, l'étude des signaux de déformation des OH de la goethite permet d'appuyer les interprétations faites sur la base des signaux de sulfates seuls.

L'observation de la région 940 à 660  $\text{cm}^{-1}$  (figure IV.4) montre l'évolution des hydroxyles à la surface de la goethite comme il a été montré plus tôt (chapitre III, III.2). Bien que ce ne soit pas montré dans la figure, les signaux obtenus après séchage de l'interface dans cette région ont la même caractéristique que dans la figure IV.1 : ils sont beaucoup plus importants que les signaux provenant de l'interface solide/solution, ce qui justifie la normalisation des spectres dans cette figure. Or, si ces derniers sont associés à la chimisorption des sulfates à la surface de la goethite, alors les signaux obtenus après le séchage peuvent être associés au même phénomène. Par conséquent, cette figure confirme que le séchage entraîne une augmentation importante du recouvrement de surface en complexes de sphère interne MM ou BB. Contrairement aux spectres en interface solide/solution, les doublets négatif/positif ont disparu après séchage, ne laissant plus que des signaux négatifs. En appliquant le même raisonnement que dans le cas de l'interface solide/solution, le séchage a entraîné une adsorption de sulfate en surface telle que les OH sont massivement consommés et ne voient pas seulement leur environnement qui se modifie : cela peut être une indication d'un recouvrement de surface important en complexe de sphère interne.

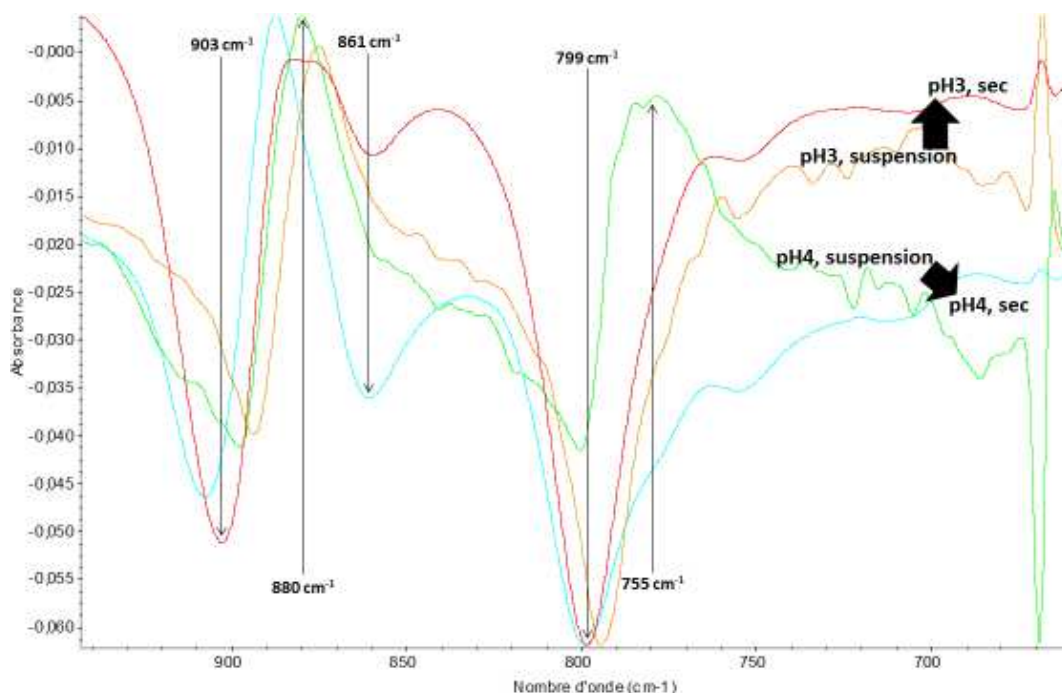
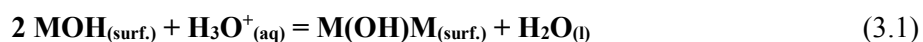


Fig IV.4 : Superposition de la région 940 à 660  $\text{cm}^{-1}$  des spectres normalisés de sulfates adsorbés à pH 4 et 3, à l'interface solide/solution (doré et vert) puis à l'interface solide/gaz (spectres différentiels en rouge et bleu ciel). Les signaux principaux sont indiqués par des flèches verticales.

Une autre différence observée dans la figure IV.4 entre les interfaces solide/solution et solide/gaz est l'apparition d'une autre bande négative à environ 861  $\text{cm}^{-1}$ . Cette dernière semble correspondre à un épaulement présent dans le spectre de la goethite seule (film). Or la littérature ne traite pas ce signal. Si le signal est suffisamment intense pour être visible sur le spectre du dépôt de goethite seule, cela indique qu'il provient d'une espèce abondante dans le matériau. D'après la littérature, seuls les modes de déformation de cœur donnant les bandes à environ 895 et 795  $\text{cm}^{-1}$  sont répertoriés [IV.16, IV.17]. Ce nouveau signal étant situé dans la région des déformations des hydroxyles de la goethite, il est possible de penser qu'il correspond à la perte d'un autre type d'hydroxyle de surface de la goethite. En effet, lors de l'augmentation de la chimisorption des sulfates, il est possible d'imaginer que le recouvrement devienne maximal pour un site (le site préférentiel identifié à l'interface solide/solution). Il est alors possible pour les sulfates de s'adsorber sur des sites différents, moins favorables. Une autre possibilité serait que les groupements de surface soient modifiés par le séchage, entraînant une modification de la constante d'adsorption des sulfates vis-à-vis des différents sites d'adsorption (influence de la force ionique par exemple). Enfin, il est possible de considérer que le séchage entraîne une reconstruction de surface permettant de libérer des molécules d'eau par protonation de la surface selon des réactions du type :



pour former un complexe BB. Cette configuration a déjà été approfondie dans la littérature [IV.18], et a été mise en évidence pour la première fois dans le chapitre III (III.3.). Elle serait cohérente avec l'interprétation du spectre de l'interface solide/gaz à la figure IV.2. Le groupement OH en question devrait être voisin de celui sur lequel est adsorbé le complexe MM, par conséquent il doit être *a priori* différent et peut avoir un nombre d'onde différent.

Au-delà de ces trois signaux majeurs, la région présente plusieurs structures qui semblent indiquer que d'autres transformations ont eu lieu à la surface de la goethite, sur différentes faces par exemple. Ces petits signaux pourraient être interprétés de la même manière que les trois plus importants sur la base de leurs nombres d'ondes mais ils ne sont pas suffisamment bien définis.

De nombreuses transformations semblent avoir lieu à la surface de la goethite, plusieurs OH de surface semblent être impliqués, probablement sur les différentes faces exposées de la goethite. Il va



donc être difficile de faire une identification claire de tous les sites impliqués, ainsi que de tous les complexes de surface correspondants, notamment en l'absence d'approfondissement de cette région dans la littérature au profit des signaux d'élongation du matériau [IV.17].

## 2. Evolution du changement de spéciation avec le pH : étude de la région 1300 à 660 $\text{cm}^{-1}$

Dans cette partie, l'évolution de la région spectrale en fonction du pH initial (avant séchage) est étudiée. Jusqu'à présent dans la littérature, les études d'interfaces solide/solution séchées comportant des sulfates n'ont été étudiées que pour une ou deux compositions de solution [IV.5, IV.12, IV.13, IV.18]. L'étude de l'évolution de la spéciation des sulfates sur la goethite au cours du séchage de l'interface solide/solution en fonction du pH de la solution à l'état initial est donc inédite.

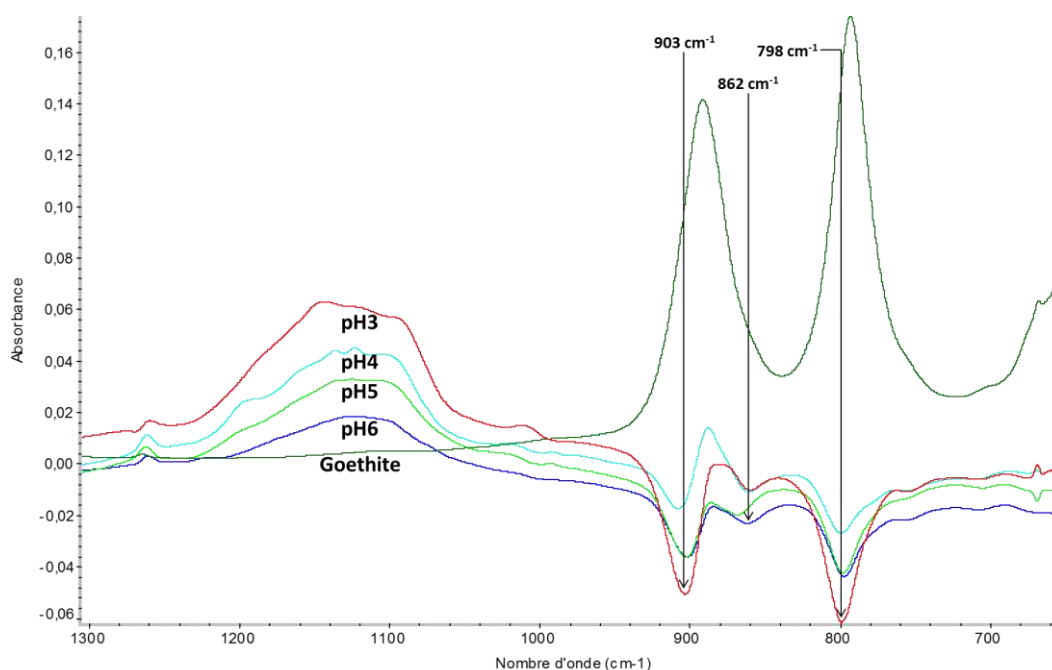


Fig IV.5 : Région entre 1300 et 660  $\text{cm}^{-1}$  des spectres d'un dépôt standard (3 $\mu\text{g}$ ) de goethite et des spectres différentiels entre les dépôts obtenus après adsorption de sulfates puis séchage *in situ* et les dépôts initiaux de goethite correspondant pour les quatre valeurs de pH étudiées en interface solide-solution: 6(bleu marine), 5(vert clair), 4 (bleu ciel), 3(rouge). Le dépôt standard de Goethite est en vert foncé.

La figure IV.5 montre la région 1300 à 660  $\text{cm}^{-1}$  l'ensemble des spectres post-séchage des interfaces solide/solution après adsorption de sulfates correspondant aux résultats mentionnés plus haut. Comme précédemment, cette région peut être divisée en deux : 1300 à 960  $\text{cm}^{-1}$  et 960 à 660  $\text{cm}^{-1}$ . La première région présente les signaux caractéristiques des sulfates après séchage et la seconde montre la variation des OH de surface associés. Le spectre de la goethite (film standard) est également ajouté à la figure pour comparaison. Le séchage de l'interface modifie grandement les bandes des sulfates et ce pour chacune des valeurs de pH. Sachant que chaque séchage a lieu après une adsorption à un pH fixé, ces quatre spectres sont autant d'expériences séparées, et les similitudes entre les spectres finaux montrent une certaine reproductibilité des résultats. Dans la région entre 960 et 660  $\text{cm}^{-1}$ , les spectres présentent à peu près les mêmes structures pour les différentes valeurs de pH étudiées.

### a) La région 1300 à 960 $\text{cm}^{-1}$

Les signaux présentés et commentés ici sont caractéristiques de l'adsorbat utilisé. La région observée est très proche de ce qui a été vu dans le chapitre précédent concernant l'interface solide/solution mais les motifs observés sont très différents. L'objectif est de voir directement les transformations subies par les sulfates au cours du séchage, avant de se baser sur des éléments moins directs pour appuyer les interprétations.

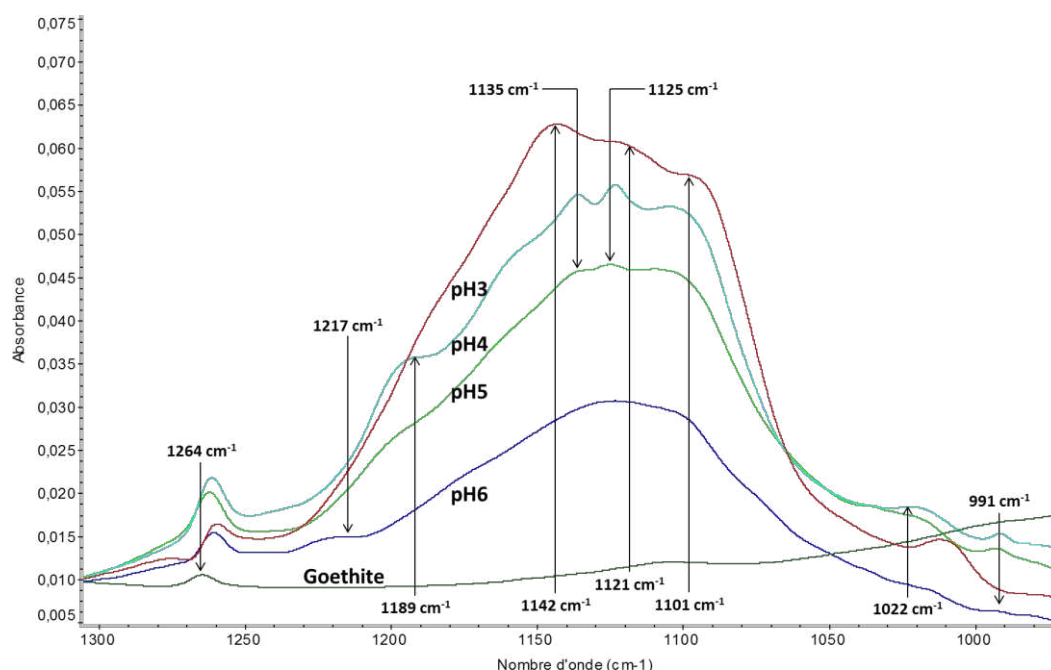


Fig IV.6 : Région entre 1300 et 970  $\text{cm}^{-1}$  des spectres d'un dépôt standard (3 $\mu\text{g}$ ) de goéthite et des spectres différentiels entre les dépôts obtenus après adsorption de sulfates puis séchage *In Situ* et les dépôts initiaux de goéthite correspondants pour les quatre valeurs de pH étudiées en interface solide-solution: 6(bleu marine), 5(vert clair), 4 (bleu ciel), 3(rouge). Le dépôt standard de goéthite est en vert foncé.

La figure IV.6 montre les signaux caractéristiques des sulfates adsorbés (seuls les modes  $\nu_1$  et  $\nu_3$  sont visibles dans cet intervalle [IV.20]) après séchage de l'interface solide/solution. Des massifs difformes et clairement asymétriques sont visibles et permettent d'affirmer que plusieurs espèces sont présentes à la surface de la goéthite après séchage de l'interface initiale (les pH indiqués sont ceux des interface solide/solution à l'état initial). Ces spectres sont différents de ceux observés dans des travaux antérieurs [IV.12,IV.13,IV.21,IV.22] montrant des sulfates adsorbés après séchage notamment au niveau de la largeur du massif. Toutefois, en l'absence de détails concernant la procédure de séchage (récipient, flux, couvercle, humidité relative du milieu, durée du séchage), il est difficile justifier ces différences sur la base de l'évaporation seule. Une différence majeure avec les protocoles de la littérature est l'élimination du liquide qui diminue grandement la quantité de sulfates présents à la surface après séchage mais peut également influencer sur le changement de spéciation. La différence majeure attendue entre les spectres présentés et ceux des autres travaux pourrait être la présence de signaux correspondant aux complexes de sphère externe, qui seraient alors responsables de l'élargissement de la bande et donc de sa morphologie globale. Ces complexes de sphère externe peuvent être de différentes natures : paires d'ion de surface [IV.23], paires d'ions de surface étendues [IV.24] (chapitre I, II.2). Comme expliqué en préambule de ce chapitre, il est attendu que des complexes de sphère externe soient présents à la surface de la goéthite à cause du séchage « forcé ». Lorsque le pH diminue, le massif semble acquérir une structure fine visible à partir de pH 5. Seul le spectre obtenu suite au séchage de l'interface à pH 4 semble avoir une morphologie atypique avec un épaulement particulièrement marqué à 1189  $\text{cm}^{-1}$  présent dans les autres spectres mais moins bien défini. Ce dernier a été étudié et ces différents épaulements ont été interprétés plus haut dans le texte (figure IV.3). Le spectre du dépôt standard de

goethite ne montre que de faibles signaux, négligeables devant les bandes de sulfates, ce qui confirme que les bandes interprétées dans ces pages proviennent bien des sulfates de la solution après séchage. Globalement, il semble que les spectres présentés dans la figure IV.6 présentent trois régions : la bande vers  $1264\text{ cm}^{-1}$  qui est caractéristique d'un phénomène extérieur à celui étudié dans ce système et présente des signaux plus larges de part et d'autre, le massif large entre  $1250$  et  $1050\text{ cm}^{-1}$  qui présente plusieurs épaulements, et la région située entre  $1050$  et  $970\text{ cm}^{-1}$  qui présente plusieurs bandes de plus faible intensité et éparses. Les deux derniers intervalles de nombre d'ondes ne sont pas sans rappeler la séparation claire existant entre les bandes  $\nu_3$  et  $\nu_1$  à l'interface solide/solution (chapitre III) et mentionnée dans l'interprétation faite dans la partie III.1.a). Ces régions, pourtant clairement séparées dans les spectres de l'interface solide/solution, forment un continuum après séchage ce qui peut être dû par exemple à la déformation de la bande en présence de signaux caractéristiques des complexes de sphère externe. Pour ce qui est du mode d'élongation symétrique des sulfates, il semble clairement déplacé puisqu'aucun signal n'est visible en-dessous de  $991\text{ cm}^{-1}$ . D'après les interprétations faites dans les pages précédentes, les observations faites ici semblent indiquer que les complexes MM restent négligeables après séchage pour toutes les valeurs de pH initial étudiées ici. Ce dernier point tend à confirmer l'hypothèse de la neutralisation de la charge de surface proposée plus haut.

Au niveau de l'analyse morphologique des spectres (fig. IV.6), les pics plus fins ne ressortent pas particulièrement et restent sous la forme d'épaulements plus ou moins marqués, ce qui montre que les complexes de sphère externe, responsables de la largeur des massifs, constituent toujours une partie importante du spectre. Or si l'aire du massif augmente, ce qui semble être traduit par un signal de plus en plus important, et que les complexes de sphère externe sont toujours aussi présents dans la morphologie de la bande, cela semble indiquer que la quantité de complexes de sphère externe augmente après séchage lorsque le pH de l'état initial diminue. Pour la même quantité initiale d'adsorbat, si les complexes de sphère externe augmentent, cela veut nécessairement dire que les complexes de sphère interne diminuent en parallèle. Il est impossible que cette diminution de complexes de sphère interne provienne de la désorption de complexes chimisorbés dans l'état initial puisque l'augmentation de la concentration au cours du séchage ne peut favoriser qu'une augmentation du recouvrement de surface. Il est possible d'imaginer, en revanche, que ce manque de chimisorption des sulfates présents en solution provienne d'une diminution de la capacité d'adsorption de la goethite, dont la spéciation change au cours du séchage. Par étude de l'interface solide/solution, nous avons vu que les complexes MM pouvaient se réarranger en complexes BB en se substituant à un OH voisin protoné. Au fur et à mesure que la solution sèche, la concentration de l'électrolyte support (et donc la force ionique) et celle de l'adsorbat augmentent. L'augmentation de la force ionique est connue pour empêcher la chimisorption des sulfates [IV.6, IV.25] et c'est notamment une des raisons pour lesquelles une grande quantité (et donc un signal IR important) de sulfates en sphère externe est attendue. Toutefois, l'accumulation de sel au cours de l'évaporation peut ne pas être instantanée, le transport étant *a priori* limitant dans ce système (chapitre II, 1.). Alors les complexes de sphère externe, ainsi qu'une partie des ions de la solution, vont pouvoir atteindre la surface de la goethite et ainsi s'adsorber, et peut-être se réarranger par la suite. D'un autre côté, l'autre partie des ions sulfate en solution, trop éloignée de la surface pour échapper aux conséquences de l'augmentation de la force ionique, va être exclue de la surface.

En développant ce raisonnement, l'importance de l'adsorption des sulfates au cours des premiers stades du séchage va dépendre de la distribution des sulfates par rapport à la surface. D'après le modèle de Gouy-Chapman [IV.23], la charge de surface régule la répartition des anions et des cations par rapport à la surface. Plus le pH est inférieur au PCN, plus la charge de surface est positive et plus la concentration des ions sulfate au voisinage de la surface devient importante. Par conséquent, plus le pH est bas à l'état initial (et selon son évolution au cours du séchage), plus il y a de chances que de nombreux complexes de sphère interne se forment à la surface de la goethite et plus la densité de sites libres diminue. Ainsi, au cours de la fenêtre d'adsorption (entre le début du séchage et l'augmentation de la force ionique inhibant la chimisorption) il est possible qu'il y ait moins d'adsorption car plus de sites seront occupés et donc les ions sulfate resteront sous forme de complexes de sphère externe. Cela semble justifier que plus le pH initial est bas, plus il y a de complexes de sphère externe à l'état stationnaire. Ce phénomène est indépendant des réarrangements possibles des sulfates une fois chimisorbés.

En terme de signaux caractéristiques des espèces de surface présentes, la bande à environ  $1022\text{ cm}^{-1}$ , qui témoigne de la présence de complexes Bidentate Binucléaire comme expliqué précédemment

(III.1.a)), est présente dans chacun des spectres. Il semble qu'elle ressorte de plus en plus du massif avec la diminution du pH initial, ce qui suggère une exaltation du réarrangement MM→BB et de manière générale une adsorption de complexes BB. Chaque massif présente une aile importante autour de 1264 cm<sup>-1</sup> qui témoigne de la présence d'espèces de sulfate chimisorbées à la surface de la goethite. Une bande fine à 991 cm<sup>-1</sup> semble apparaître aux pH 5 et 4 accompagnée par des bandes fines au milieu du massif à environ 1135 et 1125 cm<sup>-1</sup>. Ces trois signaux sont petits et peuvent témoigner de l'existence de phase Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> déshydratée au niveau de l'interface « sèche » ou d'une faible quantité de sulfates MM. Leur faible intensité apparente peut indiquer que la précipitation de l'adsorbat reste un phénomène négligeable dans ce système et qu'il évolue avec la diminution du pH initial.

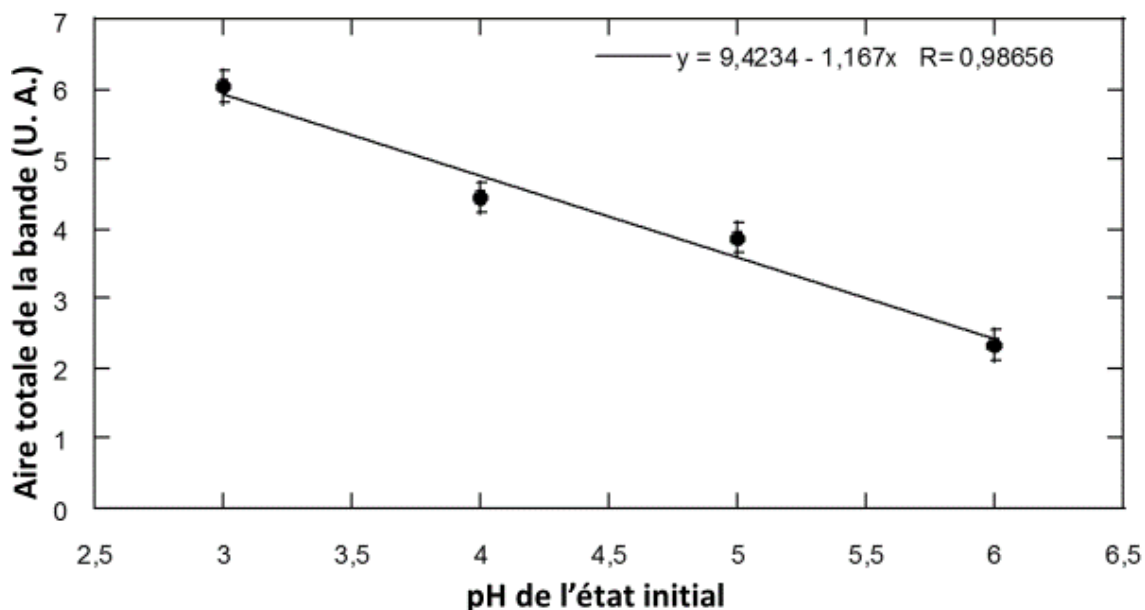


Fig IV.7 : Evolution de l'aire des bandes de sulfate adsorbé à l'interface solide/solution (ordonnées de droite) et après séchage *in situ* de l'interface (ordonnées de gauche) en fonction du pH. Les deux axes des ordonnées n'ont pas les mêmes ordres de grandeur (voir texte)

Un fait surprenant mis en lumière par les figures IV.6 et IV.7 est l'augmentation du signal en parallèle de la diminution du pH initial (avant séchage) alors que la quantité totale de sulfate dans le système est constante. Cette observation est appuyée par la mesure de l'aire de la bande des sulfates obtenus pour des séchages à différents pH de départ, comme montré à la figure IV.7. Une diminution monotone de l'aire spectrale est observée avec l'augmentation du pH de la solution (état initial). Or, le seul paramètre expérimental modifié au cours des différentes expériences dont les résultats sont présentés ici est le pH à l'instant 0 du séchage. Les concentrations initiales, en sulfate notamment, restent égales à 1 mmol/L ce qui devrait entraîner une quantité de sulfate en surface constante en « fin » de séchage. Or, le signal IR reçu est régi par la loi de Beer-Lambert qui explique qu'un milieu absorbe d'autant plus qu'il est dense (concentration), mais aussi qu'il est actif (coefficient d'absorption molaire, chapitre I,IV.3.). A quantités égales adsorbées, le fait que le signal augmente établit donc que c'est le pouvoir absorbant des espèces en surface qui augmente, ce qui peut être dû à une augmentation des coefficients d'extinction des espèces présentes, ou plus simplement à une modification de la spéciation en surface.

En effet, si un système comprend par exemple 2 composés de coefficients d'absorption molaire différents, d'après la loi de Beer-Lambert :

$$A_T = d C_T (\epsilon_A x_A + \epsilon_B x_B) \quad (IV.1)$$

avec  $d$  l'épaisseur sondée,  $C_T$  la concentration totale de sulfate dans l'échantillon d'épaisseur  $d$ ,  $\epsilon_i$  le coefficient d'absorption molaire de l'espèce  $i$  et  $x_i$  la fraction molaire de l'espèce  $i$  dans

l'échantillon. Si  $d$ ,  $C_T$ ,  $\varepsilon_A$  et  $\varepsilon_B$  sont constants, l'absorbance totale (ou par intégration, l'aire spectrale totale) ne dépend que des fractions molaires des composés A et B et donc de la spéciation.

Après généralisation à  $n$  constituants,  $A_T$  devient :

$$A_T = d C_T \sum_{i=1}^n x_i \varepsilon_i = d C_T < \varepsilon >_{\text{speciation}} \quad (\text{IV.2})$$

avec  $< \varepsilon >_{\text{speciation}}$  un coefficient d'absorption molaire moyen dépendant de la spéciation des espèces présentes dans le système.

L'intégrale de l'absorbance sur un intervalle de nombre d'onde donné produit une formule similaire, dans laquelle les coefficients d'absorption molaire  $\varepsilon_i$  sont remplacés par leurs intégrales respectives sur l'intervalle de nombre d'onde donné et l'ensemble est nommé terme de spéciation dans la suite du texte. Sachant que l'indice de réfraction du système est *a priori* similaire pour chaque interface solide/solution, et que la concentration totale de sulfates dans la solution et donc dans le système à sec est la même pour les quatre expériences, toute modification de l'aire totale du spectre pour l'une des expériences correspond à une modification de la spéciation de surface.

A la lumière de ces observations, il est d'ores et déjà possible de dire que la spéciation des sulfates au cours du séchage varie en fonction du pH de la solution à l'état initial du séchage. L'allure quasi-monotone de l'aire en fonction du pH suggère que l'évolution du système provient d'un mécanisme similaire qui a lieu au cours du séchage. Pour aller plus loin quant aux modifications attendues, il faut tout d'abord exprimer le terme de spéciation en fonction des principales espèces attendues à la surface de la goethite après séchage : MM, HMM, BB, Sphère Externe (SE) (chapitre I,V.2. et chapitre IV, I.). Cela donne :

$$< \varepsilon >_{\text{speciation}} = x_{MM} \int \varepsilon_{MM} dv + x_{HMM} \int \varepsilon_{HMM} dv + x_{BB} \int \varepsilon_{BB} dv + x_{SE} \int \varepsilon_{SE} dv \quad (\text{IV.3})$$

Comme il est bien connu dans le cas de la coordination d'ions inorganiques, la chimisorption entraîne une levée de dégénérescence des modes d'élongation asymétrique. Cela implique *a priori* que ces modes n'absorbent plus la lumière IR avec la même intensité et une conséquence directe est qu'ils obtiennent des coefficients d'absorption molaires spécifiques. Cette levée de dégénérescence n'est pas détaillée dans l'équation (3) pour alléger les notations : les coefficients d'absorption molaires différents à cause de la levée de dégénérescence sont tout de même associés à une seule espèce de surface, ce qui permet de regrouper l'ensemble des modes de vibration en factorisant par la concentration de chaque espèce. Cela justifie l'emploi d'un seul terme plutôt que d'une somme de termes dans l'équation (3). Bien que mentionnés plus haut, les ions pyrosulfate sont négligés dans cette formule car il est admis qu'ils ne sont pas formés en quantité suffisante. De la même manière, lors de l'étude fine de la spéciation des sulfates après séchage, il a été mis en évidence que les complexes monodentates (MM) étaient négligeables après séchage, majoritairement transformés en HMM. Il est alors possible de négliger le premier terme de l'équation (3).

$$< \varepsilon >_{\text{speciation}} = x_{HM} \int \varepsilon_{HM} dv + x_{BB} \int \varepsilon_{BB} dv + x_{SE} \int \varepsilon_{SE} dv \quad (\text{IV.4})$$

En gardant à l'esprit que la somme des fractions molaires des espèces de surfaces donne 1, il est possible d'exprimer le terme de spéciation seulement en fonction des espèces chimisorbées :

$$< \varepsilon >_{\text{speciation}} = x_{HM} (\int \varepsilon_{HM} dv - \int \varepsilon_{SE} dv) + x_{BB} (\int \varepsilon_{BB} dv - \int \varepsilon_{SE} dv) + \int \varepsilon_{SE} dv \quad (\text{IV.5})$$

En supposant que les coefficients d'extinction intégrés varient peu entre les différents séchages, alors le terme de spéciation est une fonction linéaire des fractions molaires des espèces chimisorbées majoritaires à la surface de la goethite. Pour déterminer le signe des différences de coefficients d'absorption molaires intégrés, il faut considérer les spectres des espèces chimisorbées et physisorbées (sphère externe). Le complexe de sphère externe présente un spectre constitué d'une bande large correspondant au mode d'élongation asymétrique des liaisons S-O. Le mode d'élongation symétrique est inactif dans l'IR car la molécule de sulfate ne présente pas de moment dipolaire permanent. Après

adsorption, le mode d'élongation symétrique devient actif dans l'IR et la molécule de sulfate acquiert un moment dipolaire permanent (chapitre I, V.1.). Puisque le coefficient d'extinction molaire d'une espèce est lié à son moment dipolaire de transition, lui-même associé à l'existence ou non d'un moment dipolaire permanent, il n'est pas incohérent de considérer que les coefficients d'absorption molaires intégrés des espèces chimisorbées soient supérieurs à celui des complexes de sphère externe soit :

$$(\int \epsilon_{HM} dv - \int \epsilon_{SE} dv) > 0 \quad (IV.6)$$

$$(\int \epsilon_{BB} dv - \int \epsilon_{SE} dv) > 0 \quad (IV.7)$$

et donc le terme de spéciation comme il est défini plus haut est une fonction linéaire croissante des fractions molaires des espèces principales chimisorbées à la surface de la goethite après séchage. Maintenant il faut comprendre comment les différentes espèces de surface MM, HMM et BB évoluent pour expliquer la tendance observée à la figure IV.7. Pour que l'aire totale de la bande des sulfates adsorbés augmente après séchage lorsque le pH diminue, il faut qu'au moins l'une des espèces chimisorbées à la surface augmente au cours du séchage. Or, d'après l'analyse morphologique de la figure IV.6, la quantité de complexes de sphère externe augmente lorsque le pH initial diminue ce qui ne peut être expliqué que par un déficit de chimisorption au cours du séchage. Puisqu'il a été démontré précédemment que les sulfates MM peuvent se transformer en HMM au cours du séchage, un déficit d'adsorption va se ressentir sur l'une de ces espèces  $x_{HM}$  ou  $x_{BB}$  dont la fraction molaire devrait diminuer avec le pH. En postulant que les complexes Bidentates Binucléaires (BB) se forment majoritairement par réarrangement des complexes Monodentates Mononucléaires (MM) comme vu dans le chapitre précédent, il est possible de proposer que c'est  $x_{HM}$  qui diminue majoritairement au cours du séchage, lorsque le pH initial diminue. Cette diminution seule ne peut qu'entraîner une diminution de l'aire totale de la bande lorsque le pH initial diminue. Or, les résultats expérimentaux montrent une tendance contraire. Cela implique que la proportion d'espèces BB doit augmenter après séchage lorsque le pH initial diminue, par réarrangement des espèces MM déjà présentes. Ce raisonnement ne concerne que la partie du spectre relative à la quantité de matière. Les coefficients d'absorption doivent également être favorables à la variation constatée. Cela implique que :

$$(\int \epsilon_{HM} dv - \int \epsilon_{SE} dv) \leq (\int \epsilon_{BB} dv - \int \epsilon_{SE} dv)$$

Soit

$$\int \epsilon_{HM} dv \leq \int \epsilon_{BB} dv$$

Cette inégalité est vérifiée si le moment dipolaire permanent des complexes HMM est inférieur à celui des complexes BB. Or il faut pour cela que les modes de vibration des complexes HMM et BB concernent les mêmes parties de la molécule. Cette interprétation permet d'appuyer la possibilité qu'ont les complexes HMM de se réarranger en se déprotonant pour former des complexes BB et une molécule d'eau à partir d'un groupement OH voisin. Ce mécanisme a déjà été proposé dans la littérature concernant la déshydratation d'acide formique adsorbée sur des argiles [IV.26] mais n'a jamais été proposé pour d'autres systèmes d'après la littérature consultée. Cette interprétation permet d'expliquer la tendance observée à la figure IV.7 et d'intégrer le réarrangement des complexes de sphère interne dans le phénomène de séchage. Ce raisonnement quantitatif sur la base des coefficients d'extinction et de la distribution des espèces en présence n'a pas été vu dans la littérature consultée.

#### **b) La région 960 à 660 cm<sup>-1</sup> : les bandes de déformation de la goethite.**

Dans le but de mieux comprendre la spéciation des sulfates à la surface de la goethite après séchage, l'analyse du séchage d'un dépôt standard juste après hydratation avec la solution d'électrolyte support (solution sans adsorbat) permet d'avoir une idée des structures présentes à la surface lors du séchage. Les régions 3700 à 2500 cm<sup>-1</sup> et 950 à 750 cm<sup>-1</sup> sont en accord avec celles où les bandes caractéristiques des OH de la goethite apparaissent (déformation et élongation respectivement). Dans

un premier temps, il est intéressant de regarder les signaux de déformation des OH et leur évolution au cours du séchage en l'absence de sulfates.

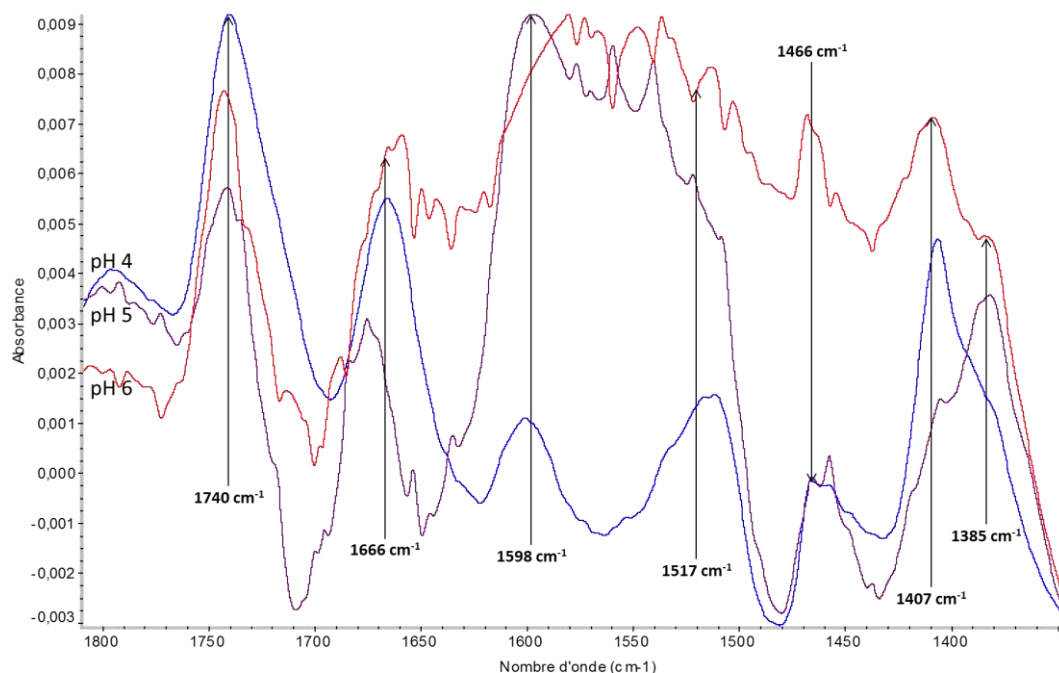


Fig IV.8 : Superposition de la région 1800 à 1350  $\text{cm}^{-1}$  des spectres différentiels des dépôts standards (3  $\mu\text{g}$ ) de goethite après séchage en présence de sulfates pour différents pH (6 (rouge), 5 (violet), 4 (bleu marine)). Les signaux principaux sont indiqués par des flèches verticales et les spectres sont normalisés.

Comme détaillé dans le chapitre II (II.4.b)), le séchage permet la protonation de la surface de la goethite. En observant le spectre du dépôt standard de goethite, plusieurs signaux sont observés entre 1800 et 1350  $\text{cm}^{-1}$  qui ne semblent pas être beaucoup influencés par le séchage (figure IV.8). Ces signaux proviennent de groupements de surface de la goethite, notamment d'eau coordonnée [IV.16, IV.17] et une explication simple pour l'absence d'influence de l'étape de séchage réalisée est que ces espèces reviennent à leur état initial. En effet, la comparaison des signaux avec la littérature [IV.16] montre l'accord avec les résultats de la figure IV.8 pour les bandes à 1789 et 1658  $\text{cm}^{-1}$ , mais pas pour celles à 1555 et 1345  $\text{cm}^{-1}$  qui sont interprétées comme des molécules d'eau physisorbées dans la littérature [IV.16] mais peuvent tout aussi bien correspondre à des carbonates de surface, puisque les nombres d'ondes concordent et qu'aucune précaution empêchant leur apparition dans l'étude ne semble avoir été prise. Pour pallier à cette difficulté de la présente étude, du diazote gazeux est mis à buller pendant la durée de l'étape d'hydratation. Enfin, le séchage est réalisé avec du diazote gazeux, ce qui justifie a priori l'absence de ces signaux dans le spectre final. Sur la figure IV.8, seuls les pHs 4 à 6 sont exposés car une structure différente et majoritaire est présente à pH 3. Elle est associée aux signaux d'élongation des OH de la goethite, visibles à la figure IV.10 a) et commentés plus loin.

Ces signaux fournissent également des éléments de réflexion concernant l'évolution de la population de OH en surface au cours du séchage. L'apparition de nouveaux signaux peut être attribuée à des groupements OH formés par protonation de la surface.

La région de déformation des OH montre plusieurs signaux produits après séchage de la solution acide : environ 896  $\text{cm}^{-1}$ , 827  $\text{cm}^{-1}$  et 797  $\text{cm}^{-1}$ . La localisation de ces signaux semble mettre en évidence différents hydroxyles de surface issus de la protonation de la goethite au cours du séchage. Ces groupements constituent autant de groupes partants potentiels qui peuvent être substitués par des molécules de sulfates présentes en solution. Des travaux précédents [IV.17] ont assigné ces signaux à des déformations dans le plan (environ 895  $\text{cm}^{-1}$ ) et en dehors du plan (environ 795  $\text{cm}^{-1}$ ) des OH des faces (001) de la goethite. Or, les faces (001) de ce matériau présentent différents types d'hydroxyles et les groupements hydroxyles de façon générale peuvent présenter ce genre de mode de vibration. Il est donc possible que ces bandes soient associées à des OH d'autres faces que (001). Il est toutefois peu

probable que les bandes révélées dans cette expérience ne correspondent qu'à une seule espèce de surface et cette observation justifierait de se pencher davantage sur cette région pour affiner l'attribution. A ce stade, ces signaux permettent de justifier l'augmentation du recouvrement de surface au cours du séchage par formation (et peut-être même protonation) de OH de surface qui peuvent être substitués par la suite par des sulfates.

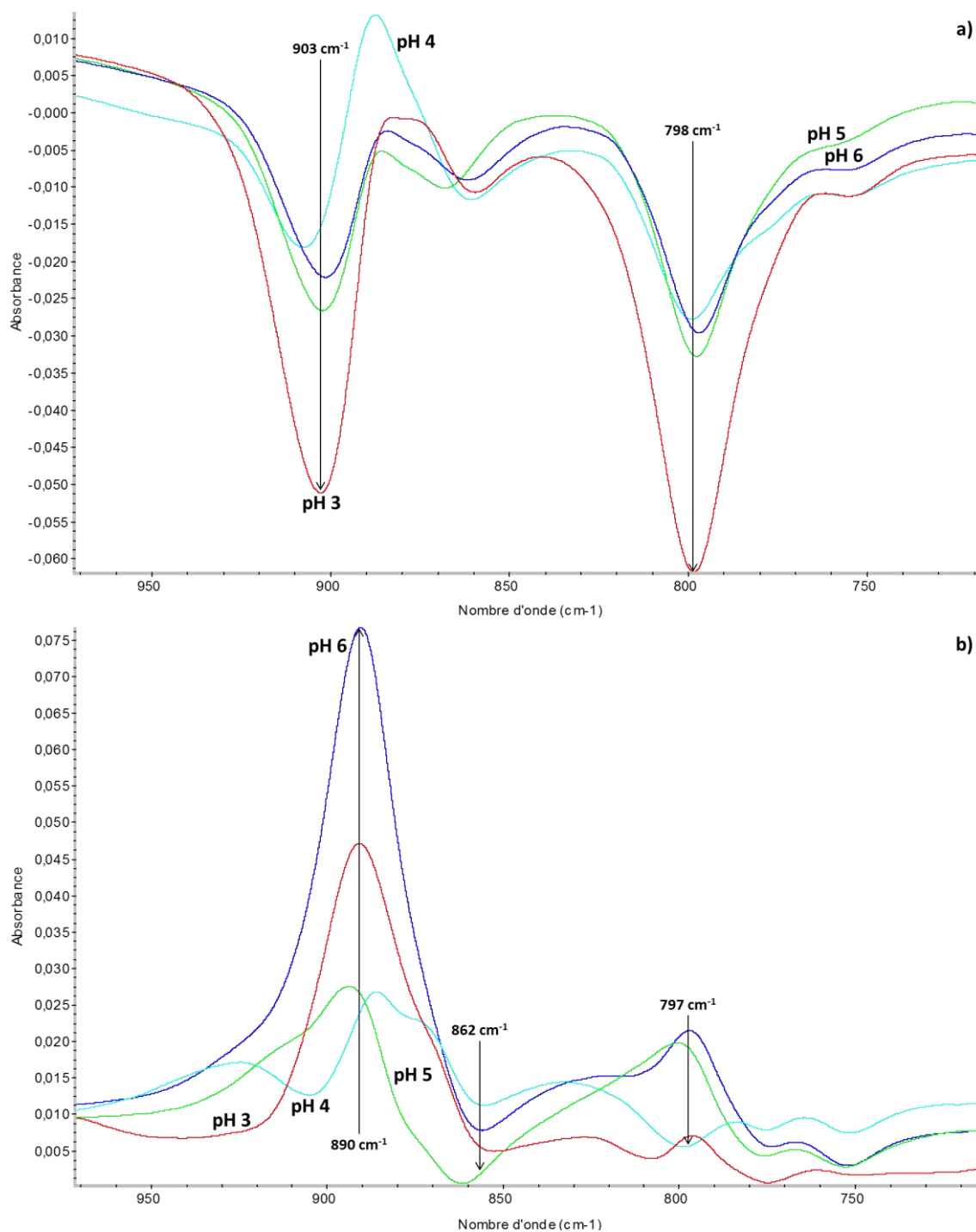


Fig IV.9: Superposition de la région 970 à 720  $\text{cm}^{-1}$  des spectres différentiels des dépôts standards ( $3\mu\text{g}$ ) de goéthite après séchage en présence a) et en l'absence b) de sulfates pour différents pH (6 (bleu marine), 5 (vert), 4 (bleu ciel), 3 (rouge)). Les signaux principaux sont indiqués par des flèches verticales.



En effet, en comparant les figures IV.9 a) et b), il est remarquable que la bande la plus haute en l'absence de sulfates (environ  $890\text{ cm}^{-1}$ ) soit remplacée par la bande la plus basse (négative) en présence de sulfates (environ  $903\text{ cm}^{-1}$ ). De manière similaire, mais moins intense, une bande positive à environ  $798\text{ cm}^{-1}$  en l'absence de sulfates devient négative à environ  $797\text{ cm}^{-1}$  lorsque les sulfates sont présents en solution au cours du séchage. À part ces bandes superposées, les expériences de séchage en l'absence d'adsorbat montrent des bandes négatives et positives désordonnées. Ces bandes sont remplacées par trois bandes négatives, reproductibles pour chaque valeur de pH, dans le cas où des sulfates sont ajoutés dans la solution. Sans exclure leur existence, il est clair que ces changements minimes sont écrasés par une consommation importante de OH de surface.

### 3. La région $3650\text{ à }2800\text{ cm}^{-1}$ : les modes d'élongation des différents hydroxyles présents.

Après avoir établi que les sulfates se réarrangent et s'adsorbent à la surface de la goéthite au cours du séchage (III.1), et que ce changement de spéciation varie avec le pH initial (III.2), il est intéressant de voir si les élongations des OH de la goéthite confirment ce qui a été dit jusqu'à présent. De plus, si des complexes HMM ont été formés au cours du séchage, les liaisons OH de ces groupements devraient être visibles dans cette région. L'étude de cette région va également permettre de mettre en évidence l'apparition d'un autre composé à la surface après séchage à pH 3.

Comme il a été constaté dans la figure IV.9, les hydroxyles de surface sont perturbés au cours du séchage. Cela nous est confirmé dans la figure IV.10, qui montre les régions d'élongation des OH dans les spectres différentiels correspondant aux interfaces solide/solution étudiées dans ce travail après séchage. Tous les signaux sont positifs, ce qui veut dire que le séchage a entraîné pour l'ensemble des valeurs de pH une augmentation de l'absorbance des OH. La comparaison des intensités avec celle de la goéthite montre que l'augmentation de l'absorbance à l'issue du séchage est plus faible (maximum 40% de l'aire totale du dépôt standard entre  $3650\text{ et }2800\text{ cm}^{-1}$ ) mais non négligeable. Il est important de rappeler à ce stade que tous les OH sont sondés dans cette région : puisque le séchage est réalisé sans apport extérieur de chaleur, l'eau plus fortement liée (qu'elle soit chimisorbée [IV.16] ou *ice-like* [IV.27]) à la surface est également identifiée dans cette zone. Tous les signaux identifiés ici ne proviennent pas nécessairement de groupements OH de surface appartenant à la goéthite. Les sulfates protonés (HMM) peuvent également être mentionnés car ils présentent au moins une liaison OH qui absorberait dans cette région. Enfin, l'électrolyte support (NaCl) précipite au cours du séchage et puisque le produit formé est cinétique plutôt que thermodynamique, des molécules d'eau peuvent être piégées à l'intérieur du solide, ce qui peut également entraîner l'apparition de bandes OH spécifiques (chapitre II, II.3.a)). La littérature ne semble toutefois pas corroborer cette hypothèse dans le cas de solides bien cristallisés [IV.28].

En a) il est possible de se rendre compte d'un changement important au cours du séchage à pH 3 : l'apparition de deux bandes intenses à  $3507\text{ et }3455\text{ cm}^{-1}$ . Ces bandes peuvent également être associées au doublet observé vers  $1620\text{ cm}^{-1}$ , qui est également une structure observée uniquement à pH 3 en présence de sulfates et présentant une certaine reproductibilité (figure IV.10). La figure IV.11 montre également l'existence de bandes fines n'apparaissant qu'après séchage de l'interface solide/solution à pH 3 en présence de sulfates. Ces signaux proviennent d'une transformation prenant place au cours du séchage à partir d'un pH initial bas. Les OH correspondant sont *a priori* isolés, c'est-à-dire qu'ils ne sont quasiment pas impliqués dans des liaisons hydrogène, et cela entraîne un déplacement important des bandes d'élongation des liaisons OH. Les signaux sont très intenses et relativement fins pour provenir de groupements dans un environnement désordonné. Il pourrait s'agir de groupements hydroxyles piégés dans un précipité. Puisque la présence des sulfates est essentielle à l'apparition de ces signaux il est probable que le précipité en question contienne des ions sulfates. Parmi les candidats se trouvent la natrojarosite ( $\text{Na}[\text{Fe}_3^{3+}(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2]$ ) et la sidéronatrite ( $\text{Na}_2[\text{Fe}^{3+}(\text{OH})(\text{SO}_4)_2](\text{H}_2\text{O})_3$ ) qui présentent des spectres de réflectance diffuse similaires au niveau de la région d'élongation des OH [IV.29] ainsi que ceux présentés dans la figure IV.11 [IV.29]. Du point de vue des éléments présents dans la formule brute, et sur la base des conditions de séchage (pH < 3, NaCl en solution) il est peu probable qu'il existe suffisamment d'ions  $\text{HO}^-$  en solution pour que la natrojarosite se forme (le pH initial étant compris entre 6 et 4). À l'inverse, tous les éléments se trouvent dans la phase aqueuse au cours du séchage et peuvent alors précipiter sous la forme de sidéronatrite. En

dehors des bandes très intenses à  $3507\text{ cm}^{-1}$  et  $3455\text{ cm}^{-1}$ , une bande fine à environ  $3219\text{ cm}^{-1}$ , associée à l'absence de similarité avec les autres spectres de la région d'élongation des hydroxyles de la goethite, permet de proposer que la formation d'une phase sidéronatrite n'est pas la seule transformation subie par la goethite. La bande large sans épaulement marqué présente dans la région étudiée à la figure IV.10, ressemble au résultat du séchage d'une solution acide de chlorure de fer(III) dans la littérature [IV.19].

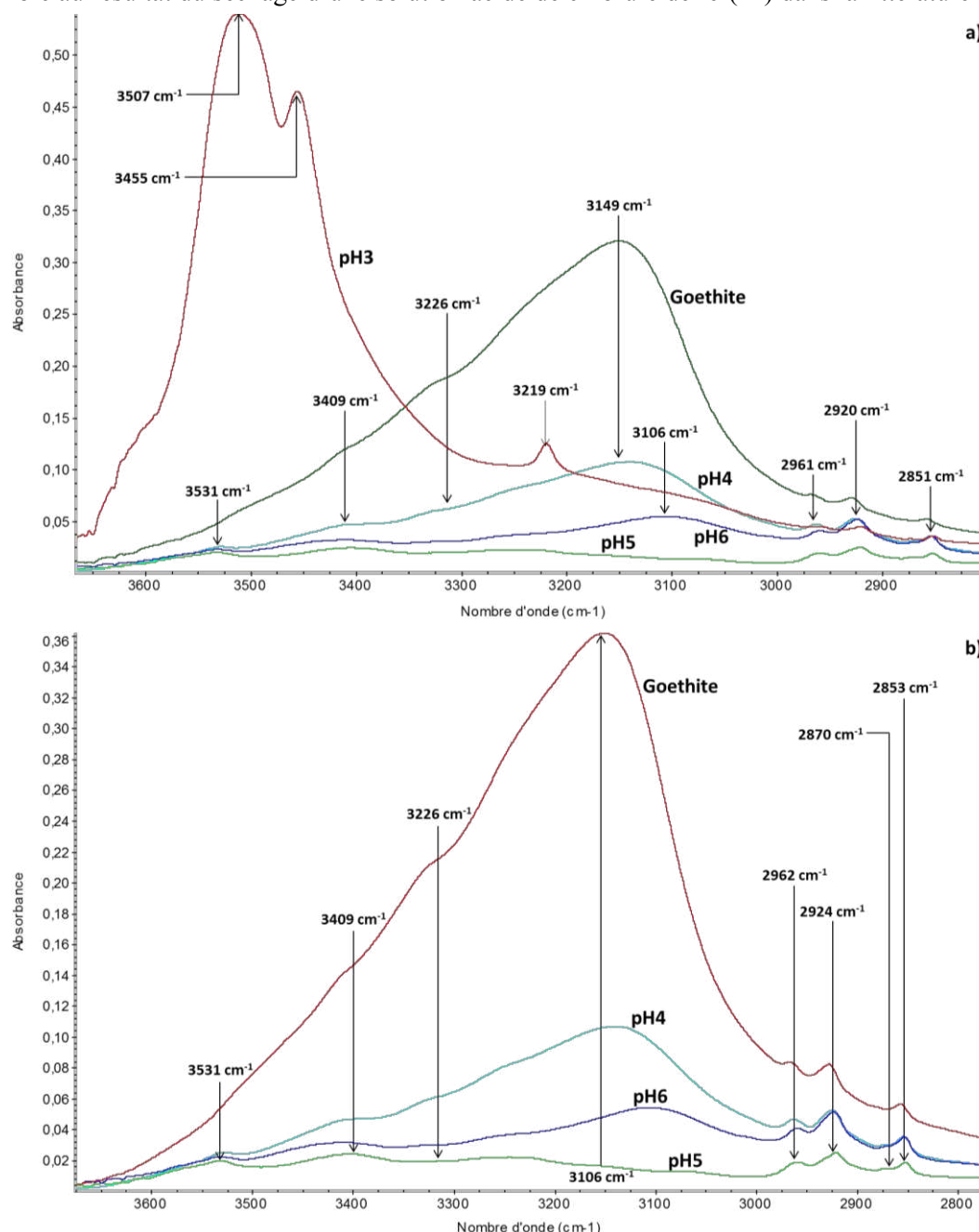


Fig IV.10: a) Région 3650 à  $2800\text{ cm}^{-1}$  des spectres d'un dépôt standard ( $3\mu\text{g}$ ) de goethite et des spectres différentiels entre les dépôts obtenus après adsorption de sulfates puis séchage *in situ* et les dépôts initiaux de goethite correspondants. Les quatre pH étudiés en interface solide-solution sont représentés : pH 6(bleu marine), pH 5(vert clair), pH 4(bleu ciel), pH 3(rouge). Le dépôt standard de goethite est en vert foncé. b) Même superposition de spectres que pour a) sans le spectre différentiel pour pH 3. Le dépôt standard de goethite est en rouge.

Le résultat du séchage d'une telle expérience de séchage est un précipité amorphe d'hydroxyde de fer, et l'apparition de signaux similaires dans le spectre après séchage de la solution de sulfate à pH 3 suggère que le substrat a subi une dissolution suivie d'une reprécipitation. Cette transformation n'est visible que grâce à la présence des sulfates et par conséquent, l'implication de ces ions dans la dissolution/reprécipitation est mise en évidence. L'apparition d'une nouvelle espèce à la surface de la

goethite à l'issue du séchage de l'interface solide/solution à pH 3 fausse le raisonnement proposé dans les pages précédentes concernant l'utilisation du terme de spéciation pour mettre en évidence le réarrangement des sulfates adsorbés à la surface de la goethite. En effet, à pH 3 ; l'augmentation de l'aire de la bande spectrale des sulfates provient vraisemblablement de l'apparition de la phase sidéronatrite et non du réarrangement des sulfates vers des espèces de coordinance supérieure à la surface.

L'observation de ce changement majeur dans la morphologie du spectre des hydroxyles de la goethite met en évidence un changement de spéciation des sulfates qui est difficilement identifiable dans l'étude du spectre (figure IV.6). Pour cette raison, un ajustement de gaussiennes a été réalisé sur ce spectre différentiel dans la région 1325 à 980  $\text{cm}^{-1}$  dans le but d'identifier des différences de spéciation pouvant être reliées aux structures identifiées dans la figure IV.10. Le résultat est visible en figure IV.12, dans laquelle les signaux associés aux complexes de sphère externe ont été enlevés pour pouvoir rendre compte de la chimisorption seule. Cette figure met clairement en évidence une modification de la spéciation de surface. La bande la plus intense reste celle à environ 1090  $\text{cm}^{-1}$ . Toutefois, alors qu'elle est plutôt isolée dans la figure IV.3, elle se retrouve ici entourée de bandes intenses à 1140, 1118 et 1045  $\text{cm}^{-1}$ . La proximité de ces bandes entre elles fait moins penser à une chimisorption des sulfates à la surface de la goethite qu'à l'apparition d'un nouveau matériau contenant des sulfates. D'autres signaux moins intenses existent à des nombres d'ondes plus élevés et similaires à ceux observés dans la figure IV.3. Ces bandes suggèrent l'existence des espèces déjà proposées auparavant mais minoritaires par rapport à la nouvelle phase formée. Les bandes obtenues associées à la morphologie de la région d'élongation des OH ne contredisent pas l'hypothèse de formation de la sidéronatrite [IV.29, IV.30] par séchage de la solution de sulfates à pH 3. La formation d'une telle espèce pourrait se produire par dissolution/reprécipitation du substrat. Lorsque la concentration d'ions ferriques est suffisante, la sidéronatrite se forme à la place d'éventuels précipités de sulfate de sodium. La disparition des bandes à 1160 et 1030  $\text{cm}^{-1}$  semble indiquer qu'ils appartiennent à la même espèce, ce qui est en accord avec l'attribution de cette espèce avec des espèces HMM.

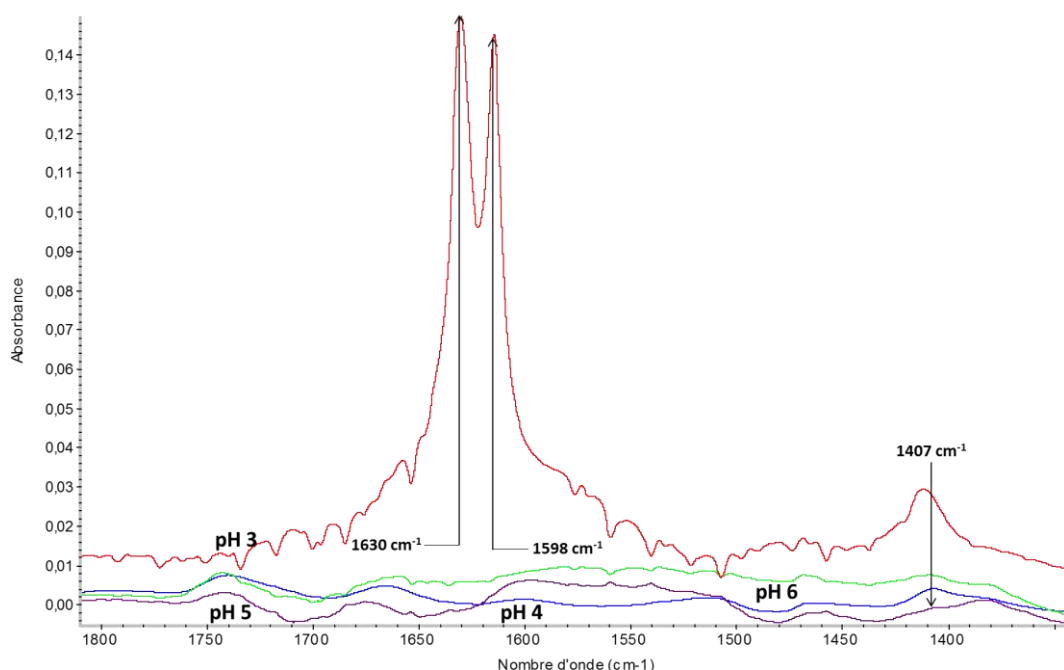


Fig IV.11: Superposition de la région 970 à 720  $\text{cm}^{-1}$  des spectres différentiels des dépôts standards (3  $\mu\text{g}$ ) de goethite après séchage en présence de sulfates pour différents pH (6 (vert clair), 5 (violet), 4 (bleu marine), 3 (rouge)). Les signaux principaux sont indiqués par des flèches verticales et les spectres sont normalisés.

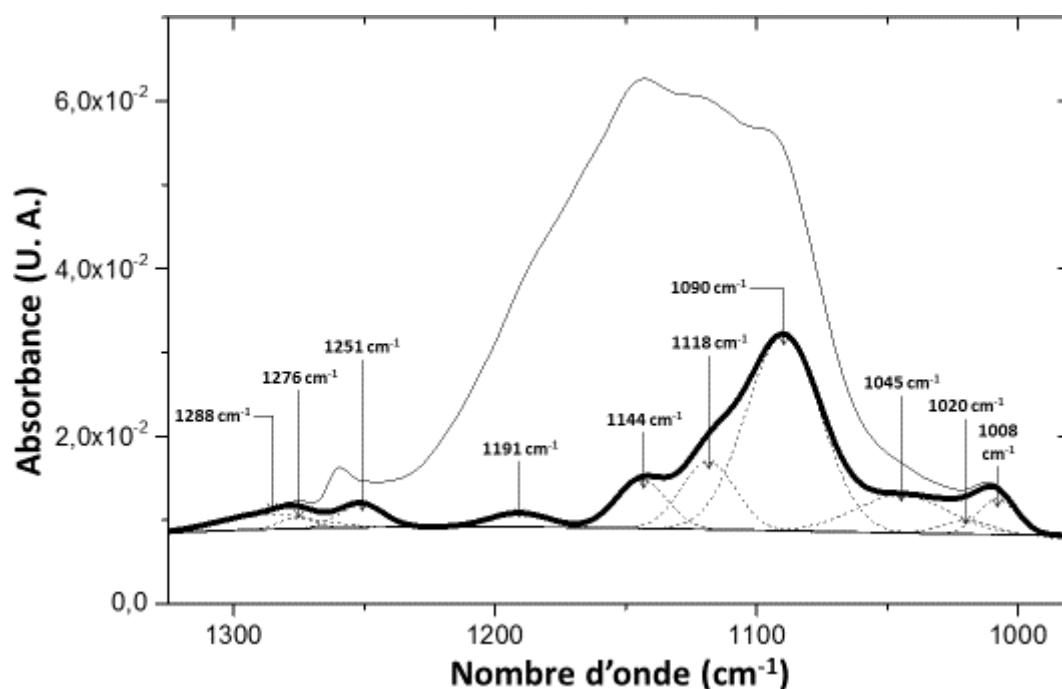


Fig IV.12: Résultats de la procédure d'ajustement de gaussiennes sur le spectre différentiel des sulfates à l'interface solide/gaz (séchage à pH initial 3) avec la goethite dans la région 1325 à 980  $\text{cm}^{-1}$ . Les signaux larges associés aux complexes de sphère externe ont été soustraits ainsi que la bande à environ 1264  $\text{cm}^{-1}$ , qui n'est pas pertinente pour l'analyse. Les nombres d'ondes ont été mis en évidence par des flèches.

Les modifications majeures apportées par le séchage de l'interface solide/solution à pH 3 et l'apparition d'une nouvelle phase constituent autant de contre-indications pour l'utilisation de l'équation (IV.5) pour décrire l'évolution de l'aire de la bande totale après séchage. L'ajout de la nouvelle espèce dans le terme de spéciation serait une correction valable pour rendre l'équation utilisable à pH 3. L'espèce sidéronatrite serait alors négligeable pour les pH supérieurs à 3.

L'étude de la région 970 à 720  $\text{cm}^{-1}$  indique que les OH de la goethite disparaissent au cours du séchage, ce qui est en adéquation avec une augmentation de l'adsorption des sulfates de la solution à la surface du substrat. Or les figures IV.10 a) et b) mettent en évidence l'augmentation de signaux qui pourraient correspondre à des groupements hydroxyles de surface qui augmentent cette fois. Ce qui est interprété comme des OH de la goethite, sur la base de la morphologie du massif et de la correspondance des nombres d'ondes avec ceux du substrat, pourrait en réalité être associé à des molécules d'eau résiduelle dont les bandes sont déformées par des bandes (négatives) correspondant à la perte des hydroxyles de la goethite comme proposé précédemment (figure IV.8 a)). Ces molécules seraient alors des molécules d'eau *ice-like*, interagissant fortement avec la surface de la goethite [IV.16, IV.27, 11.9] et majoritaires à la surface du substrat. Les signaux de OH mis en évidence proviennent donc probablement de molécules d'eau résiduelle interagissant fortement avec la surface de la goethite car le maximum de la bande d'élongation de OH présentée dans la figure IV.10 b) se trouve en-dessous de 3200  $\text{cm}^{-1}$ , qui est le nombre d'onde typique pour de telles molécules d'eau. Cela peut notamment provenir de la solvation importante des complexes de sphère externe par des liaisons H très énergétiques. Ces molécules d'eau sont attendues car le séchage se fait sans apport extérieur de chaleur, comme expliqué en préambule de ce chapitre.

La mise en évidence de l'augmentation des OH de surface pour les séchages des interfaces aux pH 6 à 4 permet de justifier l'existence de complexes de sphère externe. A 1,5% d'humidité relative, l'épaisseur d'eau à la surface est très faible [IV.27] et par conséquent il semble peu probable que les complexes de sphère externe soient de la forme sans contact [IV.32]. En effet, en accord avec le préambule mentionné pour déterminer les candidats à la spéciation des sulfates, le séchage nécessite de neutraliser le plus de charges électriques possible. Par conséquent, il est probable que la grande majorité des complexes de sphère externe soit présente à la surface sous la forme de paires d'ions de contact [IV.33], comprenant des groupements OH dans leur sphère de solvation (et pas d'ions  $\text{HO}^-$  libres).

L'augmentation des OH à la surface de la goethite correspond à la formation d'autant de sites d'adsorption pour ces espèces. Il serait assez périlleux de tenter d'assigner les différents épaulements de la figure IV.10 à leurs OH respectifs vu la complexité du système étudié mais il peut être utile toutefois de remarquer que parmi les épaulements retrouvés dans le spectre, celui à environ  $3409\text{ cm}^{-1}$  n'est pas attribué dans la littérature. Or ce signal est assez proche du nombre d'onde correspondant à l'élongation des OH des ions bisulfates (HMM) dans différents systèmes [IV.14,IV.34].

#### 4. Le signal à environ $1264\text{ cm}^{-1}$ et ses implications

Au cours de l'étude des résultats présentés au-dessus, la bande à environ  $1264\text{ cm}^{-1}$  est souvent observée mais jamais interprétée puisqu'il est mentionné qu'elle provient d'un phénomène différent de celui étudié dans ce travail. Cela veut dire que cette bande ne provient pas de l'adsorption des sulfates mais plutôt de l'adsorption de composés présents dans la solution en même temps que les sulfates. Ce sont les polluants de l'eau MilliQ utilisée qui sont mentionnés dans la partie concernant les méthodes expérimentales dans ce manuscrit (Matériels et Méthodes Expérimentales, II. 6.).

Un polisseur d'eau est utilisé pour produire de l'eau de qualité MilliQ. Or l'évaporation d' $1\text{ }\mu\text{L}$  de cette eau sur le cristal ATR après avoir obtenu d'une ligne de base plane avant ajout donne le spectre visible dans la figure IV.13 a). L'eau utilisée présente des impuretés dès la sortie du polisseur. Le spectre de ces impuretés n'est que très peu impacté par le changement de contenant. Les signaux sont comparables en intensité à ceux obtenus après évaporation du même volume d'eau ultrapure (ALFA AESAR) pour HPLC. Ces observations mettent en évidence une certaine difficulté à s'affranchir de ces signaux parasites d'une part, ainsi que la grande sensibilité de l'appareil d'autre part. Dans la figure IV.13 b), le spectre de la goutte évaporée sur le cristal nu est superposée au spectre de la goethite ayant subi le même protocole que dans les autres expériences (figure IV.2) en l'absence de sulfates et à pH 3. Les spectres sont normalisés dans le but de comparer les bandes de l'eau évaporée car le signal est très faible dans ce cas. Il est possible d'observer que la bande fine à environ  $1264\text{ cm}^{-1}$  est présente mais le reste de la région ne présente pas la même morphologie surtout en terme d'intensités relatives des autres bandes et au niveau du nombre de bandes, qui est supérieur dans l'expérience sans sulfates. En effet, d'autres bandes sont présentes après séchage notamment à environ  $1100$  et  $1142\text{ cm}^{-1}$ . Ces signaux proviennent de traces (en-dessous de  $1,16\text{ ppm}$  dans la solution) de sulfates présents dans le chlorure de sodium utilisé qui finissent par s'adsorber à la surface au cours du séchage. Ils ne sont pas pris en compte dans les spectres de l'interface solide/solution mais sont tout de même capables de participer un peu au spectre final après séchage. Leur origine importe peu pour ce travail en comparaison de leur signal IR, qui justifie l'apparition d'artefacts dans les spectres des sulfates. Pour ce système, ils ne sont pas gênants et les signaux ne sont pas superposés à ceux des autres adsorbats dans les autres parties de ce travail. Après mise en évidence des principaux polluants du système, il est maintenant possible de comprendre le signal à environ  $1264\text{ cm}^{-1}$  visible sur une bonne partie des spectres après séchage (dans le cas des sulfates). Il est également possible de comprendre la grande difficulté à s'affranchir de ces signaux parasites. Dans la figure IV.13 b), il est remarquable que la présence de sulfates dans la solution produit un signal nettement supérieur à celui obtenu avec les traces de sulfates dans l'électrolyte support. Cet écart d'absorbance significatif a notamment été déterminant dans la décision de ne pas rincer l'interface avant séchage. La figure IV.13 b) montre le résultat du séchage des interfaces à pH 3 car ce sont ceux où les signaux perturbateurs sont les plus présents.

Bien qu'il existe des impuretés dans l'échantillon, et que ces dernières soient mises en évidence au cours du séchage, les artefacts formés au niveau des résultats sont bien pris en compte et sont en partie négligeables.

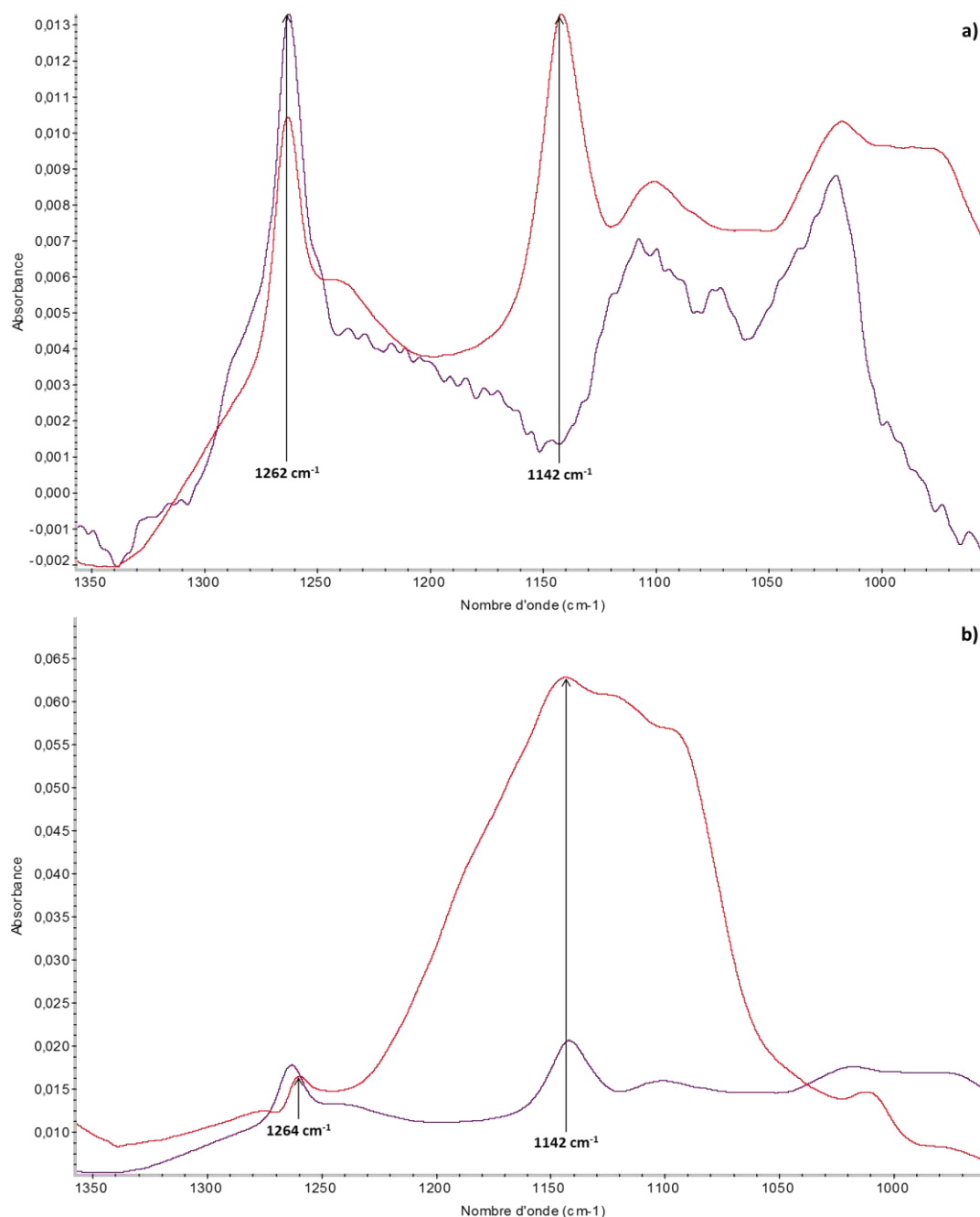


Fig IV.13 : Superposition de la région 1350 à 950  $\text{cm}^{-1}$  des spectres de résidus obtenus après séchage a) de l'interface goethite/solution aqueuse de sulfates à 0,001 mol/L et pH 3 (rouge) et de cette même interface en l'absence de sulfates (violet) et après séchage b) de l'interface goethite/solution aqueuse de chlorure de sodium à 0.01 mol/L et pH 3 (rouge) ainsi que de 5  $\mu\text{L}$  d'eau distillée (violet). Pour pouvoir comparer, les spectres de b) ont été normalisés.

#### IV. Conclusion

Dans ce chapitre, l'évolution de la spéciation des sulfates au cours du séchage de l'interface solide/solution a été étudiée par spectroscopie IR. Dans un premier temps, le spectre à pH 4 après séchage a été étudié. Deux points ont été mis en évidence : le premier est l'augmentation importante de l'intensité du spectre après séchage due à l'accumulation des sulfates en solution au niveau de la surface, majoritairement sous la forme de complexes de sphère externe. Un autre point important est le changement total de morphologie du massif révélant un changement important de spéciation des sulfates au cours du séchage. La preuve de l'existence des complexes de sphère externe a été faite par ajustement de courbes gaussiennes et ainsi l'accès au spectre des composés chimisorbés a été obtenu. Après

réflexion sur les différents types de complexes simples possibles à la surface de la goethite et sur la base des raisonnements développés au chapitre II, l'analyse des nombres d'ondes des bandes séparées au cours de l'ajustement de courbes a permis de proposer l'existence majoritaire de complexes Bidentates Binucléaires (BB) majoritaires, Monodentates Mononucléaires protonés (HMM) et des Monodentates Mononucléaires (MM). Une étude précise du résultat de séchage *in situ* avec une approche systématique n'a encore jamais été faite auparavant.

Une fois l'évolution de la spéciation après séchage détaillée pour un point de pH (4), l'évolution de cette spéciation à sec a été analysée en fonction du pH de la solution, fixé lors de l'étape d'adsorption. Il ressort de cette étude, à des pH compris entre 6 et 3, que les espèces identifiées semblent être retrouvées et leurs quantités évoluent avec les variations de pH. Les observations sont faites à partir de la région 1300 à 970  $\text{cm}^{-1}$  comprenant les signaux IR caractéristiques des sulfates adsorbés, mais semblent également être appuyées par la région 970 à 720  $\text{cm}^{-1}$  montrant les signaux de déformation des hydroxyles de surface de la goethite. La mesure de l'aire des spectres bruts (région 1300 à 970  $\text{cm}^{-1}$ ), associée à l'analyse de la morphologie des spectres a permis de mettre en évidence le réarrangement des ions sulfate à la surface de la goethite comme étant un mécanisme non-négligeable au cours du séchage. Ceci a été réalisé par étude du terme de spéciation dominant l'aire de la bande des sulfates séchés à même quantité de sulfates adsorbés.

L'étude de la région d'élongation des liaisons OH (3650 à 2800  $\text{cm}^{-1}$ ) a permis d'une part d'appuyer les conclusions selon lesquelles des espèces similaires de sulfates chimisorbés sont présentes à la surface de la goethite après séchage pour des pHs initiaux allant de 6 à 4, et de montrer que la spéciation des sulfates change énormément au cours du séchage de l'interface à pH 3 d'autre part, en entraînant la formation d'une nouvelle phase sidéronatrite par dissolution puis précipitation de complexes de fer(III) en présence de l'adsorbat. L'ajustement de courbes gaussiennes dans la zone 1300 à 970  $\text{cm}^{-1}$  pour le séchage à pH 3 a permis de confirmer ce changement radical de spéciation en n'observant que les bandes constituant la structure fine du spectre à pH 3. L'observation de cette région de nombre d'onde et la variation en sens inverse avec les signaux de déformation des hydroxyles de surface de la goethite ont prouvé l'existence d'eau résiduelle à la surface de la goethite. Ce phénomène est attendu puisque les procédures de séchage ont été réalisées sans apport extérieur de chaleur.

Cette étude montre non seulement que le changement de spéciation du système dans ces conditions ne dépend pas de la spéciation à l'interface solide/solution, mais aussi que le pH est une grandeur déterminante pour l'évolution du système au cours du séchage.

La méthode employée pour réaliser le séchage n'est pas sans rappeler l'imprégnation à humidité naissante, ou imprégnation à sec, qui est une méthode très utilisée pour la préparation de catalyseurs hétérogènes. La similitude ne se trouve pas dans le montage expérimental ou dans la manière d'additionner les réactifs, mais dans le fait qu'une quantité précise d'adsorbat soit ajoutée au substrat et que la spéciation ne soit pas maîtrisée au cours du séchage. L'étude du séchage selon cette méthode pourrait alors être adaptée pour l'étude des mécanismes à l'œuvre lors de l'imprégnation, et le séchage à température ambiante sous humidité contrôlée serait alors un moyen de séparer le rôle de la chaleur et celui du séchage dans la préparation de catalyseur.

## Bibliographie :

- [IV.1] Roncaroli, F. ; Blesa, M., A. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, 12, 9938-9944
- [IV.2] Ben Mabrouk, K.; Kauffmann, T., H. ; Aroui, H. ; Fontana, M., D. *J. Raman Spectrosc.* **2013**, 44, 1603-1608
- [IV.3] Chio, C., H.; Sharma, S., K.; Muenow, D., W. *J. Raman Spectrosc.* **2007**, 38, 87-99
- [IV.4] Paul, K., W.; Borda, M., J.; Kubicki, J., D.; Sparks, D., L. *Langmuir* **2005**, 21, 11071-11078
- [IV.5] Zhu, M.; Northrup, P.; Shi, C.; Billinge, S., J., L.; Sparks, D., L.; Waychunas, G., A. *Environ. Sci. Technol. Lett.* **2014**, 1, 97-101
- [IV.6] Wang, X.; Wang, Z.; Peak, D.; Tang, Y.; Feng, X.; Zhu, M. *ACS Earth Space Chem.* **2018**, 2, 387-398
- [IV.7] Hiemstra, T.; Van Riemsdijk, W., H. *J. Colloid. Interface Sci.* **2006**, 301, 1-18
- [IV.8] Ritzhaupt, G.; Devlin, J., P. *J. Chem. Phys.* **1975**, 62, 1982-1986
- [IV.9] Ritzhaupt, G.; Devlin, J., P. *J. Phys. Chem.* **1975**, 79, 21, 2265-2269
- [IV.10] Brown, R., G.; Ross, S., D. *Spectrochim. Acta A* **1972**, 28A, 1263-1374
- [IV.11] Dyekjaer, J., D.; Berg, R., W.; Johansen, H. *J. Phys. Chem. A* **2003**, 107, 5826-5830
- [IV.12] Hug, S., J. *J. Colloid. Interface Sci.* **1997**, 188, 415-422
- [IV.13] Persson, P.; Lövgren, L. *Geochim. Cosmochim. Acta* **1996**, 60, 2789-2799
- [IV.14] Nash, K., L.; Sully, K., J.; Horn, A., B. *J. Phys. Chem. A* **2001**, 105, 9422-9426
- [IV.15] Yacovitch, T., I.; Wende, T.; Jiang, L.; Heine, N.; Meijer, G.; Neumark, D., M.; Asmis, K., R. *J. Phys. Chem. Lett.* **2011**, 2, 2135-2140
- [IV.16] Liu, H.; Chen, T.; Qing, C.; Xie, Q.; Frost, R., L. *Spectrochim. Acta A* **2013**, 116, 154-159
- [IV.17] Cambier, P. *Clay Miner.* **1986**, 21, 191-200
- [IV.18] Parfitt, R.; Smart, R., ST., C. *Soil Sci. Am. J.* **1978**, 42, 48-50
- [IV.19] Boily, J.-F.; Felmy, A., R. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2008**, 72, 3338-3357
- [IV.20] Frost, R., L.; Musumeci, A., W.; Martens, W., N.; Adebajo, M., O.; Bouzaid, J. *J. Raman Spectrosc.* **2005**, 36, 925-931
- [IV.21] Eggleston, C., M.; Hug, S.; Stumm, W.; Sulzberger, B.; Dos Santos Afonso, M. *Geochim. Cosmochim. Acta* **1998**, 62, 585-593
- [IV.22] Peak, D.; Ford, R.; Sparks, D., L. *J. Colloid. Interface Sci.* **1999**, 218, 289-299
- [IV.23] Kallay, N.; Zalac, S. *J. Colloid Interface Sci.* **2000**, 230, 1-11
- [IV.24] Jordan, N.; Ritter, A.; Foerstendorf, H.; Scheinost, A., C.; Weib, S.; Heim, K.; Grenzer, J.; Mücklich, A.; Reuther, H. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2013**, 103, 63-75
- [IV.25] Rietra, R., P., J., J.; Hiemstra, T.; Van Riemsdijk, W., H. *J. Colloid. Interface Sci.* **1999**, 218, 511-521
- [IV.26] Rubasinghege, G.; Ogden, S.; Baltr[11316-11327usaitis, J.; Grassian, V., H. *J. Phys. Chem. A* **2013**, 117, 11316-11327
- [IV.27] Asay, D., B.; Kim, S., H. *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 16760-16763
- [IV.28] Pandelov, S.; Pilles, B., M.; Werhahn J., C.; Iglev, H. *J. Phys. Chem.* **2009**, 113, 10184-10188
- [IV.29] Cloutis, E., A.; Hawthorne, F., C.; Mertzman, S., A.; Krenn, K.; Craig, M., A.; Marcino, D.; Methot, M.; Strong, J.; Mustard, J., F.; Blaney, D., L.; Bell III, J., F.; Vilas, F. *Icarus* **2006**, 184, 121-157
- [IV.30] Chukanov, N., V. Sulfates, Carbonato-Sulfates, Phosphato-Sulfates and Sulfides. *Infrared spectra of mineral species*, 1; Springer Geochemistry; Springer Netherlands: 2014, 1, 1368
- [IV.31] Barnette, A., L.; Asay, D., B.; Kim, S., H. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, 10, 4981-4986
- [IV.32] Kubicki, J., D. Organic and Contaminant Geochemistry. Molecular Modelling of Geochemical Reactions, 1; John Wiley & Sons: 2016 210-212
- [IV.33] McNaught, A., D.; Wilkinson, A. *IUPAC's Compendium of Chemical Terminology*, 2; Blackwell Scientific Publications: Oxford, 1997 761
- [IV.34] Couling, S., B.; Sully, K., J.; Horn, A., B. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 1994-2003





# **Chapitre V : Etude de l'adsorption de molybdates à la surface de la lépidocrocite par spectroscopie ATR-IR**



## I. Introduction

L'objectif du chapitre est d'étudier l'évolution des bandes IR nouvellement observées et de les étudier dans le cadre des interprétations précédemment faites dans la littérature concernant le même système. Par ailleurs, la lépidocrocite est un substrat dont la morphologie est anisotrope et expose ainsi majoritairement ses faces (010). Ce type de substrat anisotrope est particulièrement intéressant pour étudier l'orientation par ATR-IRP. Les signaux de molybdates observés proviennent donc *a priori* principalement de l'adsorption des complexes de molybdates adsorbés sur ces faces.

## II. Partie expérimentale

Le protocole standard utilisé pour étudier la spéciation de surface est expliqué précédemment dans le manuscrit (Matériel et Méthodes Expérimentales, II.4). Il est toutefois intéressant de préciser les conditions spécifiques aux expériences dont les résultats vont être commentés et analysés par la suite. Deux jeux de résultats sont étudiés ici : un premier obtenu à pH 8 en modifiant la concentration de monomolybdates ( $10^{-5}$  à  $10^{-3}$  mol/L) et un autre obtenu avec une solution de concentration  $10^{-4}$  mol/L en modifiant le pH (6 à 4). L'intervalle, large, de concentration permet d'explorer les premiers stades de l'adsorption des molybdates et les valeurs assez basses (en plus de la valeur relativement élevée du

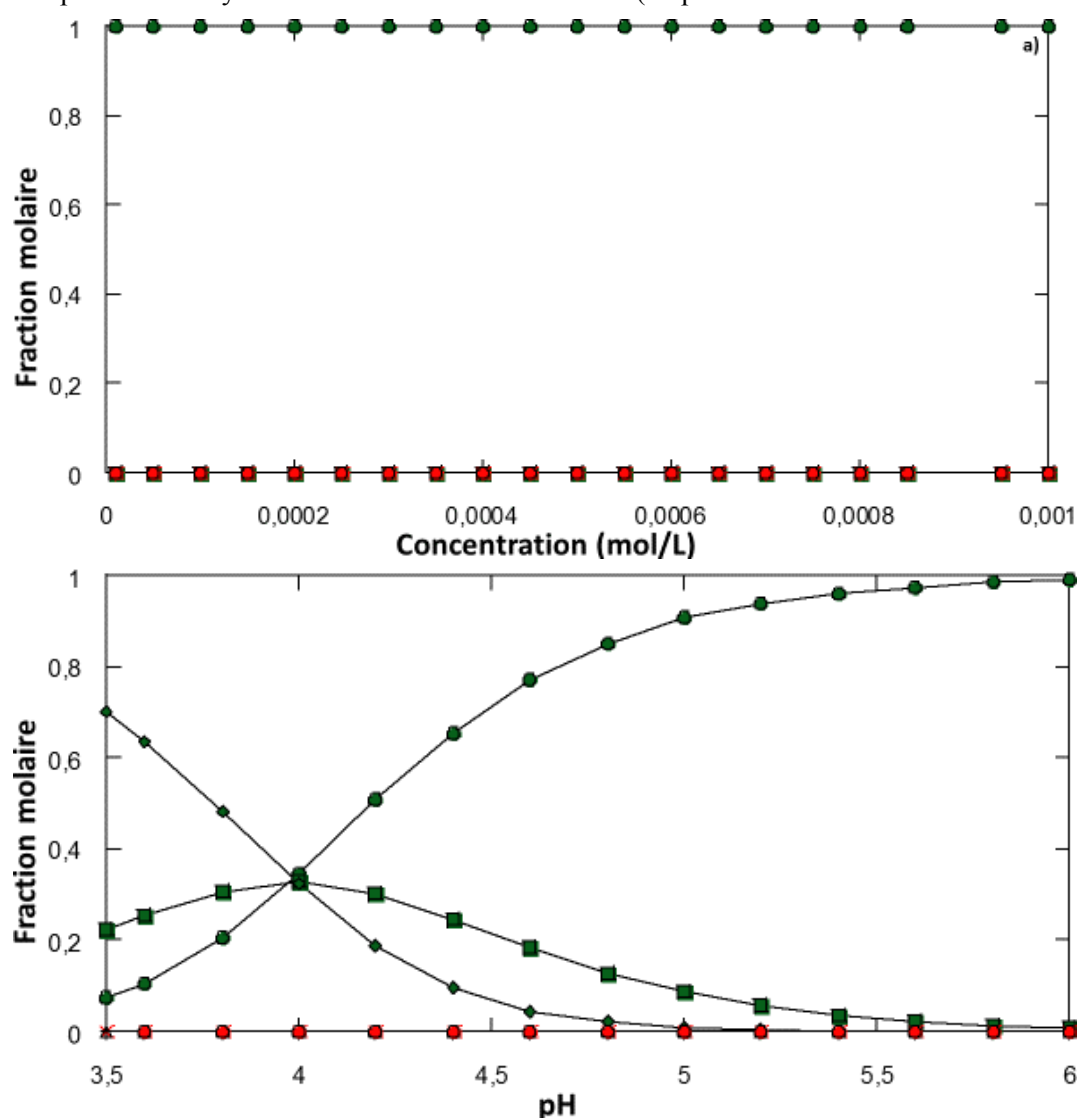


Figure V.1 : Diagramme de spéciation des molybdates en solution aqueuse a) pour différentes concentrations à pH 8 et b) à 0,001 mol/L pour différents pH. Les signaux en rouge correspondent aux espèces polymérisées et les signaux verts aux espèces monomériques : MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (cercles verts), HMoO<sub>4</sub><sup>-</sup> (carrés verts) et H<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> (losanges verts).

pH) permettent d'assurer l'absence de polymolybdates en solution, comme le confirme le diagramme de spéciation des molybdates en solution (figure V.1 a)). En ce qui concerne l'intervalle de pH choisi, l'objectif est de se rapprocher des expériences réalisées précédemment [V.1] et ainsi d'approfondir les interprétations proposées par un traitement de données différent (ajustement de gaussiennes) tout en s'appuyant sur les interprétations déjà réalisées. Comme il est possible de le constater dans la figure V.1 b), la fraction des polymolybdates en solution dans les conditions utilisées, et pour l'ensemble de l'intervalle de pH étudié, est négligeable.

### III. Résultats et discussion

#### 1. Influence de la concentration sur la spéciation de surface

##### a) Etude de la région 1120 à 690 $\text{cm}^{-1}$

Dans un premier temps, l'étude de l'adsorption de l'espèce sous sa forme anionique,  $\text{MoO}_4^{2-}$  est réalisée. Au pH utilisé, l'adsorbat présente une morphologie  $T_d$  et par conséquent aucune modification de la géométrie n'est attendue au cours de l'adsorption [V.2]. Les concentrations faibles, ainsi que la valeur relativement élevée du pH permettent de n'avoir que cette espèce en solution et donc à la surface (figure V.1 a)). Les résultats de l'étude du rôle de la concentration dans l'adsorption sont visibles dans la figure V.2.

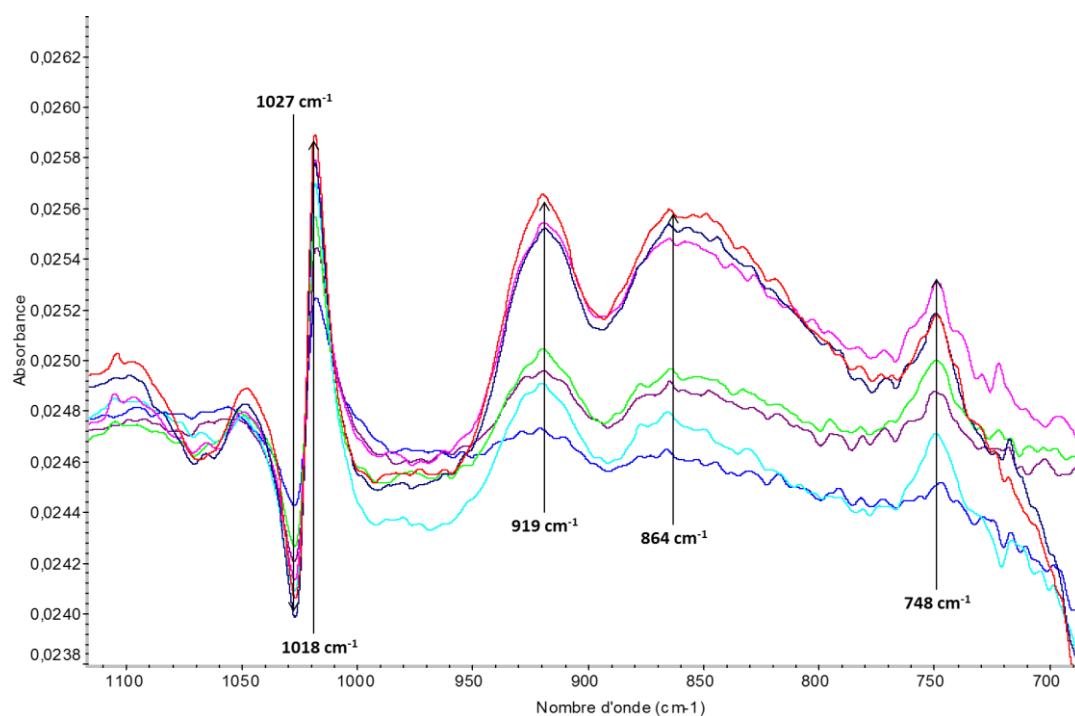


Figure V.2 : Superposition des spectres de la région 1120 à 690  $\text{cm}^{-1}$  pour différentes concentrations : de  $10^{-5}$  mol/L (bleu marine) à  $10^{-3}$  mol/L (rouge). Les signaux principaux des spectres sont indiqués par des flèches verticales.

Cinq bandes (quatre positives et une négative) sont visibles. Parmi elles, trois bandes à 919, 864 et 748  $\text{cm}^{-1}$  sont associées à la présence de molybdates adsorbés à la surface de la lépidocrocite [V.1]. Elles semblent évoluer en parallèle de l'augmentation de la concentration. La morphologie ne semble pas changer avec les modifications apportées au système, que ce soit au niveau du nombre total de bandes ou bien de leurs nombres d'onde respectifs. Vers les bas nombres d'onde, le rapport signal/bruit est assez faible. Cela n'empêche toutefois pas de clairement identifier une bande à 748  $\text{cm}^{-1}$ . Par ailleurs, un doublet de pics négatif/positif est présent entre 1050 et 1000  $\text{cm}^{-1}$ , moins large que les autres bandes sur le reste de la région étudiée. En solution, les ions molybdates ne donnent qu'une seule bande à

environ  $833\text{ cm}^{-1}$  en spectroscopie infrarouge et qui correspond au mode d'élongation asymétrique des liaisons Mo-O [V.1, V.3]. Au cours de la mise en contact de la solution de molybdates avec la lépidocrocite, cette bande disparaît au profit des trois autres bandes observées dans la figure V.2. Ces bandes sont caractéristiques de l'adsorption de molybdates à la surface de la lépidocrocite [V.1,V.4]. Bien que les travaux précédents ne fassent pas état de la bande à  $748\text{ cm}^{-1}$ , son absence n'a pas non plus été mentionnée à cause de limitations matérielles. Son existence est toutefois proposée par simulation DFT [V.3] mais cette fois, l'absence de ladite bande est affirmée, ce qui est surprenant car le système observé est le même (conditions expérimentales similaires également). La bande à  $864\text{ cm}^{-1}$  présente une asymétrie marquée qui laisse supposer qu'elle résulte de la combinaison de plusieurs composantes. La bande à  $919\text{ cm}^{-1}$  correspond, dans la littérature [V.1,V.2], au mode d'élongation symétrique des liaisons Mo-O du complexe et son apparition sur le spectre infrarouge confirme la chimisorption des molybdates à la surface du substrat. L'augmentation du nombre d'onde de la bande associée à ce mode, par rapport à sa valeur en solution ( $894\text{ cm}^{-1}$ ), est une différence importante avec les sulfates qui voient le nombre d'onde associé au mode de vibration analogue diminuer après chimisorption (chapitre I, II.2.). Pour les oxyanions, le rapport des nombres d'onde des bandes  $\nu_1$  et  $\nu_3$  ( $\nu_1/\nu_3$ ) a été étudié et dépend plusieurs caractéristiques de l'ion moléculaire, comme la charge électrique et la masse de l'élément central (au centre du tétraèdre) [V.5].

Le doublet mentionné plus haut est centré sur  $1025\text{ cm}^{-1}$ , soit le nombre d'onde correspondant à l'un des modes de déformation d'un hydroxyle de cœur de la lépidocrocite [V.6,V.7]. Sachant que les molybdates ne pénètrent pas à l'intérieur du solide, ces groupements OH ne peuvent qu'appartenir à la surface du substrat. La correspondance des nombres d'onde provient d'une faible reconstruction de la surface qui permet d'avoir un environnement chimique en surface proche de celui du cœur du solide. Cela est une indication de plus en faveur de la chimisorption des molybdates à la surface de la lépidocrocite. De manière similaire aux sulfates (chapitre III, III.2.), l'identification de ce mode de vibration peut indiquer l'une des faces sur laquelle les adsorbats se trouvent. Les particules de lépidocrocite ont une morphologie proche de celle de dominos allongés [V.1,V.8]. Ceci est en accord avec le fait que la bande à  $1025\text{ cm}^{-1}$  corresponde à la déformation coplanaire de groupements hydroxyles des faces (010). Les molybdates sont donc chimisorbés en majorité sur les faces (010) de la lépidocrocite et ce faisant, perturbent le réseau de liaisons hydrogène mis en place à la surface en l'absence d'adsorbat. Cela peut expliquer le déplacement bathochrome de la bande qui se traduit par un doublet négatif/positif (en accord avec les conclusions similaires faites au niveau des sulfates adsorbés sur la goethite). La diminution du nombre d'onde mise en évidence par ce doublet ( $-9\text{ cm}^{-1}$ ) montre une déstabilisation des OH perturbés. L'augmentation de la concentration entraîne l'augmentation du signal mais n'entraîne pas d'autres modifications de la morphologie des bandes. Cela tend à indiquer que la spéciation de surface reste la même sur toute la plage de concentrations étudiée ( $10^{-5}$  à  $10^{-3}\text{ mol/L}$ ). Si les molybdates forment des complexes de sphère interne à la surface de la lépidocrocite, il va être intéressant de déterminer les différents modes d'adsorption (chapitre I, II.2.) existant à la surface.

Le complexe le plus simple possible concernant les molybdates à la surface d'un oxyde métallique est le Monodentate Mononucléaire (MM). D'après les résultats théoriques obtenus sur le même système [V.1], les bandes obtenues par simulation DFT ( $905$  et  $824\text{ cm}^{-1}$ ) sont superposées à celles de l'expérience (figure V.2). Ce n'est pas nécessairement le cas [V.9,V.10] et une telle adéquation peut indiquer une certaine harmonicité de la vibration. En augmentant le nombre de liaisons avec la surface de un, le complexe bidentate est obtenu. Ce type d'interaction avec la surface doit lever la dégénérescence des modes d'élongation asymétrique des liaisons Mo-O, ce qui se traduit par l'apparition d'une bande supplémentaire sur le spectre dans la région (entre  $1000$  et  $700\text{ cm}^{-1}$ ) de nombres d'onde où se trouvent les signaux caractéristiques des molybdates adsorbés. D'après les calculs par ordinateur mentionnés plus haut [V.1,V.2], les Bidentates Binucléaires (BB) présentent une bande  $\nu_3$  supplémentaire à environ  $782\text{ cm}^{-1}$ , soit un nombre d'onde supérieur à celui calculé pour un Bidentate Mononucléaire (environ  $762\text{ cm}^{-1}$ ). Bien qu'expérimentalement, il ne soit rapporté aucune bande dans cette région, les présents résultats montrent l'existence et l'évolution d'une bande de faible intensité centrée à  $748\text{ cm}^{-1}$  qui persiste sur tout l'intervalle de concentration. Une interprétation de cette bande (illustrée par la figure V.3) serait l'apparition d'un OH sur les faces (010) en parallèle de l'adsorption de molybdates. A pH 8 toutefois, la protonation de surface est d'autant moins probable que l'espèce s'adsorbant est  $\text{MoO}_4^{2-}$ . L'adsorbat n'a donc aucun proton à céder à la surface en parallèle de son adsorption. Toutefois, la distribution de la charge électrique de l'ion  $\text{MoO}_4^{2-}$  peut entraîner l'adsorption

de protons à la surface (co-adsorption) [V.11]. Cette co-adsorption formerait alors des groupements hydroxyles de surface supplémentaires. Selon cette hypothèse, la nouvelle bande observée (figure V.2) pourrait tout simplement correspondre au mode de déformation des OH de surface de la lépidocrocite nouvellement formés. Pour tenter de lever l'incertitude quant à l'attribution de cette bande, une expérience ponctuelle (un seul point à  $10^{-3}$  mol/L de molybdates) a été réalisée en remplaçant le solvant par du  $D_2O$ . Malheureusement, les résultats de cette expérience n'ont pas permis de conclure quant à l'origine de cette bande. Les calculs par ordinateur des vibrations de la lépidocrocite ont montré que les bandes à environ  $1020\text{ cm}^{-1}$  et  $750\text{ cm}^{-1}$  proviennent de la même espèce de surface. Par conséquent, si une bande positive à environ  $750\text{ cm}^{-1}$  remplace un doublet, c'est que cette bande provient d'une nouvelle espèce.

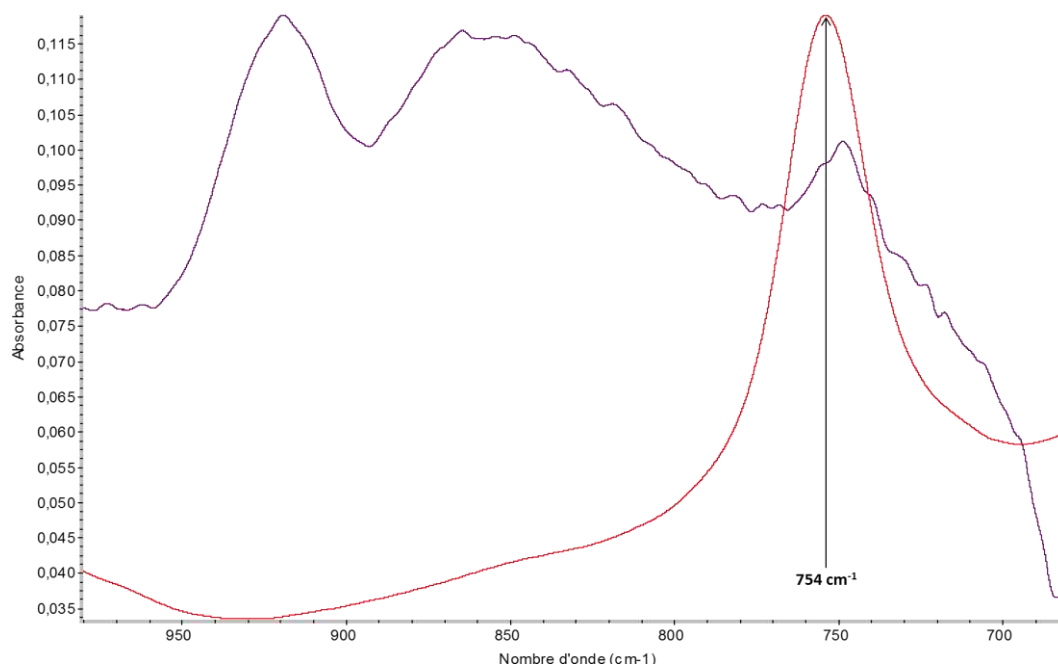


Figure V.3 : Superposition du spectre des molybdates adsorbés à la surface de la lépidocrocite à pH 8 (concentration en molybdates de  $10^{-3}$  mol/L) et du spectre du dépôt initial de lépidocrocite. La flèche verticale indique le nombre d'onde de l'un des modes de déformation des hydroxyles de cœur de la lépidocrocite mais aussi la proximité de ce dernier avec la nouvelle bande observée et les spectres sont normalisés.

Les calculs de nombres d'ondes à partir de systèmes « simples » (adsorbat+adsorbant) optimisés géométriquement sont utilisés dans la littérature pour guider l'attribution des signaux infrarouges expérimentaux [V.1,V.2,V.12] avec une certaine précision. Dans les travaux de [V.1], les systèmes simulés (interface solide/vide) sont utilisés pour interpréter des signaux obtenus à l'interface solide/solution et les molécules d'eau de solvation peuvent avoir une influence sur la stabilité des espèces sorbées [V.13]. Cette influence peut également se ressentir sur le nombre d'onde obtenu par simulation [V.14]. Toutefois, les calculs tels quels semblent décrire de façon exacte le spectre expérimental ce qui suggère que la bande à  $748\text{ cm}^{-1}$  ne provient pas d'un complexe BB.

Les calculs par ordinateur montrent également qu'une bande à environ  $738\text{ cm}^{-1}$  est attendue pour des recouvrements de surface importants. Encore une fois, si les calculs décrivent exactement les spectres expérimentaux, alors cette bande ne correspond pas à une espèce mise en évidence au cours de la simulation. Il est important toutefois de remarquer que l'écart est plus faible que précédemment et semble plus en accord avec un complexe monodentate présentant un environnement chimique suffisamment différent pour entraîner un déplacement de bande. La figure V.2 montrant une superposition de spectres, il est difficile de bien voir les variations relatives des intensités des bandes observées. La figure V.4 permet de mettre en évidence l'évolution des intensités des trois bandes majeures des molybdates adsorbés pour différentes valeurs de concentration. Le point central de cette figure est de remarquer que pour la valeur la plus basse de la concentration en molybdates ( $10^{-5}$  mol/L),

l'intensité de la bande à  $748\text{ cm}^{-1}$  est plus importante que celle de la bande à  $865\text{ cm}^{-1}$ . Cela semble indiquer que, pour le recouvrement de surface le plus bas, l'espèce associée à cette bande est d'ores et déjà bien présente à la surface de la lépidocrocite et que cette dernière est également un complexe de sphère interne puisque la bande à environ  $919\text{ cm}^{-1}$  (bande  $\nu_1$ ) est également bien présente. Ce n'est que pour une concentration plus élevée ( $10^{-3}\text{ mol/L}$  par exemple) que la bande à  $865\text{ cm}^{-1}$  « rattrape » son retard et voit son intensité devenir tout aussi importante que les autres. Cette observation tend à montrer qu'au moins deux complexes sont présents à la surface de la lépidocrocite et que l'un d'entre eux (bande à environ  $748\text{ cm}^{-1}$ ) est présent pour des concentrations moindres de molybdates en solution par rapport au second (composante de la bande à environ  $865\text{ cm}^{-1}$ ). Cela appuie l'hypothèse selon laquelle les résultats de simulation mentionnés [V.2] donnent une bande proche de celle à environ  $748\text{ cm}^{-1}$  mais provient d'une autre espèce que celle mise en évidence expérimentalement.

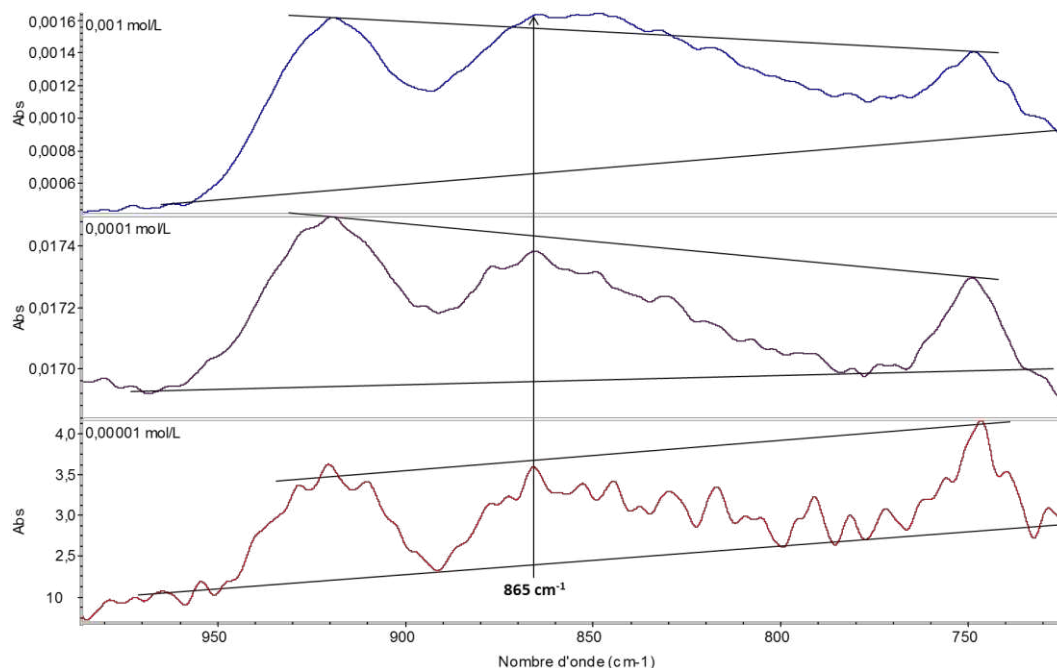


Figure V.4: Empilement des spectres de molybdates adsorbés sur la lépidocrocite pour différentes concentrations : de  $10^{-5}\text{ mol/L}$  (rouge),  $10^{-4}\text{ mol/L}$  (violet) et  $10^{-3}\text{ mol/L}$  (bleu marine). Les barres placées sont des repères pour les yeux. Pour une concentration de  $10^{-5}\text{ mol/L}$  le rapport signal/bruit justifie du positionnement approximatif des barres.

En terme d'interprétation de la bande à  $748\text{ cm}^{-1}$ , les travaux cités [V.1] concernant le même système, ne simulent qu'une seule face de la lépidocrocite : la face (010). C'est en effet la face la plus exposée dans les particules utilisées. Or cette face est aussi considérée comme peu réactive sur un substrat bien cristallisé [V.15]. L'observation d'une réactivité imprévue provient de défauts de surface présentant une réactivité accrue [V.15]. Ces défauts seraient suffisamment présents sur les faces (010) pour constituer une rugosité de surface d'après la littérature [V.8, V.16]. Les faces simulées dans les calculs de [V.1] ont été construites à partir du bulk selon une procédure standard de fabrication de *slabs*, les éventuels sites d'adsorption provenant de défauts de surface sont donc absents. Cela qui expliquerait pourquoi la bande simulée et la bande expérimentale sont proches mais ne peuvent pas provenir du même phénomène (recouvrement fort ou recouvrement faible). Expérimentalement toutefois, les défauts sont moins stables et par conséquent plus réactifs, il est donc tout à fait possible que les molybdates s'adsorbent préférentiellement sur ces sites avant de se coordonner sur des sites de surface moins exotiques (surface non défectueuse, similaire à celle simulée). Cette nouvelle bande, observée à  $748\text{ cm}^{-1}$  et apparaissant pour des concentrations d'adsorbat basses ( $10^{-5}\text{ mol/L}$ , figure V.3), pourrait constituer une preuve de l'existence de ces défauts réactifs. Réactif sous-entend que l'énergie d'interaction est plus importante et, en comparaison avec les écarts retrouvés entre les bandes  $\nu_3$  dans la littérature [V.17], il est attendu que l'éclatement soit plus important dans le cas de ces complexes. C'est en effet ce qui est constaté avec l'écart important entre la bande  $\nu_3$  (confondue avec la bande  $\nu_1$  [V.2]) et cette bande  $\nu_3$  ( $\Delta\nu$



$\approx 165 \text{ cm}^{-1}$ ). Cette variation du nombre d'onde est peut-être due à l'existence d'une liaison H avec un groupement OH de la surface, ce qui aurait pour conséquence de diminuer plus encore le nombre d'onde de la bande  $\nu_3$  concernée. Cet écart entre les bandes  $\nu_3$  est bien plus important que le second ( $\Delta\nu \approx 64 \text{ cm}^{-1}$  en prenant la bande à  $865 \text{ cm}^{-1}$  comme bande  $\nu_3$ ), qui correspond à l'espèce de surface principale proposée dans la littérature [V.1]. Parmi les articles consultés, c'est la première fois qu'une preuve spectroscopique de l'existence de deux complexes de molybdates à la surface de la lépidocrocite est fournie. L'écart important n'est pas exceptionnel, en ce qui concerne les sulfates, les deux bandes  $\nu_3$  des sulfates interagissant par liaison H avec la surface sont séparées d'environ  $120 \text{ cm}^{-1}$ . Bien qu'inférieur à l'écart rapporté dans ce chapitre, l'ordre de grandeur est le même. C'est donc l'espèce principale (bande à environ  $865 \text{ cm}^{-1}$ ) qui présente un éclatement des bandes  $\nu_3$  anormalement faible, ce qui est cohérent avec la faible réactivité attendue de la surface (010) de la lépidocrocite bien cristallisée [V.8,V.16].

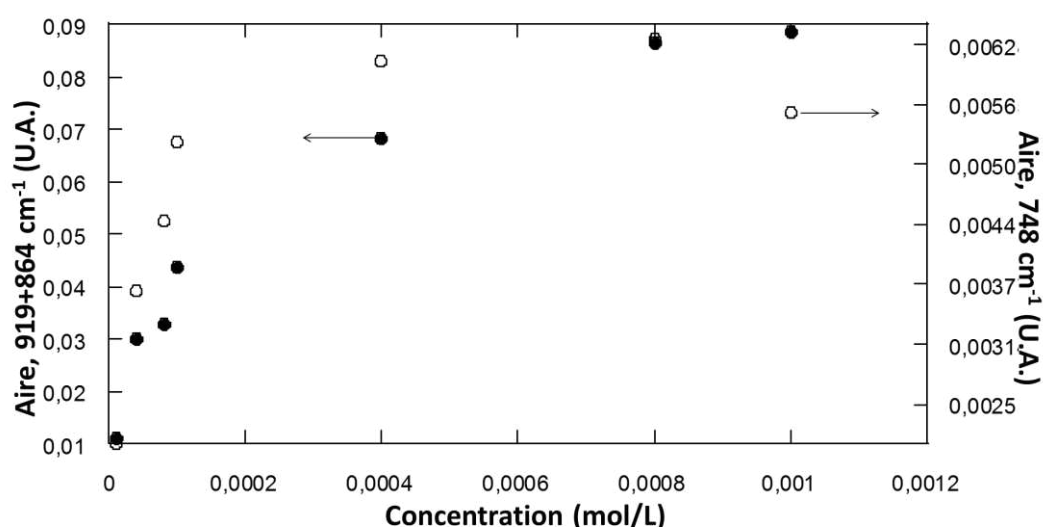


Figure V.5: Graphe représentant l'évolution de l'aire du couple de bandes (919, 864)  $\text{cm}^{-1}$  (ordonnées à gauche) et de la bande 748  $\text{cm}^{-1}$  seule (ordonnées à droite) en fonction de la concentration de molybdates

D'un point de vue quantitatif, l'aire des massifs entre 900 et 860  $\text{cm}^{-1}$  d'une part et à environ 750  $\text{cm}^{-1}$  d'autre part, évoluent de la même façon en fonction de la concentration en molybdates dans la phase aqueuse (figure V.5). Le rapport signal/bruit peu élevé empêche d'affirmer que les courbes sont identiques aux faibles concentrations. Aux faibles concentrations, la bande à 748  $\text{cm}^{-1}$  ressort peu du bruit (figure V.2) ce qui explique l'irrégularité des valeurs au niveau de la branche linéaire de l'isotherme (qui ressemble à une isotherme de type I [V.18] ou isotherme de Langmuir [V.19]). Dans la littérature [V.4,V.1.,V.20,V.21], elle n'a jusqu'à présent pas été étudiée dans ces conditions. La courbe pour le massif entre 900 et 860  $\text{cm}^{-1}$  est monotone croissante, à l'erreur expérimentale près et semble tendre vers une asymptote à plus haute concentration, en dehors de l'intervalle étudié ici. La ressemblance de la courbe avec une isotherme de Langmuir ne justifie toutefois pas l'emploi du modèle du même nom. La ressemblance des isothermes des deux bandes suggère également que la bande à 748  $\text{cm}^{-1}$  provienne de l'interaction des molybdates avec la surface de la lépidocrocite mais les différences entre les deux suggèrent que ces bandes proviennent de deux espèces différentes.

Il est toutefois important de remarquer que des complexes de sphère externe peuvent également être détectés à la surface de la lépidocrocite et que ces espèces n'arrivent pas facilement à saturation, étant des paires d'ions de surface neutralisant la charge. Par conséquent, il est possible que le massif entre 900 et 860  $\text{cm}^{-1}$  comprenne une bande provenant des complexes de sphère externe (le molybdate libre en solution montre une seule bande en spectroscopie IR à environ 833  $\text{cm}^{-1}$  [V.3]) en plus d'une bande des molybdates chimisorbés. Ce qui expliquerait que la saturation de la surface n'arrive pas en même temps pour les deux courbes de la figure V.2. De plus, il est assez commun de considérer que la densité des sites d'adsorption primaire (idéaux) soit plus importante que celle des défauts, ce qui est également cohérent avec ces observations. De cette façon, l'espèce adsorbée sur les défauts de surface sature plus rapidement que l'espèce plus « conventionnelle ».

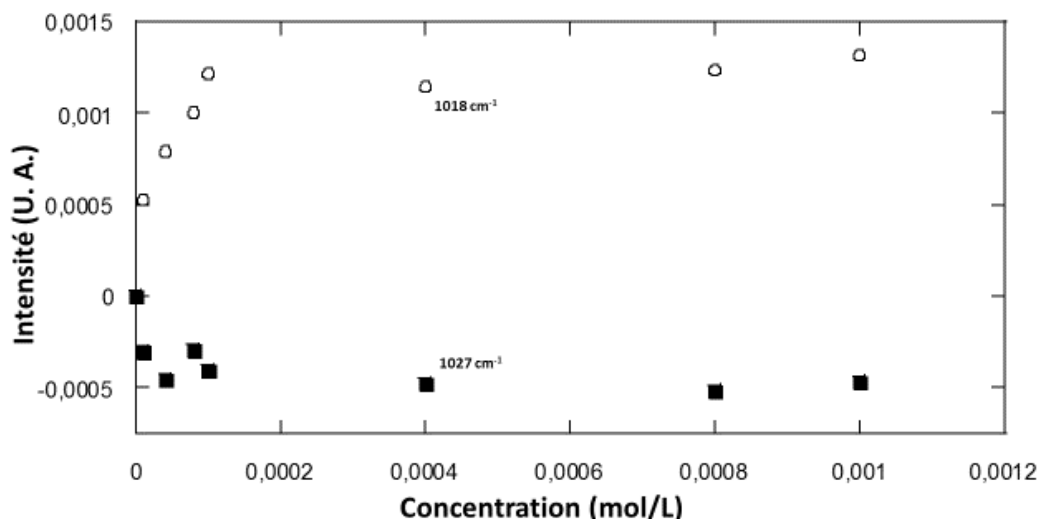


Figure V.6 : Graphe représentant l'évolution de l'intensité du doublet de bandes à 1027  $\text{cm}^{-1}$  et 1018  $\text{cm}^{-1}$  en fonction de la concentration de molybdates en solution.

L'étude de l'évolution de l'intensité des composantes du doublet, provenant de la perturbation d'une partie des OH de surface de la lépidocrocite en présence de molybdates (figure V.6), met en évidence une évolution du pic positif (1018  $\text{cm}^{-1}$ ) analogue à celle du signal présenté à la figure V.5. L'évolution du pic négatif (1027  $\text{cm}^{-1}$ ) est un reflet de celle du pic positif avec des valeurs d'intensité un peu plus basses, en valeur absolue. L'évolution similaire des signaux entre les bandes caractéristiques des molybdates adsorbés, le pic positif et le pic négatif du doublet OH suggère que ces trois motifs sont liés. Les molybdates, en s'adsorbant à la surface du substrat, entraînent une modification de l'environnement des hydroxyles sondés à environ 1025  $\text{cm}^{-1}$ , ce qui entraîne la modification de leur nombre d'onde. Ce changement de nombre d'onde, et son évolution en parallèle de l'adsorption permet de montrer que le site d'adsorption des molybdates dans les conditions de l'expérience (pH = 8) ne sont pas différents. La région des elongations des liaisons OH a déjà été étudiée précédemment [V.7] et l'observation de l'évolution des bandes pourrait permettre l'identification d'un ou plusieurs sites d'adsorption des molybdates dans cette expérience. Cette observation semble confirmer que les OH des faces (010) de la lépidocrocite sont perturbés par l'adsorption, ce qui pourrait s'expliquer par la modification du réseau de liaisons hydrogène à la surface.

La similitude des courbes présentées dans les figures V.5 et V.6 suggère que le même comportement est décrit par ces deux figures. De plus, le pH de l'expérience est relativement haut, cela suppose une charge de surface peu élevée (PCN  $\approx$  7-8[V.22, V.23]) et donc des sites d'adsorption neutres ou chargés positivement, isolés à la surface. Cela entraînerait une faible probabilité de complexes Bidentates Binucléaires, en accord avec l'interprétation de la bande à environ 748  $\text{cm}^{-1}$  va dans le sens d'au moins deux espèces monodentates en surface de la lépidocrocite. Les similarités entre les courbes des figures V.5 et V.6 ne permettent pas de dire à quel type d'adsorption (classique ou atypique sur les défauts de surface) est associée cette perturbation de la surface. Il est important de remarquer toutefois que la perturbation semble concerner les OH des faces (010) de la lépidocrocite, ces derniers sont reconnaissables car leur nombre d'ondes est très proche de celui des OH de bulk. Par conséquent, il est probable que l'environnement de ces groupements soit proche de celui du bulk, donc proche d'une surface idéale. Il semble alors que ce soit plutôt l'adsorption classique et peu réactive qui entraîne ces changements d'environnement.

#### **b) Etude de la région 1120 à 690 $\text{cm}^{-1}$ : décomposition des spectres en gaussiennes**

L'étude de la figure V.2 a permis de proposer l'existence de deux types de complexes monodentates à la surface de la lépidocrocite en contact avec une solution aqueuse à pH 8 (classique ou secondaire et atypique ou primaire). L'asymétrie de la bande à environ 865  $\text{cm}^{-1}$  a été interprétée comme provenant de la superposition de deux bandes ou plus. Les travaux précédents, réalisés sur le même

système [V.1], ont également mis en évidence par simulation DFT l'existence de deux bandes quasiment superposées et formant ainsi la bande à environ  $913\text{ cm}^{-1}$ . Il est alors intéressant de tenter de séparer les différentes composantes en réalisant une procédure d'ajustement de gaussiennes selon la méthode développée au cours de ce travail (Matériel et Méthodes Expérimentales, II.8.).

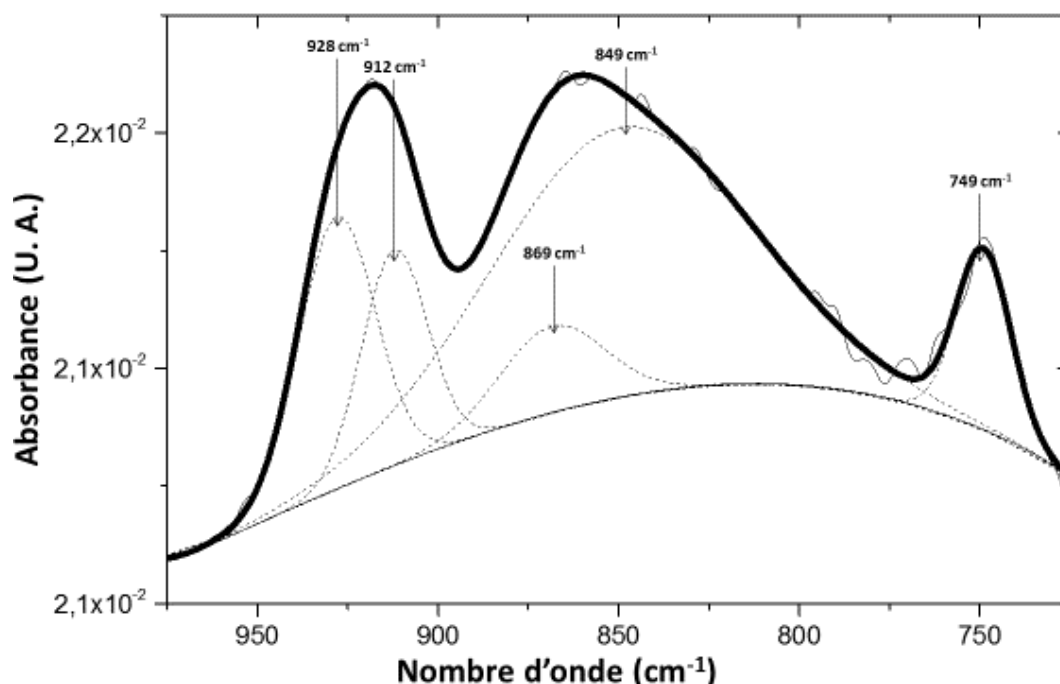


Figure V.7 : Graphe représentant le résultat de la procédure d'ajustement de gaussiennes pour la région des bandes de molybdates adsorbés sur la lépidocrocite en contact avec une solution aqueuse de molybdates à  $10^{-3}\text{ mol/L}$ . Les nombres d'onde des bandes sont indiqués par des flèches verticales.

Le résultat de la procédure est exposé à la figure V.7. Cinq gaussiennes ont permis de reproduire le spectre qui a été acquis pour une concentration en molybdates de  $10^{-3}\text{ mol/L}$ . Le même nombre de bandes a été trouvé pour le reste des spectres expérimentaux acquis dans des conditions similaires. Il est important de prendre en compte que la procédure d'ajustement a été particulièrement compliquée en ce qui concerne la décision d'ajouter des bandes en plus car le faible rapport signal/bruit rend les contours « vrais » du spectre difficiles à discerner. Ceci est une conséquence de la valeur élevée du pH et des faibles valeurs de concentration étudiées.

En ce qui concerne les signaux isolés, la bande large à  $849\text{ cm}^{-1}$  est associée à un complexe de sphère externe [V.24], comme il a été indiqué ailleurs dans ce manuscrit (chapitre I, IV.7.). Le signal IR des ions molybdates en solution est observé à environ  $833\text{ cm}^{-1}$ . Ce changement de nombre d'onde est en accord avec les observations réalisées au chapitre III (écart avec le nombre d'onde de l'ion libre) concernant le nombre d'onde des complexes de sphère externe de sulfates. L'assignement d'une seule bande à un seul complexe de sphère externe est assez simple pour ce système puisqu'à pH 8, seule l'espèce  $\text{MoO}_4^{2-}$  est présente en solution et il n'y a aucun argument en faveur d'une modification de cette espèce au voisinage de la surface (figure V.1 a)). Les quatre autres signaux peuvent alors être attribués à des complexes de sphère interne, et la bande possédant le nombre d'onde le plus élevé ( $928\text{ cm}^{-1}$ ) peut être attribuée au mode d'élongation symétrique en accord avec les travaux de simulation mentionnés précédemment [V.2]. Ces derniers montrent que, bien que le nombre d'onde de la bande  $\nu_1$  soit surestimé, il reste le plus élevé du massif. Les autres bandes proviennent des modes d'élongation asymétrique et le nombre attendu pour deux monodentates ne correspond pas à celui observé ( $2 + 2 = 4$ , or 3 bandes ont été isolées). Il est possible que deux bandes soient très proches en nombre d'onde et qu'il soit alors difficile de séparer ces signaux, qui sont alors superposés dans le résultat de l'ajustement. En admettant que l'éclatement se fasse dans la même direction (diminution du nombre d'onde) et, en prenant en compte que la bande à  $748\text{ cm}^{-1}$  provient d'un autre monodentate dont l'éclatement est important (voir plus haut), alors les bandes à  $912\text{ cm}^{-1}$  et  $869\text{ cm}^{-1}$  correspondent à un complexe de

surface monodentate et les bandes à 912 et 749  $\text{cm}^{-1}$  à un second complexe monodentate présent à la surface de la lépidocrocite, ce dernier étant plus favorisé car il implique des défauts de surface qui sont plus réactifs [V.8,V.16].

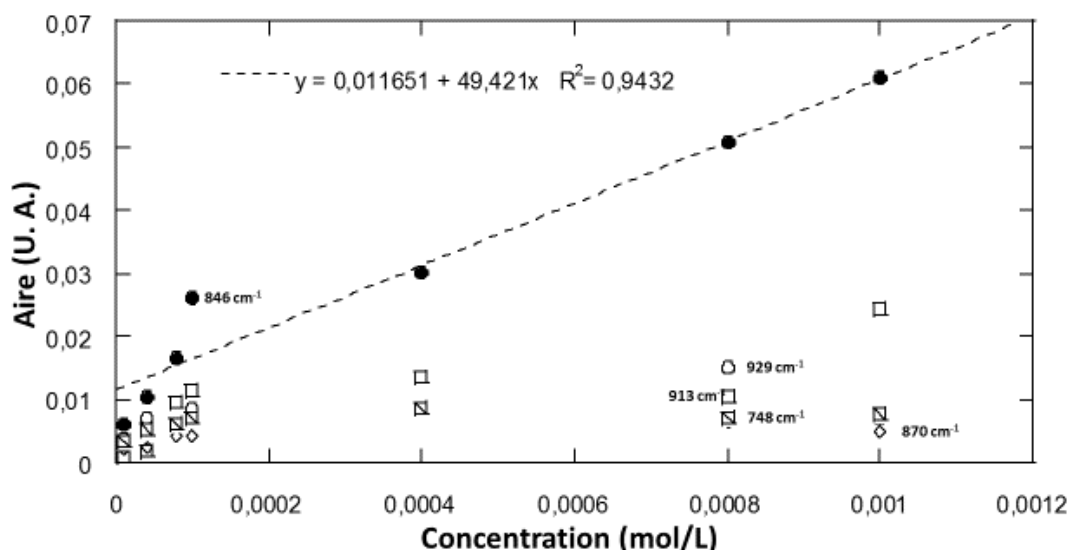


Figure V.8 : Graphe représentant l'évolution de l'aire des bandes en fonction de la concentration. Les bandes ont été identifiées par ajustement de gaussiennes. Les nombres d'onde des bandes correspondant aux symboles sont affichés.

La séparation et l'attribution des différentes bandes constitutives des spectres des molybdates adsorbés à la surface de la lépidocrocite ouvrent la voie à l'étude de l'évolution des différentes espèces de surface avec la concentration de molybdates en solution aqueuse. A la figure V.8, les bandes attribuées à des complexes de sphère interne (929, 913, 870 et 748  $\text{cm}^{-1}$ ) présentent une allure proche de celle observée lors de la mesure des aires des spectres bruts à la figure V.5. Les allures sont toujours similaires à des isothermes de Langmuir et l'arrivée à une asymptote pour une concentration relativement faible (entre  $8 \cdot 10^{-5}$  et  $10^{-4}$  mol/L) peut faire penser à une saturation de la surface à un pH donné. Un faible recouvrement de surface peut être associé à une faible densité de sites d'adsorption accessibles à ce pH et, en admettant que le recouvrement de surface soit uniforme sur les faces (010) de la lépidocrocite, cela peut être une indication que les molécules d'adsorbat sont éloignées et n'interagissent pas. Ce point est appuyé par le fait que les nombres d'onde des bandes isolées ici ne sont que très peu modifiés sur tout l'intervalle de concentrations étudié, et par la proximité du pH de l'étude par rapport au PCN (= 7,7 [V.23]), qui permet de proposer que les sites d'adsorption disponibles sont certainement éloignés les uns des autres. Ces observations pourraient justifier l'emploi du modèle de Langmuir pour ce système. La détermination d'éventuels paramètres pour ce modèle semble toutefois difficile à cause des coefficients d'absorption molaires qui risquent de fausser les résultats. En ce qui concerne les complexes de sphère externe, ils semblent augmenter linéairement avec la concentration d'adsorbat, ce qui est en adéquation avec la théorie régissant l'adsorption non spécifique [V.25]. En effet, à un pH déterminé (soit un potentiel de surface fixé), pour une densité de sites donnée, la densité surfacique de complexes de sphère externe est proportionnelle à la concentration d'adsorbat en solution. L'étude de l'évolution de l'aire des différentes bandes IR identifiées par décomposition permet donc de confirmer la séparation sphère interne/sphère externe sur la base de la LMH et également sur la base de l'évolution.

## 2. Influence du pH sur la spéciation de surface

### a) Analyse visuelle des spectres

La mise en évidence de la bande à  $748\text{ cm}^{-1}$  à pH 8, et son interprétation sont un point nouveau concernant la caractérisation de la spéciation de surface des molybdates à la surface de la lépidocrocite. Le suivi de l'évolution de cette bande, ainsi que des autres bandes constituant le massif, en fonction du pH, permet de compléter un peu plus la caractérisation des molybdates à la surface de la lépidocrocite et peut-être d'approfondir encore l'interprétation de la bande à environ  $748\text{ cm}^{-1}$ .

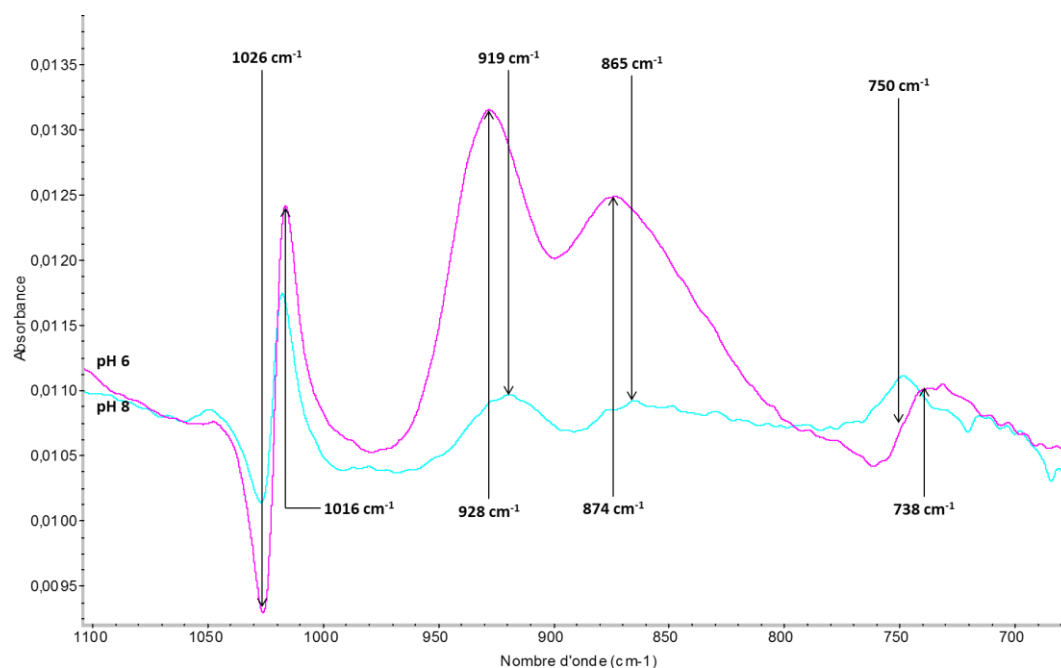


Figure V.9 : Superposition des spectres de molybdates adsorbés sur la lépidocrocite à  $10^{-4}\text{ mol/L}$  à pH 6 (rose) et pH 8 (bleu clair). Les nombres d'onde principaux sont indiqués par des flèches verticales et les spectres ne sont pas normalisés.

Sur la figure V.9, la superposition des spectres des molybdates adsorbés à pH 8 et 6 montre la modification importante du spectre entre ces deux valeurs, autant en intensité qu'en morphologie des bandes. Le doublet négatif/positif est retrouvé sans variation du nombre d'onde de ces deux composantes. Les composantes du doublet sont plus intenses ce qui indique que la chimisorption est plus importante à ce pH. En ce qui concerne les bandes des molybdates adsorbés, une augmentation des nombres d'onde est observée entre pH 8 et 6 pour les deux bandes principales situées entre  $975$  et  $800\text{ cm}^{-1}$ . A l'inverse, la bande à environ  $750\text{ cm}^{-1}$  à pH 8 voit son nombre d'onde diminuer vers  $738\text{ cm}^{-1}$ . La morphologie de la bande est également modifiée : elle devient asymétrique, ce qui indique qu'elle comprend plusieurs composantes.

Par ailleurs, la bande à environ  $874\text{ cm}^{-1}$  (pH 6) présente un épaulement en-dessous de  $800\text{ cm}^{-1}$ , cohérent avec l'existence d'un complexe Bidentate Binucléaire (BB). Ce dernier est prédit par les calculs effectués par DFT [V.2] par l'existence d'une bande supplémentaire à environ  $782\text{ cm}^{-1}$ . Cette espèce n'a jusqu'à présent pas été mise en évidence, ni dans les précédentes analyses spectroscopiques [V.1,V.2], ni dans les résultats d'étude de l'adsorption à pH 8. Dans les travaux cités, l'identification d'éventuels épaulements est impossible à cause de l'intervalle de nombres d'onde exposés dans les figures.

L'étude du système molybdates/lépidocrocite a également été réalisée à concentration constante en molybdates ( $10^{-4}\text{ mol/L}$ ) en faisant varier le pH (de 6 à 3,5). Cette expérience a permis de voir le comportement des molybdates au cours de l'augmentation de la charge de surface de la lépidocrocite. La figure V.10 montre l'évolution du spectre avec la diminution du pH. Au fur et à mesure que le pH diminue, les signaux repérés augmentent en intensité et une augmentation du nombre d'ondes pour les

bandes à 927 et 872  $\text{cm}^{-1}$  est observée. Ces observations montrent donc que les molybdates sont chimisorbés à la surface et que leur spéciation est modifiée au cours de la diminution du pH de la solution.

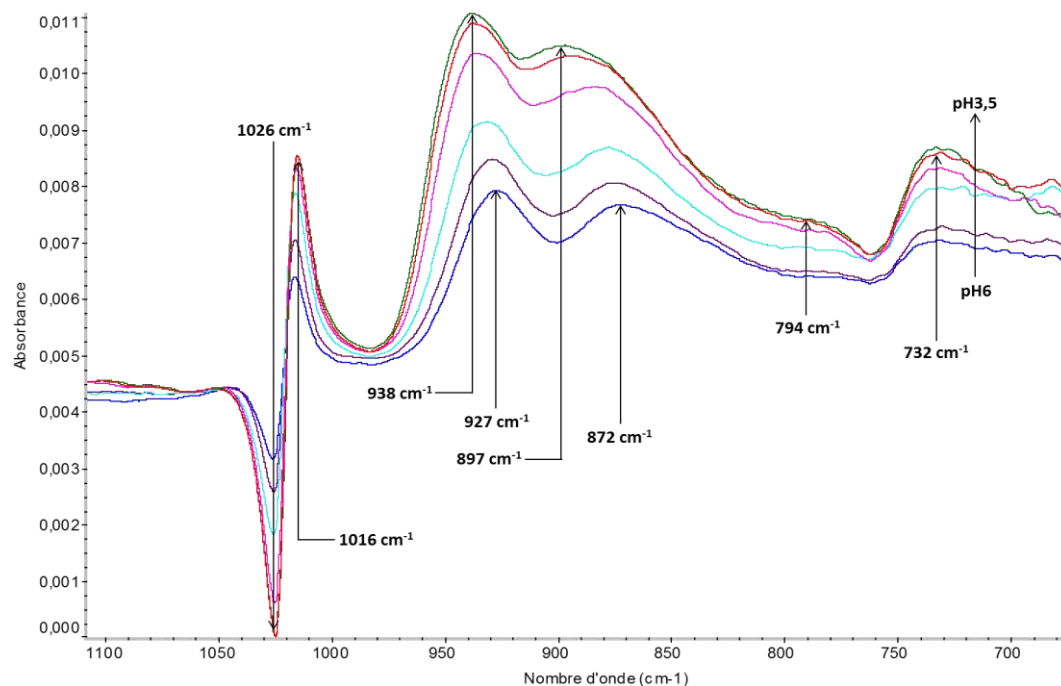


Figure V.10 : Superposition des spectres de molybdates adsorbés sur la lépidocrocite pour différents pH : de pH 6 (bleu marine) à pH 3,5 (vert foncé). Les signaux principaux des spectres sont indiqués par des flèches verticales.

En comparant les figures V.2 et V.10, il est clair que c'est la modification du pH qui entraîne la modification de la morphologie des bandes. L'assignement des bandes est similaire à celui réalisé lors de l'analyse de la figure V.2 avec la bande à 927  $\text{cm}^{-1}$  (pH 6), correspondant au mode d'élongation symétrique des liaisons Mo-O comme attribué dans la littérature grâce à des travaux de simulation [V.1], la bande à 872  $\text{cm}^{-1}$  (pH 6) provenant d'un mode d'élongation asymétrique des liaisons Mo-O et la bande à 732  $\text{cm}^{-1}$  provenant de l'élongation asymétrique des liaisons Mo-O de complexes monodentates provenant de l'interaction d'un molybdate avec la surface sur un autre site d'adsorption (voir plus haut). Le fait que cette bande soit constituée de plusieurs composantes tend à mettre en évidence la présence de plusieurs types de complexes en interaction avec la surface de l'adsorbant, bien qu'une même déformation ne soit visible nulle part ailleurs sur le spectre. Comme mis en évidence plus haut, il est possible d'avoir des complexes Bidentates Binucléaires (BB) à la surface de la lépidocrocite à partir de pH 6 et leur densité superficielle évolue avec la diminution du pH. Cela rappelle le raisonnement proposé lors de l'étude de l'adsorption des sulfates à la surface de la goethite pour justifier l'apparition de complexes bidentates avec la diminution du pH selon lequel, plus le pH diminue, plus les oxygènes à la surface de la lépidocrocite se retrouvent protonés et plus grande est la probabilité de pouvoir éliminer une molécule d'eau à proximité d'un complexe monodentate. Une autre façon d'expliquer ce phénomène est de dire que plus le pH est bas, plus il y a de protons disponibles pour se co-adsorber à la surface [V.11]. Cela a pour conséquence de former un complexe BB. La présence d'un complexe bidentate mononucléaire ne peut pas être écartée vu la continuité de l'épaule à 872  $\text{cm}^{-1}$ . Il semble alors, sur la base de l'étude fine du spectre des molybdates adsorbés à la surface de la lépidocrocite, que ces oxyanions s'adsorbent à la surface sous la forme d'un mélange de complexes monodentates (de deux types) et bidentates. Cette interprétation est cohérente avec le fait que la spéciation des « monomolybdates » en solution soit moins simple que celle des sulfates, qui ne commencent à former des complexes BB de manière significative qu'à partir de pH 4 et ne se protonent pas en solution ou à la surface de la goethite.

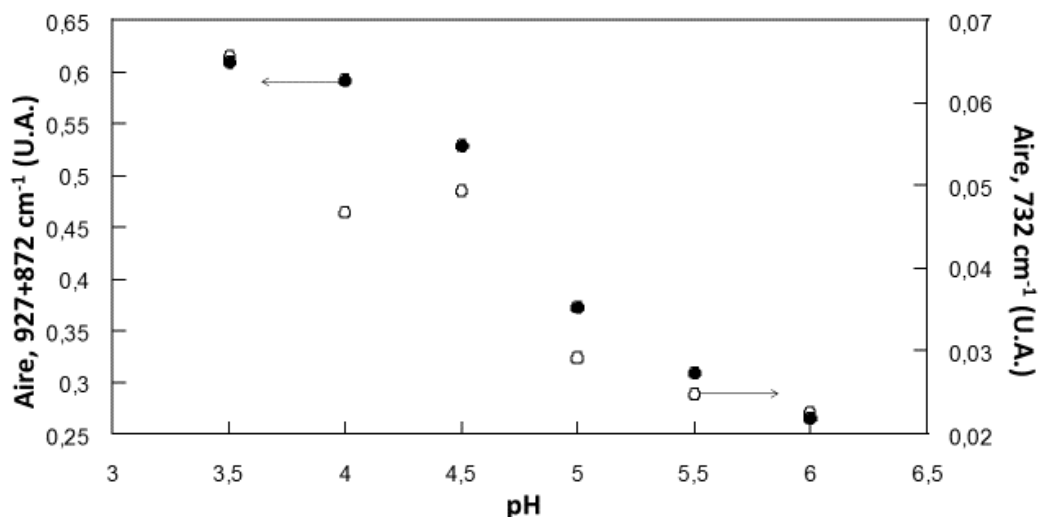


Figure V.11 : Graphe représentant l'évolution de l'aire des deux bandes 927, 872  $\text{cm}^{-1}$  (cercles noirs, ordonnées de gauche) et de la bande à 732  $\text{cm}^{-1}$  seule (cercles blancs, ordonnées de droite) en fonction du pH. Le point à pH 4,5 est surestimé à cause d'un artefact pris en compte lors de la mesure de l'aire

Quantitativement, l'aire sous le massif comprenant les bandes à 927 et 872  $\text{cm}^{-1}$  augmente avec la diminution du pH, avec une courbe en forme de S comme le montre la figure V.11. L'aire du massif à environ 732  $\text{cm}^{-1}$  augmente également avec la diminution du pH, mais l'allure de la courbe n'est pas la même. En effet, il semble que les espèces correspondant aux bandes formant le massif à environ 732  $\text{cm}^{-1}$  voient leur densité surfacique augmenter sur toute la gamme de pH, en parallèle de l'aire des bandes à 927 et 872  $\text{cm}^{-1}$ . Cette différence dans la forme de la courbe semble indiquer que les espèces associées aux deux massifs sont différentes et proviennent de comportements différents des molybdates à la surface. D'après l'interprétation faite plus haut (figures V.2 et V.10), les bandes constituant le massif à environ 732  $\text{cm}^{-1}$  proviennent de complexes monodentates adsorbés différemment à la surface de la lépidocrocite sur un site d'adsorption différent de celui prévu par la cristallographie [V.8,V.16]. Contrairement au jeu de données précédent (pH 8), il est possible d'avoir des molybdates protonés et par conséquent les rôles de donneur et d'accepteur avec la surface peuvent être modifiés ce qui pourrait expliquer les différents signaux formant le massif. Une décomposition du spectre par ajustement de courbes gaussiennes permettrait de séparer les différentes espèces.

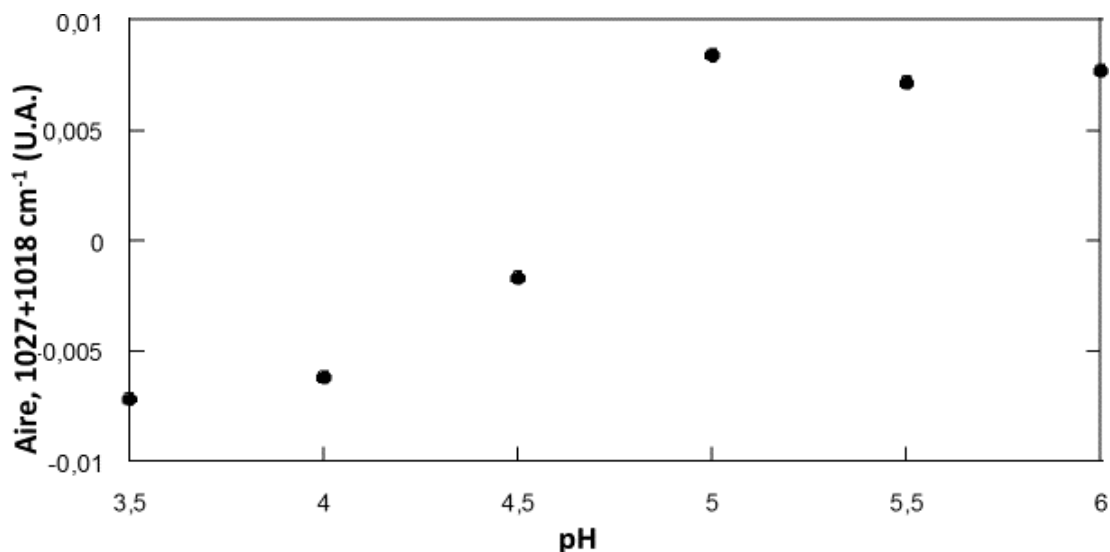


Figure V.12 : Graphe représentant l'évolution de l'aire du doublet de bandes 1027 et 1018  $\text{cm}^{-1}$  en fonction du pH.

En ce qui concerne les hydroxyles de surface, l'apparition du doublet négatif/positif dans la figure V.10 a permis de mettre en évidence la chimisorption des molybdates à la surface de la lépidocrocite. La faible largeur de raie et la conservation de la morphologie suggèrent que le suivi quantitatif de ce doublet puisse se faire en étudiant l'intensité ou l'aire totale. L'évolution de l'aire du doublet en fonction du pH de la solution permet de distinguer deux tendances (figure V.12). De pH 6 à pH 5, l'aire du doublet est à peu près constante, ce qui montre qu'il y a adsorption de molybdates à la surface sans empêcher la vibration des OH types bulk sur les faces (010). La constance du signal ne peut en aucun cas être associée à un recouvrement de surface constant puisque l'aire du doublet positif/négatif correspond à une soustraction de l'aire du pic positif à l'aire du pic négatif. Le recouvrement peut donc augmenter sans que le résultat de la soustraction ne change. L'observation des spectres à la figure V.10 confirme toutefois que l'intensité des composantes positives et négatives du doublet augmente, ce qui montre que le recouvrement de surface augmente de pH 6 à pH 5. L'absence de variation de l'aire du doublet suggère une augmentation de recouvrement sans modification de la spéciation de surface (changement de la coordinance des molybdates de surface, changement de site d'adsorption). Une seconde tendance apparaît toutefois à partir de pH 5 où l'aire totale diminue jusqu'à atteindre un plateau aux environs de pH 3,5.

La diminution de l'aire semble provenir d'une diminution de la quantité d'hydroxyles type bulk (faces (010)) à la surface de la lépidocrocite. Ce changement de tendance est en accord avec la deuxième partie de la courbe en S du signal  $972+927\text{ cm}^{-1}$  des molybdates (figure V.11) car la variation semble se stabiliser dans les deux figures. La correspondance de ces signaux suggère que l'adsorption des molybdates se fait par réarrangement des complexes initiaux, qui formeraient alors des bidentates (BB) avec des groupements OH voisins. Ces groupements seraient alors perturbés au départ par l'adsorption de molybdates sur des sites d'adsorption voisins. Plus le pH diminue, plus les OH sont protonés, ce qui permettrait aux molybdates de s'adsorber sur les sites au départ perturbés. Ces derniers seraient donc substitués par des complexes MM qui, par la même occasion, deviendraient des complexes BB.

## **b) Décomposition des spectres en courbes gaussiennes**

L'analyse des spectres bruts dans les figures V.9 et V.10 permet de faire plusieurs déductions concernant les espèces présentes à la surface de la lépidocrocite lors de la diminution du pH. L'analyse peut être affinée par la décomposition du massif en courbes gaussiennes, comme c'est le cas dans la figure V.13 pour une interface solide/solution avec la lépidocrocite à pH 4,5. Dix bandes ont pu être isolées, et la valeur du rapport signal/bruit plus élevée a permis une exploration plus sereine des différentes possibilités d'ajustement de manière à retenir la plus cohérente.

Parmi les dix bandes de la figure V.13, certaines présentent des nombres d'onde proches de ceux des bandes isolées dans la figure V.6 ( $934, 912, 832, 741\text{ cm}^{-1}$ ). En dehors de quelques variations, surtout pour la bande à  $832\text{ cm}^{-1}$ , ces bandes peuvent être attribuées aux mêmes espèces de surface que celles identifiées au cours de l'analyse de la figure V.7, soit deux complexes monodentates présents sur des sites différents. Toutefois, la disparition de la bande à  $869\text{ cm}^{-1}$  suggère la disparition d'au moins une espèce de surface à pH 4,5. D'après les travaux précédents attribuant les différents signaux sur la base de calculs DFT, les complexes de surface doivent voir leur nombres d'onde varier significativement si leur identité chimique change. Le fait que les nombres d'onde des bandes mentionnées plus haut soient presque identiques à ceux trouvés à pH 8 suggère qu'une partie des espèces associées est présente en surface à pH 4,5 (dont certaines dès pH 6) en plus de nouvelles. Seule la densité surfacique du complexe initial (atypique, secondaire) semble augmenter avec la diminution du pH. Comme il est possible de le constater à la figure V.9, l'intensité du signal entre les deux spectres est très différente, et la bande à  $869\text{ cm}^{-1}$ , n'est identifiée qu'à pH 8. Il est possible que la bande à  $878\text{ cm}^{-1}$  (provenant *a priori* d'un complexe de sphère externe puisque très large) écrase la bande à  $869\text{ cm}^{-1}$  ce qui empêche de la soupçonner au cours de l'ajustement. De plus, forcer son existence risque d'entraîner des déformations importantes du spectre et rien ne justifie de fabriquer cette bande. Ainsi, si elle est présente, elle est de faible intensité mais son absence dans la figure V.13 n'empêche pas pour autant de suivre l'évolution du complexe auquel elle correspond grâce aux autres bandes liées à la même espèce. Sa disparition totale pourrait être expliquée par la disparition de cette espèce au profit d'une autre, par réarrangement (MB  $\rightarrow$  BB) par exemple. Comme pour les sulfates à la surface de la goethite (chapitre III), toutes les bandes IR



correspondant aux espèces présentes à la surface ne sont pas retrouvées mais il est possible de baser le raisonnement sur certaines d'entre elles qui sont discriminantes.

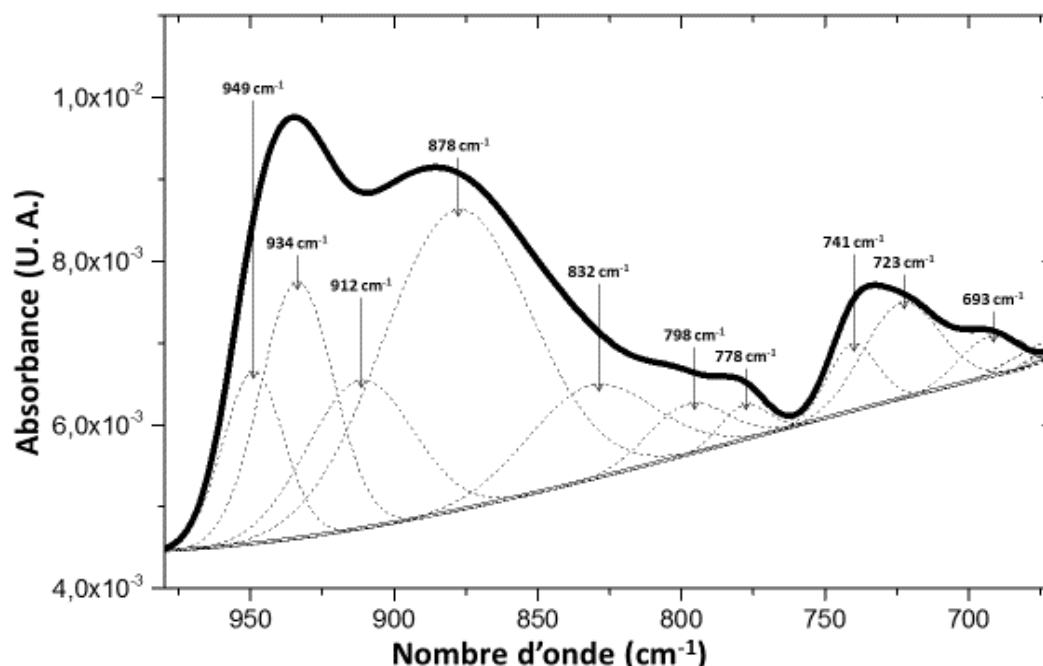


Figure V.13 : Graphe représentant le résultat de la procédure d'ajustement de gaussiennes pour la région des bandes de molybdates adsorbés sur la lépidocrocite en contact avec une solution aqueuse de molybdates à pH 4,5. Les nombres d'onde des bandes sont indiqués par des flèches verticales.

En ce qui concerne les autres bandes (949, 878, 798, 778, 723 et 693  $\text{cm}^{-1}$ ), elles appartiennent à d'autres espèces de surface dont l'existence a été suggérée lors de l'étude des spectres bruts (figures V.9 et V.10). Les bandes à 798 et 778  $\text{cm}^{-1}$  constituent l'épaule qui a été assigné plus haut à des complexes BB. D'après les calculs de simulation par ordinateur (DFT) sur lesquels s'appuient les résultats de cette étude [V.2], les complexes Bidentates Mononucléaires (BM) devraient montrer l'existence d'une bande à environ 762  $\text{cm}^{-1}$ . L'absence de cette bande (qui serait située entre deux massifs sur le spectre de la figure V.13) et la plus grande proximité de la bande à 778  $\text{cm}^{-1}$  avec la simulation théorique à 782  $\text{cm}^{-1}$  appuie le choix d'un complexe BB au détriment de l'espèce BM. Cette attribution met en évidence une contradiction importante : un complexe BB interagit plus fortement avec la surface du substrat qu'un complexe MB ce qui est censé entraîner un éclatement des bandes  $\nu_3$  plus important [V.17]. Or, attribuer un complexe BB à un nombre d'onde aussi bas revient à dire que la bande à 741  $\text{cm}^{-1}$  correspondrait à un complexe MB tellement stable que l'éclatement des bandes IR serait plus important que celui d'un complexe BB. Cela est improbable et, par conséquent, il apparaît que seul le complexe MB présentant l'éclatement le moins important (soit le complexe le moins stable à la surface de la lépidocrocite) peut se réarranger en complexe bidentate. Cela expliquerait l'existence d'un complexe BB présentant un éclatement moins important que celui d'un complexe MB indépendant, tout en ne contredisant pas les concepts de base utilisés jusqu'à présent. L'absence d'une possibilité de réarrangement du complexe MB plus favorisé, peut avoir plusieurs origines : il n'y a pas de groupements OH à proximité pour interagir (complexe isolé) ou bien les OH à proximité ne sont pas suffisamment basiques pour devenir de bons groupes partants. La modélisation de l'interaction entre les molybdates et la goéthite par un modèle CD-MUSIC relié à des mesures de co-adsorption de protons prévoit l'existence d'un bidentate binucléaire faiblement accroché à la surface de la goéthite [V.11]. La bande à 950  $\text{cm}^{-1}$  pourrait alors provenir du mode  $\nu_1$  d'un complexe BB dont le nombre d'onde aurait augmenté comme vu dans le cas des sulfates (chapitre III). Les résultats exposés en [V.11] s'appuient sur la cristallographie des matériaux et donc de la surface. L'existence d'un complexe BB faiblement adsorbé correspondrait bel et bien à ce qu'il peut se passer sur des faces (010) idéales.

Par conséquent, l'existence de la bande relativement fine à 798  $\text{cm}^{-1}$ , ainsi que sa participation à l'épaule observée, ne peuvent pas être une preuve de l'existence d'un second complexe BB moins fortement lié à la surface. La spéciation des molybdates en solution dans l'intervalle de pH étudié est

plus complexe qu'à pH 8 (figure V.1 b)), et il existe des espèces protonées de molybdates en solution. Contrairement au cas des sulfates (chapitre III), il n'est pas incohérent que des espèces protonées se retrouvent à la surface de la lépidocrocite à condition que l'adsorption ne fasse pas varier le  $pK_a$  outre mesure. La bande à  $798\text{ cm}^{-1}$  pourrait être alors la trace de l'existence de complexes MB protonés (HMB) à la surface. Sans autre interprétation disponible, et puisque la protonation est possible en solution dans l'intervalle de pH étudié, la bande à  $798\text{ cm}^{-1}$  est attribuée à un complexe HMB à la surface de la lépidocrocite. L'existence d'un complexe protoné à la surface de la ferrihydrite accompagné d'un complexe MB permet la modélisation de l'adsorption des molybdates ainsi que des tungstates [V.25].

Les bandes à  $723$  et  $693\text{ cm}^{-1}$  sont proches de la bande à  $741\text{ cm}^{-1}$  attribuée à un complexe de surface particulièrement favorisé à la surface de la lépidocrocite. Ces bandes peuvent alors correspondre à des modifications de l'environnement de l'espèce monodentate au cours de la protonation de la surface à proximité de celle-ci. Ce changement d'environnement peut provenir de la mise en place de liaisons hydrogène plus énergétiques pouvant diminuer le nombre d'onde de la bande à  $741\text{ cm}^{-1}$ . Il est important de remarquer que cette interprétation permet de trancher entre un complexe MB isolé et un complexe MB entouré de protons peu réactifs car un proton peu acide peut tout de même former des liaisons H avec son environnement. Le complexe MB favorisé, situé sur un défaut des faces (010) de la lépidocrocite est entouré de OH non réactifs avec lesquels il interagit.

Parmi les différentes valeurs de pH testées, une majorité de bandes est présente dès pH 6 alors que certaines apparaissent pour une valeur de pH un peu plus élevée, ce qui donne des indices supplémentaires pour l'attribution des bandes et permet alors de confirmer les attributions faites ici à pH 4,5.

La figure V.14 montre l'évolution des bandes identifiées par ajustement de gaussiennes avec le pH. Pour plus de clarté, les bandes ont été séparées en plusieurs groupes. Les faibles variations du nombre d'onde, en parallèle de la variation du pH permettent notamment d'identifier les bandes de nombre d'onde proche de leurs attributions faites lors de l'analyse de la figure V.6 (adsorption de molybdates à pH 8, variation de la concentration).

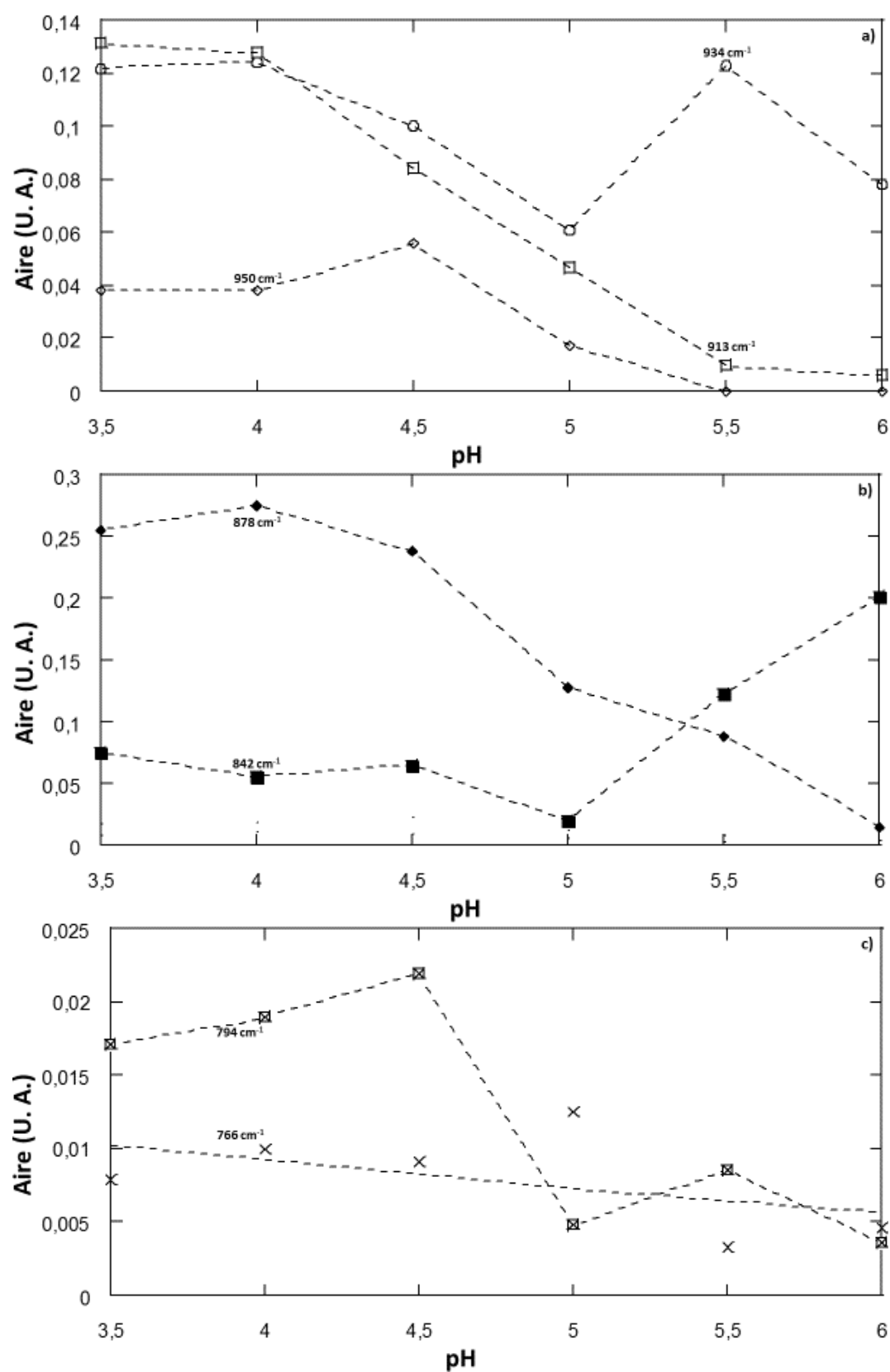
Dans la figure V.14 a), l'évolution des bandes à  $950$ ,  $934$  et  $919\text{ cm}^{-1}$  peut être observée. La composante à  $950\text{ cm}^{-1}$  n'est observable qu'à partir pH 5,5 et présente l'augmentation la plus importante entre pH 5,5 et pH 4,5. Son apparition au cours de la diminution de pH et son augmentation met en évidence le brusque changement de spéciation des molybdates avec la diminution du pH. Cette variation semble appuyer l'attribution, faite sur la base de la figure V.13, de la bande à  $950\text{ cm}^{-1}$  aux complexes BB. En ce qui concerne la bande à  $934\text{ cm}^{-1}$  (mode d'élongation symétrique des liaisons Mo-O de complexes MB « idéaux »), elle semble très légèrement augmenter avec la diminution du pH, comme semble l'indiquer la tendance globale, ce qui est en accord avec une augmentation de l'adsorption avec la diminution du pH comme remarqué dans des travaux précédents [V.1]. La bande à  $913\text{ cm}^{-1}$  (élongation asymétrique des liaisons Mo-O de complexes MB de surface), elle, augmente sur tout l'intervalle de pH. Cette dernière n'augmente pas de manière continue entre pH 6 et pH 3,5 : l'augmentation majeure a lieu à partir de pH 5,5 et présente une allure linéaire à partir de cette valeur. L'augmentation soudaine des complexes MM a lieu pour une valeur de pH inférieure à pH 5, valeur à laquelle les complexes BB semblent apparaître et augmenter. Cette observation suggère que le saut d'adsorption des complexes BB et MB est le même (activation pour la même valeur de pH) et que le réarrangement des complexes MB en BB sans diminution des bandes caractéristiques des MM appuie le fait que deux environnements existent sur les faces (010) de la lépidocrocite : un dans lequel les sites d'adsorption sont suffisamment proches (ou réactifs) pour permettre le réarrangement  $MB \rightarrow BB$ , et un autre dans lequel deux MM distincts sont plus susceptibles de se former.

La figure V.14 b) s'intéresse à l'évolution des bandes les plus larges du massif, ces dernières sont donc *a priori* associées à des complexes de sphère externe [V.24]. La possibilité que plusieurs complexes de sphère externe existent s'appuie sur le fait que les molybdates en solution peuvent se protoner dans l'intervalle de pH étudié, la distribution au niveau de la surface ne sera toutefois *a priori* pas la même qu'en solution [V.25]. La figure V.14 b) met en évidence l'augmentation de la bande à  $878\text{ cm}^{-1}$  et la diminution de la bande à  $842\text{ cm}^{-1}$ , qui augmente faiblement tout en restant basse à partir de pH 5, valeur à laquelle les complexes BB et MB semblent augmenter fortement. En parallèle, la bande à  $878\text{ cm}^{-1}$  voit son aire augmenter dès pH 6 ce qui serait cohérent, en association avec la largeur de cette raie, avec une espèce  $\text{HMoO}_4^-$  dont la concentration augmente à partir de pH 6. La forte augmentation de cette espèce dès pH 6, bien qu'improbable, peut être due à la combinaison de plusieurs

facteurs : la protonation des molybdates entraîne en même temps l'augmentation des espèces  $\text{HMoO}_4^-$  et la diminution des espèces  $\text{MoO}_4^{2-}$  ce qui creuse l'écart entre les concentrations des deux espèces au voisinage de la surface. De plus, l'adsorption de complexes de sphère externe nécessite le respect de l'équilibre des charges et par conséquent la perte d'une espèce  $\text{MoO}_4^{2-}$  va devoir être remplacée par deux espèces  $\text{HMoO}_4^-$  à même charge de surface. Enfin, la charge de surface augmente avec la diminution du pH, ce qui va nécessiter l'augmentation de la quantité de complexes de sphère externe au voisinage de la surface. L'ensemble de ces facteurs combinés peut expliquer une variation aussi précoce de ces deux espèces au voisinage de la surface alors que la spéciation en solution est tout autre (figure V.1 a)). L'augmentation des complexes de sphère interne peut expliquer la diminution plus abrupte de la bande à  $842\text{ cm}^{-1}$  mais ne semble pas impacter la variation de la bande à  $878\text{ cm}^{-1}$ . La protonation entraîne une baisse de la symétrie des molybdates mais aucune autre bande large n'a été mise en évidence.

Au niveau de la figure V.14 c), les composantes de l'épaulement apparu dès le début de l'expérience en descente de pH sont analysées. L'interprétation faite à la figure V.13 attribue la bande à  $794\text{ cm}^{-1}$  à des complexes BB et la bande à  $766\text{ cm}^{-1}$  ( $778\text{ cm}^{-1}$  dans la figure V.12) à un complexe MB protoné (HMB). En ce qui concerne la bande à  $794\text{ cm}^{-1}$ , son aire est basse entre pH 6 et pH 5 puis augmente fortement (multipliée par 4) à pH 5. Elle semble ensuite diminuer faiblement entre pH 5 et 3,5. Cette évolution est en accord avec le comportement des OH de surface de la lépidocrocite (figure V.12) ainsi que l'évolution de la bande à  $950\text{ cm}^{-1}$  (figure V.14 a)), et semble donc confirmer l'attribution de la bande à  $950\text{ cm}^{-1}$  au mode d'élongation symétrique d'un complexe BB de surface. L'augmentation globale de la bande à  $766\text{ cm}^{-1}$  est en accord avec la formation d'un complexe HMB par protonation d'un complexe MB ou adsorption d'une espèce protonée en solution.

L'évolution des bandes à  $736$ ,  $723$  et  $707\text{ cm}^{-1}$  est présentée à la figure V.14 d). La bande à  $736\text{ cm}^{-1}$  est attribuée à un complexe monodentate particulièrement stable à la surface de la lépidocrocite, qui est adsorbé sur un défaut de surface comme il a été proposé plus haut (III.1.a)). Les bandes à  $723$  et  $707\text{ cm}^{-1}$  ont été observées seulement pour cette étude en descente de pH et ont été attribuées à des espèces MM proches de celles qui donnent lieu à la bande à  $736\text{ cm}^{-1}$  mais présentent des environnements (configuration des liaisons H par exemple) différents. La figure V.14 d) montre l'erreur de ce raisonnement car la bande à  $723\text{ cm}^{-1}$  apparaît à pH 5,5 et augmente fortement à pH 5, rejoignant la tendance mise en évidence pour les bandes à  $950$  et  $766\text{ cm}^{-1}$  et justifiant leur association à des complexes BB. Il est alors possible que cette bande provienne de la levée de dégénérescence des bandes  $\nu_3$  en conséquence du passage d'un complexe MB à un complexe BB. L'éclatement des bandes  $\nu_3$  devient alors conséquent ( $94\text{ cm}^{-1}$  en moyenne contre  $44\text{ cm}^{-1}$  à la figure V.7). Cette augmentation de l'éclatement montre que le complexe BB est beaucoup plus stable que le complexe MB correspondant (sur les parties « idéales » des faces (010) de la lépidocrocite. Cela n'est pas incohérent avec les sites d'adsorption présent sur les faces (010) idéales de la lépidocrocite. Ces derniers sont des OH pontants, ou  $\mu\text{-OH}$  (chapitre I, I.1.), qui sont peu réactifs et sont susceptibles de former des complexes Monodentate Binucléaires (MB), comme prédit par la simulation [V.26] dont il est possible d'imaginer qu'ils soient moins stables que des complexes MM, dans lesquels les adsorbats sont plus alignés avec le centre métallique (sigma donation défavorisée). Le passage d'un complexe MB à un complexe BB redonne un environnement octaédrique au Fe(III) de surface et le rend alors plus stable, ce qui résulte en un éclatement plus important des bandes  $\nu_3$ . Les molybdates, eux, conservent leur géométrie tétraédrique, comme démontré par simulation DFT [V.1]. Les bandes à  $736$  et  $707\text{ cm}^{-1}$  quant à elles semblent augmenter un peu avec la baisse du pH. L'entité associée pourrait être une espèce protonée de surface (HMB). La même allure de ces bandes tend à confirmer l'hypothèse selon laquelle elles proviennent de la même espèce avec un environnement différent. L'apparition du triplet n'est pas observée dans cet intervalle de pH, ce qui indique que la modification de l'environnement du complexe MB décrit a eu lieu entre pH 8 et pH 6.



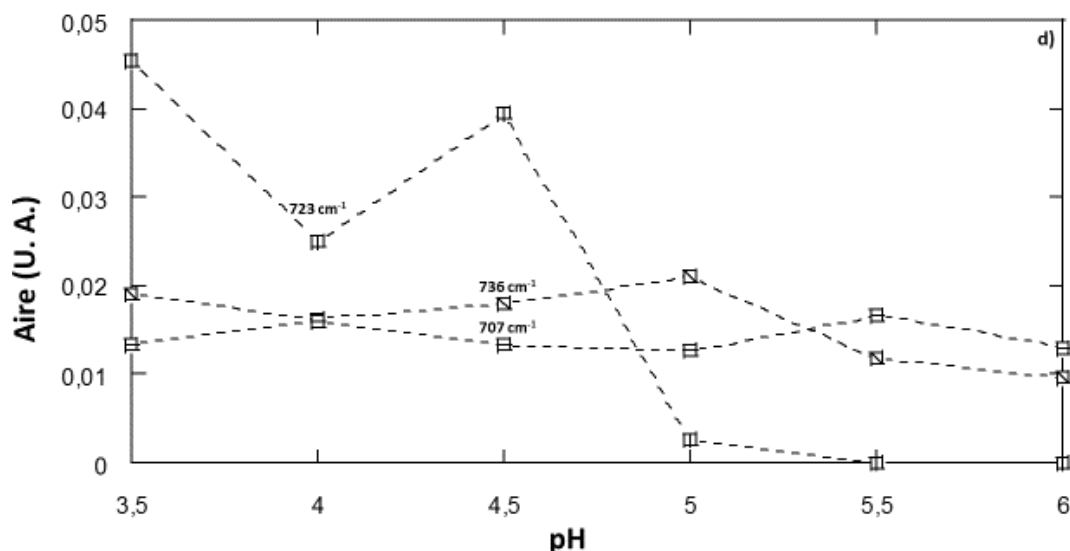


Figure V.14 : Graphes représentant l'évolution de l'aire des bandes identifiées par ajustement de courbes gaussiennes dans les régions a) 950 à 900  $\text{cm}^{-1}$ , b) 900 à 800  $\text{cm}^{-1}$ , c) 800 à 750  $\text{cm}^{-1}$  et d) 750 à 700  $\text{cm}^{-1}$  en fonction du pH de la solution. Les différents nombres d'onde des bandes sont placés à côté des symboles comme légende. La droite en c) est un guide pour suivre l'évolution globale de l'aire de la bande à 766  $\text{cm}^{-1}$ .

#### IV. Conclusion

Ce chapitre visait à améliorer la compréhension de l'adsorption des molybdates à la surface de la lépidocrocite pour pouvoir ensuite rationaliser le séchage de cette interface. Dans un premier temps, l'interface solide/solution à pH 8 a été étudiée et la concentration de molybdates est modifiée sur une large gamme ( $10^{-5}$  à  $10^{-3}$  mol/L). Les résultats permettent de mettre en évidence une bande 748  $\text{cm}^{-1}$  qui n'a pas été observée précédemment sur le même système dans la littérature. Cette dernière a pu être attribuée à un complexe monodentate adsorbé sur des défauts de la goethite justifiant la réactivité inattendue des faces (010) majoritaires. Les complexes secondaires, présentant le plus petit éclatement, ont confirmé l'attribution de ces signaux à des complexes Monodentates Binucléaires « conventionnels ». Les précédents travaux réalisés sur ce système ont permis d'attribuer l'ensemble des modes de vibration visibles sur la base des épaulements. L'absence de modification de la morphologie de la région 1120 à 690  $\text{cm}^{-1}$  a permis de proposer un faible recouvrement de surface, notamment dû au pH élevé de la solution. L'étude rapide de l'évolution des bandes de déformation des hydroxyles de surface de la lépidocrocite a confirmé que les faces principales pour l'adsorption sont bel et bien les faces (010). Une procédure d'ajustement de courbes gaussiennes a été réalisée dans le but d'affiner encore l'attribution des bandes IR, ce qui a confirmé les interprétations faites sur les spectres bruts et a également mis en évidence une faible densité de sites d'adsorption. Un complexe de sphère externe a pu être mis en évidence grâce à ce traitement.

L'étude de l'influence du pH sur la spéciation des molybdates, et notamment au niveau de la bande nouvellement observée à 748  $\text{cm}^{-1}$ , a été faite par la suite et a mis en évidence l'importante modification du spectre tant en intensité qu'en morphologie entre pH 8 et pH 6. L'apparition d'un épaulement bathochrome associé à des travaux de simulation numérique issus de la littérature a permis de proposer l'existence de complexes Bidentates Binucléaires (BB) à la surface de la lépidocrocite. La bande seule à environ 748  $\text{cm}^{-1}$  devient multiple dès pH 6 et cette modification, jamais décrite auparavant, perdure jusqu'à pH 3,5. La décomposition des spectres en courbes gaussiennes a été utilisée pour attribuer les différentes bandes composant le massif aux différents modes de vibration possibles. Bien que certaines bandes ne soient pas retrouvées entre pH 8 et pH 6 (869  $\text{cm}^{-1}$  notamment), l'attribution a pu être faite en mettant en évidence des complexes Monodentates Binucléaires (MB) justifiant la faible réactivité des faces (010) de la lépidocrocite, ces complexes monodentates sur les défauts des faces (010), des BB provenant du réarrangement à bas pH des complexes MB et également un complexe HMB certainement adsorbé sur des sites « classiques » de la surface. Deux types de complexes de sphère externe ont également pu être mis en évidence grâce à ce traitement. Ces derniers

ont été associés aux espèces non-protonées ( $\text{MoO}_4^{2-}$ ) et mono-protonée ( $\text{HMoO}_4^-$ ) de l'adsorbat. L'ajustement de gaussiennes a également permis de mettre en évidence la grande affinité des complexes BB pour la surface (010) idéale de la lépidocrocite sur la base de l'évolution de l'aire des composantes du massif à environ  $752\text{ cm}^{-1}$ .

Fort de ces nouveaux éléments, l'adsorption des molybdates à la surface de la lépidocrocite est mieux comprise.

## Bibliographie :

- [V.1] Davantès, A.; Costa, D.; Lefèvre, G. *J. Phys. Chem. C* **2016**, 120, 11871-11881
- [V.2] Davantès, A. Apport de la spectroscopie infra-rouge in situ à l'étude des réactions de complexation à l'interface solide/solution. Ph.D., Université Pierre et Marie Curie, Paris, Sept. 2015
- [V.3] Frost, R., L.; Musumeci, A., W.; Martens, W., N.; Adebajo, M., O.; Bouzaid, J. *J. Raman Spectrosc.* **2005**, 36, 925-931
- [V.4] Davantès, A.; Lefèvre, G. *Eur. Phys. J.-Spec. Top.* **2015**, 224, 1977-1983
- [V.5] Busey, R., H.; Keller Jr., O., L. *J. Chem. Phys.* **1964**, 41, 1, 215-225
- [V.6] Weckler, B.; Lutz, H., D. *Eur. J. Sol. State Inor.* **1998**, 35, 531-544
- [V.7] Lewis, D., G.; Farmer, V., C. *Clay Miner.* **1986**, 21, 93-100
- [V.8] Boily, J.-F.; Kozin, P., A. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2014**, 141, 567-578
- [V.9] Abdelaal, S.; Elmaghraby, E., K.; Abdelhady, A., M.; Youssf, M.; Rashad, A., M.; Bashter, I., I.; Helal, A., I. *Diamond Relat. Mater.* **2020**, 101, 107613-108629
- [V.10] Fuente, E. ; Menéndez, J., A. ; Diez, M., A. ; Suárez, D. ; Montes-Moràn, M., A. *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 6350-6359
- [V.11] Rietra, R., P., J., J.; Hiemstra, T.; Van Riemsdijk, W., H. *Geochim. Cosmochim. Acta* **1999**, 63, 19/20, 3009-3015
- [V.12] Koch, W., Holthausen, M., C. 8 Molecular Structure and Vibrational Frequencies. *A chemist's to Density Functional Theory*, 2, Wiley-VCH: Verlag, 2001 130-134
- [V.13] Hiemstra, T.; Van Riemsdijk, W., H. *J. Colloid. Interface Sci.* **2006**, 301, 1-18
- [V.14] Paul, K., W.; Borda, M., J.; Kubicki, J., D.; Sparks, D., L. *Langmuir* **2005**, 21, 92-103
- [V.15] Hiemstra, T.; Van Riemsdijk, W., H. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2007**, 71, 5913-5933
- [V.16] Hiemstra, T.; Van Riemsdijk, W., H. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2007**, 71, 5193-5933
- [V.17] Ritzhaupt, G.; Devlin, J., P. *J. Chem. Phys.* **1975**, 62, 1982-1986
- [V.18] Sing, K., S., W.; Everett, D., H.; Haul, R., A., W.; Moscou, L.; Pierotti, R., A.; Rouquérol, J.; Siemieniowska, T. *Pure Appl. Chem.* **1985**, 57, 4, 603-619
- [V.19] Giles, C., H.; Smith, D. *J. Colloid Interface Sci.* **1974**, 47, 755-765
- [V.20] Davantès, A.; Lefèvre, G. *J. Phys. Chem. A* **2013**, 117, 12922-12929
- [V.21] Das, S.; Hendry, M., J. *Appl. Geochem.* **2013**, 28, 194-201
- [V.22] Hug, S., J.; Bahnemann, D., J. *J. Electron Spectrosc.* **2006**, 150, 208-219
- [V.23] Wan, J.; Simon, S.; Deluchat, V.; Dictor, M.-C.; Dagot, C. *J. Environ. Sci. Heal. A* **2013**, 48, 1272-1279
- [V.24] Ahrland, S. *Coordin. Chem. Rev.* **1972**, 8, 21-29
- [V.25] Kallay, N.; Zalac, S. *J. Colloid Interface Sci.* **2000**, 230, 1-11
- [V.26] Otte, K.; Schmahl, W., W. ; Pentcheva, R. *J. Phys. Chem. C* **2013**, 117, 15571-15582

# **Chapitre VI : Séchage d'une solution de molybdate de sodium à l'interface avec la lépidocrocite : étude de l'effet de la concentration en adsorbat et de l'influence du rinçage**





## I. Introduction

Dans le chapitre V, il a été question d'étudier la spéciation des molybdates à la surface de la lépidocrocite en équilibre avec la solution. Les résultats ont permis d'affiner la spéciation et de mettre en évidence des réarrangements en fonction de la charge de surface. Une fois l'interface solide/solution approfondie (notamment à pH 8, où la spéciation des ions molybdate est assez simple), il va être intéressant d'étudier le séchage de ce type d'interface. Le séchage d'un tel système est inédit, contrairement au système sulfate/goethite qui a déjà fait l'objet de quelques publications.

Dans ce chapitre, l'interface solide/solution séchée est à pH 8 dans le but de conserver une spéciation de départ simple des molybdates en solution. De cette façon, l'état du système après séchage donnera facilement des indications sur l'évolution de la spéciation de surface. Par exemple, les polymolybdates ne peuvent pas se former en solution à pH 8, ce qui veut dire que l'éventuelle apparition de polymolybdates après séchage d'une telle interface impliquera des changements importants au niveau de la solution et/ou de la surface. Puisque l'un des objectifs de ce chapitre est d'identifier des polymères s'ils existent après accumulation des monomères au cours du séchage, l'effet de la concentration en solution à l'état initial (interface solide/solution) va être étudié.

De la même façon que pour les sulfates, les hypothèses génériques pour ce type de système sont posées :

- Comme vu précédemment (chapitre II, II.4.b)), le pH de la solution en présence du substrat diminue à pH initial 8 alors qu'il ne fait qu'augmenter en l'absence de lépidocrocite (solutions aqueuses, pH 8). Par conséquent, la charge de surface de la lépidocrocite ne peut que diminuer au cours du séchage dans ces conditions. Les tendances mises en évidence par les calculs PHREEQC donnent des conclusions thermodynamiques.
- L'idée au cours du séchage est de neutraliser les séparations de charges dans le système. Cela limite les types d'adsorbats susceptibles d'exister à la surface de la lépidocrocite : MBH, MBNa, BB.
- Les seuls précipités présents à la surface de la lépidocrocite sont dus à l'électrolyte support qui arrive en sursaturation avant les molybdates et entraîne *a priori* la formation de germes amorphes de NaCl car les activités des molybdates ne sont pas suffisamment élevées d'une part, et ces derniers vont avoir tendance à s'adsorber par ailleurs. Sur la base des pH initiaux, ainsi que du PCN du substrat (environ 7.7 [VI.1]), l'espèce  $\text{NaMoO}_4$  adsorbée n'est pas censée être majoritaire.
- Le séchage n'est pas obtenu par évaporation « naturelle », il est forcé grâce à l'application d'un flux de gaz d'humidité connue (environ 1%HR). Il n'est donc pas étonnant d'avoir une concentration importante de complexes de sulfate présents en sphère externe. Ce point est aussi vrai dans le cas d'électrolytes en solution.
- Le dépôt de lépidocrocite initial (avant l'étape d'adsorption) est délimité par les bordures du cristal ATR donc toutes les espèces présentes dans le dépôt sont détectées par le spectromètre. L'hypothèse de travail dans ce chapitre est toujours que l'échantillon est homogène.

## II. Partie expérimentale

Les protocoles des expériences de séchage dont les résultats sont analysés ici sont détaillés ailleurs dans le manuscrit (Matériel et Méthodes Expérimentales, II.5.). Pour faire un court rappel, une fois le dépôt de lépidocrocite réalisé, une étape d'hydratation est effectuée. L'étape d'adsorption suit une fois qu'un état stationnaire est atteint selon les critères spectroscopiques mentionnés dans les méthodes expérimentales. Les conditions expérimentales de l'étape d'adsorption sont les suivantes : pH 8, 0,01 mol/L de chlorure de sodium et une concentration variable ( $10^{-4}$  mol/ ou  $10^{-3}$  mol/) de molybdates.

Une fois l'état stationnaire atteint dans l'étape d'adsorption, le protocole de séchage est le même que celui mentionné dans les méthodes expérimentales avec les étapes de chasse et de séchage à 100

mL/min à basse humidité relative ( $\approx 1\%$ ). Pour l'obtention d'un précipité d'heptamolybdate, ce dernier a été obtenu en solution (0,01 mol/L, pH 3) puis séché selon le même protocole de séchage pour être dans des conditions analogues à ce qui est censé arriver au niveau de la solution en contact avec le film.

### III. Résultats et discussion

#### 1. Séchage simple : discrimination des polymolybdates déposés, adsorbés ou simple agrégat de complexes de sphère externe

Le premier point à vérifier dans les résultats de séchage des molybdates à l'interface avec la lépidocrocite est de voir si les molécules non-adsorbées forment plutôt un précipité très hydraté (complexes de sphère externe étendus) ou un polymolybdate déposé ou adsorbé en surface. Pour cela, les superpositions de spectres de résidus obtenus après séchage (état stationnaire) des solutions aqueuses (en l'absence de solide) de composition et de pH différent sont étudiées (figures VI.1 et VI.2). La correspondance des bandes est le critère discriminant ici puisque les résidus obtenus après séchage présentent une espèce prédominante (polymolybdates ou précipité).

La figure VI.1 permet de comparer les résultats du séchage obtenu pour des interfaces à  $10^{-4}$  mol/L de molybdates (a) ainsi qu'à  $10^{-3}$  mol/L de molybdates (b) à de l'heptamolybdate de sodium qui est un type de polymolybdate généralement utilisé dans le cadre d'imprégnations de solides [VI.2, VI.3]. Ce dernier a tout d'abord été obtenu en solution puis séché selon un protocole similaire à celui utilisé dans le cas d'une opération de séchage standard. Il est possible de remarquer que, quelle que soit la concentration initiale à l'interface solide/solution, le massif obtenu après séchage est trop fin pour correspondre à celui des heptamolybdates. Il est notamment possible de le voir au niveau du signal à environ  $710\text{ cm}^{-1}$  qui n'est retrouvé nulle part dans les résultats de séchage des interfaces solide/solution. Cette bande correspond dans la littérature à un mode normal de l'heptamolybdate [VI.4] et son absence est déjà une indication de l'absence de polymolybdates en majorité suite au séchage de l'interface. Au-delà de la largeur du massif et de la bande à environ  $710\text{ cm}^{-1}$ , les morphologies des massifs sur l'intervalle  $990$  à  $770\text{ cm}^{-1}$  sont différentes entre les interfaces solide/gaz et l'heptamolybdate de sodium. Ainsi, la bande à  $950\text{ cm}^{-1}$  correspondant à un mode normal de l'heptamolybdate ( $A_1(v_2)$ ) hydraté [VI.4] n'est pas retrouvée dans les spectres exposés dans la figure VI.1. La situation est identique pour la figure VI.1 b) au niveau de la bande à environ  $900\text{ cm}^{-1}$  qui provient également d'un mode normal de l'heptamolybdate ( $A_1(v_1)$ ). Il est important de remarquer que cette bande n'est pas retrouvée pour une concentration initiale de  $10^{-3}$  mol/L alors qu'elle correspond à une bande du produit de séchage obtenu à partir d'une interface solide/solution à  $10^{-4}$  mol/L de molybdates. L'absence des bandes à  $950\text{ cm}^{-1}$  ( $A_1(v_2)$ ) [VI.4] et  $854\text{ cm}^{-1}$  ( $B_2(v_{68})$ ) [VI.4] permet de proposer que les espèces observées dans la figure VI.1 a) ne correspondent pas à des polymolybdates déposés à la surface de la lépidocrocite. Cette figure montre également la présence d'une bande large à environ  $804\text{ cm}^{-1}$  ( $B_1(v_{46})$ ) [VI.4] qui est superposée à une bande fine dans le cas de l'interface solide/gaz. La faible largeur de raie fait penser à un complexe de sphère interne plutôt qu'à un polymolybdate qui montre des largeurs de bande plus importantes et des bandes moins éparpillées. L'ensemble de ces points semble orienter le raisonnement vers une absence d'heptamolybdate de sodium en surface suite au séchage de l'interface solide/solution à pH 8. Cette interprétation est en accord avec le modèle de séchage proposé au chapitre II qui montre qu'une partie de l'évolution de la spéciation de surface est en accord avec la tendance extraite de l'étude de l'interface solide/solution.

Cette interprétation est en accord avec le fait que la base la plus forte présente en solution contrôle le pH en solution, et donc son évolution au cours du séchage. Cela implique que tout au long du séchage, le pH ne fait que diminuer dans la solution (à cause de la consommation des ions hydroxydes en excès, chapitre II, II.4.) et en retour, la surface se retrouve donc chargée négativement. L'intérêt était notamment de sonder indirectement le stade du film fin de molécules d'eau (quelques monocouches) qui présente des propriétés particulières et dans lequel le pH n'est pas nécessairement défini.

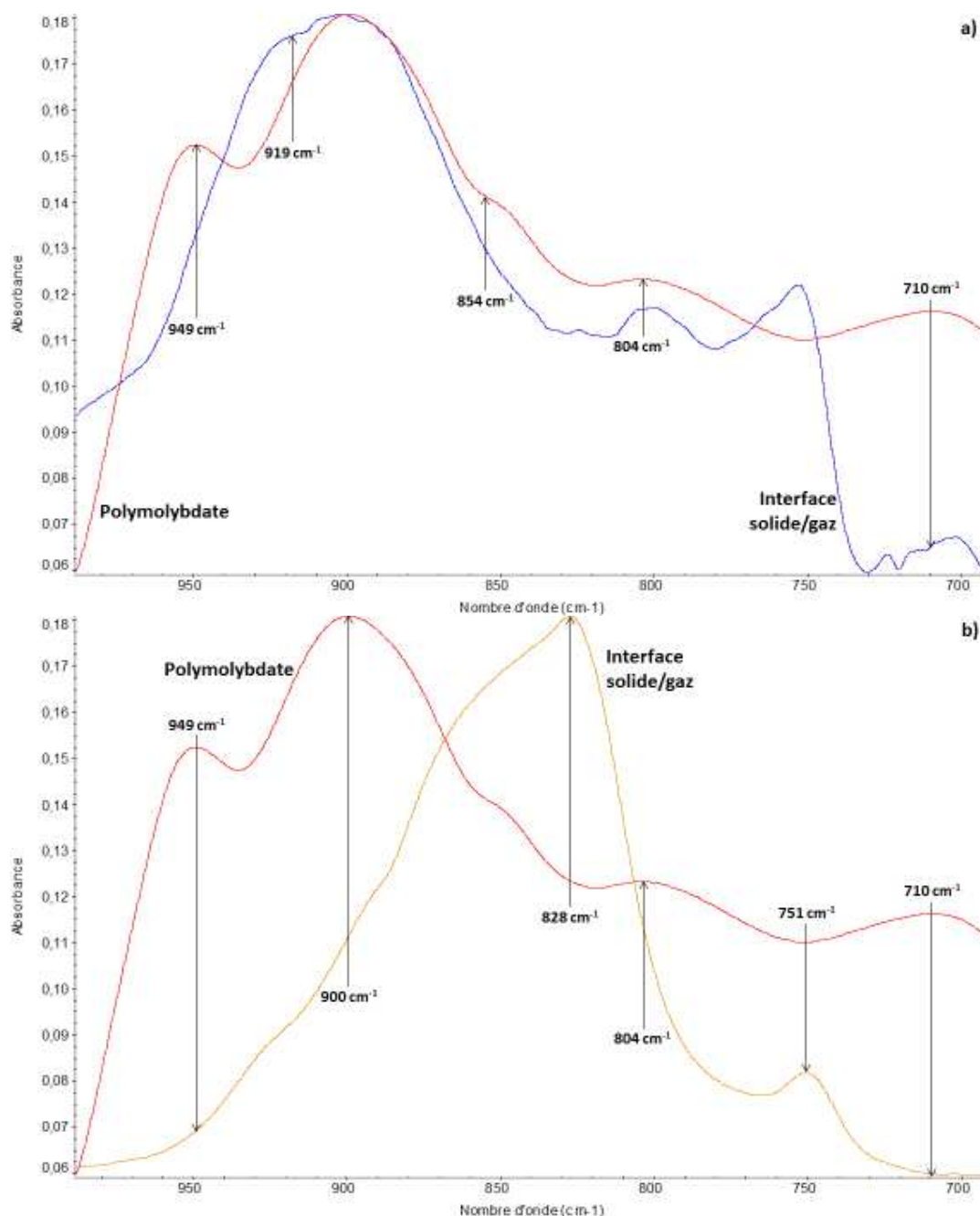


Figure VI.1: a) Spectre différentiel de l'interface solide/solution à  $10^{-4}$  mol/L de molybdates après séchage (bleu) et du spectre obtenu après séchage d'une solution aqueuse à  $10^{-2}$  mol/L de molybdates (pH 3,  $10^{-2}$  mol/L NaCl) sans solide (rouge) et b) même couple de spectres avec l'interface solide/solution à  $10^{-3}$  mol/L de molybdates (jaune). Pour les spectres différentiels (bleu et jaune), le spectre soustrait est celui du film fin de particules après fabrication. Les spectres sont normalisés. Les nombres d'ondes des bandes se trouvant dans un spectre et pas clairement dans l'autre sont marqués par des flèches verticales.

L'accumulation de monomères au voisinage de la surface solide aurait pu éventuellement favoriser la polymérisation dans ces conditions un peu particulières. Les résultats montrent que ce n'est pas le cas. La figure VI.1 ne peut *a priori* répondre qu'à la question concernant les polymolybdates déposés. Concernant les polymolybdates adsorbés (provenant de la polymérisation de surface par exemple), des travaux réalisés à la surface de l'hématite à pH 4 [VI.5] mettent en avant les bandes à 970, 948, 931, 904 et 882  $\text{cm}^{-1}$  comme provenant d'un polymolybdate formé à la surface du substrat. Sur ces bandes, seuls les signaux à 931, 904 et 882  $\text{cm}^{-1}$  pourraient être présents dans le massif centré à environ 900  $\text{cm}^{-1}$  bien qu'aucun épaulement correspondant précisément à ces nombres d'onde ne soit retrouvé. Des polymères en surface ne sont donc pas prédominants à la surface de la lépidocrocite.

S'il n'est pas question de polymères déposés à la surface de la lépidocrocite après élimination de l'eau et ce quelle que soit la concentration de départ, alors il va être intéressant de voir si l'adsorbat est présent sous forme de complexes de sphère externe (à la surface ou non) et si ce dernier est accompagné de complexes de sphère interne ou non. Pour cela, le spectre d'un précipité de molybdate de sodium est comparé aux spectres des produits de séchage obtenus pour des concentrations initiales en molybdates de  $10^{-4}$  mol/L (figure VI.2 a)) et  $10^{-3}$  mol/L (figure VI.2 b)). La première observation est que les spectres ont des morphologies similaires à la figure b) (maxima à environ  $828\text{ cm}^{-1}$  pour l'interface solide/gaz et  $832\text{ cm}^{-1}$  pour le précipité de molybdate de sodium à la figure a)), par conséquent il est beaucoup plus probable que des complexes de sphère externe éloignés de la surface (précipité hydraté) soient présents à la surface de l'interface solide/gaz la plus chargée en molybdates.

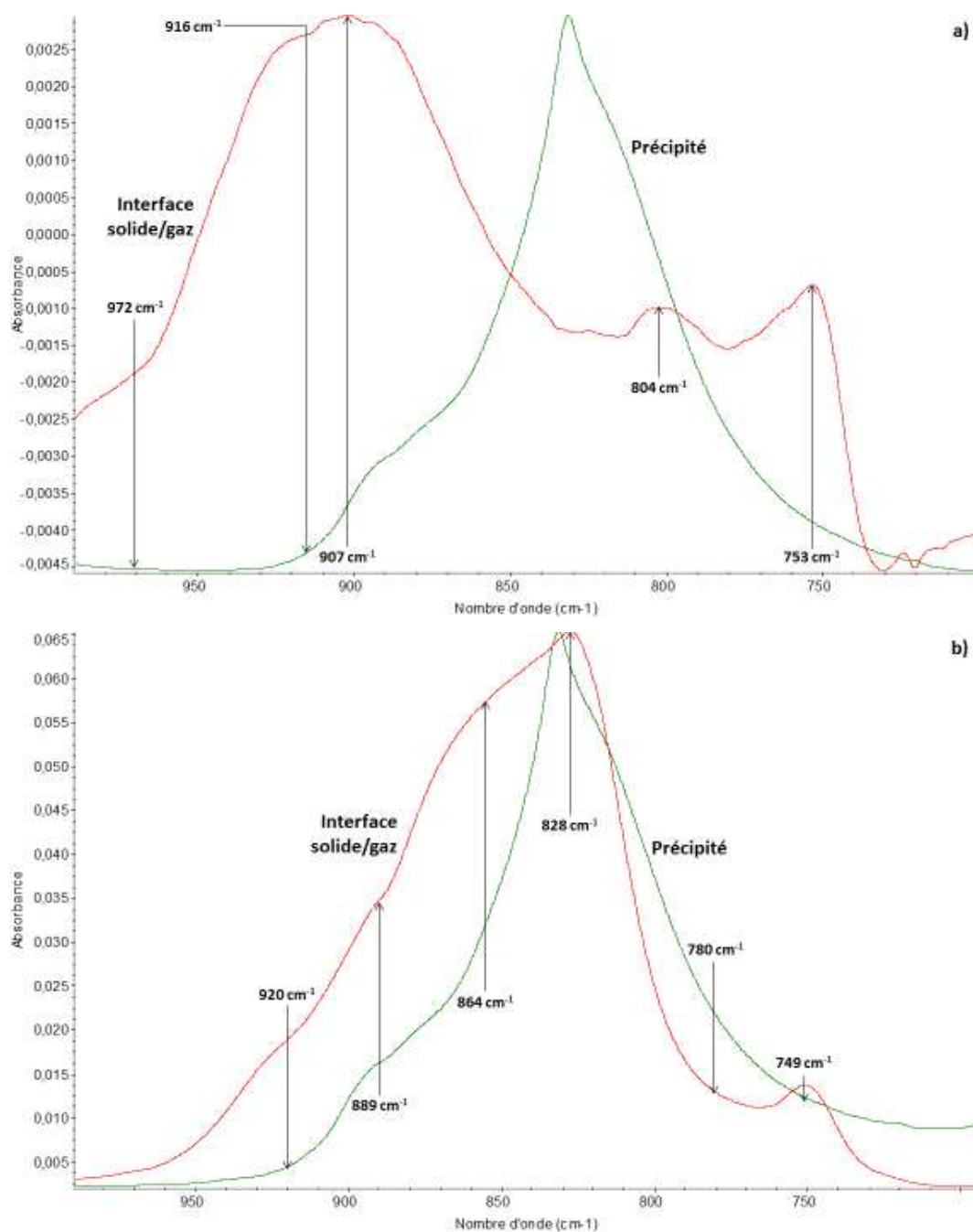


Figure VI.2: a) Spectre différentiel de l'interface solide/solution à  $10^{-4}$  mol/L de molybdates après séchage (rouge) et du spectre obtenu après séchage d'une solution aqueuse à  $10^{-4}$  mol/L de molybdates (pH 8,  $10^{-2}$  mol/L NaCl) sans lépidocrocite (vert) et b) même couple de spectres avec l'interface solide/solution à  $10^{-3}$  mol/L de molybdates (même code couleur). Pour les spectres différentiels, le spectre soustrait est celui du film fin de particules après fabrication. Les spectres sont normalisés.

Quelques signaux permettent toutefois d'avancer que ces complexes ne sont pas les seuls retrouvés à la surface : la bande isolée du massif à environ  $749\text{ cm}^{-1}$  et l'épaule à environ  $920\text{ cm}^{-1}$  ne sont pas retrouvés dans le spectre du précipité et marquent l'existence de structures nécessitant la surface pour exister. De plus ces signaux, notamment la bande isolée à environ  $749\text{ cm}^{-1}$ , font penser à l'éclatement de la bande  $\nu_3$  des ions molybdate en solution dans le sens où ce signal à  $749\text{ cm}^{-1}$  est relativement fin et éloigné du signal du précipité. Ces points sont autant d'arguments dans le sens de la présence de complexes (sphère externe ou sphère interne) de surface, majoritaires après séchage de la solution la plus diluée.

En conclusion, le séchage des solutions aqueuses de molybdates en présence d'un film de lépidocrocite semble entraîner la formation de précipités amorphes et hydratés de molybdate de sodium à la surface de la lépidocrocite, formant des bandes larges, accompagnés par des complexes de sphère interne.

## 2. Séchage simple : Comparaison entre interface solide/solution et interface solide/gaz

Après avoir établi que les ions molybdate à l'interface lépidocrocite/solution ne polymérisent pas à la surface du substrat au cours du séchage d'interfaces solide/solution à pH faiblement basique ( $\approx 8$ ), il va être intéressant d'approfondir le changement de spéciation que subissent les ions molybdate au cours du passage d'une interface solide/solution à une interface solide/gaz. Dans un premier temps, la région  $990$  à  $700\text{ cm}^{-1}$  (figures VI.3 et VI.4), caractéristique des signaux de molybdate [VI.5, VI.6], va être examinée puis la région  $1065$  à  $985\text{ cm}^{-1}$  (figure VI.5) va l'être également. Cette dernière montre une partie des signaux caractéristiques des hydroxyles de la lépidocrocite [VI.6, VI.7] et a déjà été utilisée lors de l'étude de l'interface solide/solution (chapitre V).

La figure VI.3 montre les différences d'intensité entre les spectres acquis après séchage (interface solide/gaz) et avant séchage (interface solide/solution) à même échelle. Les structures fines des bandes des molybdates adsorbés à la surface de la lépidocrocite à l'interface solide/solution sont à peine visibles, contrairement aux massifs provenant du séchage. Cette augmentation de l'intensité des spectres après séchage est due à l'absence de rinçage de la surface de lépidocrocite auparavant. Cette modification du système est similaire à ce qui est observé dans le cas des sulfates à la surface de la goethite (chapitre III).

Après normalisation des intensités, il est possible de comparer les bandes IR et de tenter de déterminer les changements de spéciation des molybdates ayant eu lieu au cours du phénomène de séchage. Au niveau de la figure VI.4 a), la bande large centrée à environ  $902\text{ cm}^{-1}$  est superposée à la bande à environ  $920\text{ cm}^{-1}$  ainsi qu'à une partie de la bande large à  $868\text{ cm}^{-1}$ . La bande à environ  $920\text{ cm}^{-1}$  correspond exclusivement à des complexes de sphère interne (élongation symétrique et une des élongations asymétriques) alors que la bande à environ  $868\text{ cm}^{-1}$  a été interprétée comme provenant d'un complexe de sphère interne (bande  $\nu_3$ ) ainsi que d'un complexe de sphère externe (chapitre V). L'aile bathochrome de la bande à  $868\text{ cm}^{-1}$  du spectre de l'interface solide/solution n'est pas retrouvée dans le spectre de l'interface solide/gaz. Par ailleurs, une bande à environ  $800\text{ cm}^{-1}$  apparaît dans le spectre de l'interface solide/gaz alors qu'un tel signal n'est pas retrouvé dans le spectre de l'interface solide/solution. Cette bande fait penser à l'un des modes d'élongation asymétrique appartenant à l'ion molybdate sous forme de complexe Bidentate Binucléaire (BB), comme cela a été vu dans le chapitre V (III.2.b)). Enfin, une bande à environ  $750\text{ cm}^{-1}$  est observée dans le spectre de l'interface solide/solution comme dans celui de l'interface solide/gaz à basse concentration initiale de molybdate. Cette bande est attribuée à un complexe Monodentate Mononucléaire (MM) à l'interface solide/solution (chapitre V). Ce dernier proviendrait de l'interaction des molybdates avec des défauts de la surface (010) de la lépidocrocite et dont le recouvrement sature à pH 8 pour une concentration de  $10^{-3}\text{ mol/L}$ . Bien que le système soit différent dans le cas du séchage (pas d'agitation du milieu, cinétique limitée par le transport), il est possible d'imaginer que cette saturation a également lieu au cours du séchage puisque l'interface solide/solution existe encore pendant une partie du processus de séchage. De plus, le pH augmente et donc le recouvrement à saturation devrait diminuer encore. Il est par conséquent surprenant de voir une bande aussi intense à environ  $749\text{ cm}^{-1}$  alors que la saturation devrait aboutir à une quantité

moins de complexes en surface. Néanmoins, cette bande se superpose à une bande de déformation des hydroxyles de la lépidocrocite et pourrait être due à une augmentation de la densité de surface des groupements hydroxyles. Contrairement au cas des sulfates (pH initiaux acides, chapitre IV), la lépidocrocite est en contact avec une solution aqueuse de pH faiblement basique dans les expériences présentées ici. Lors du séchage, le pH augmente car la concentration en ion hydroxyde augmente (chapitre II, II.4.a)). Ce dernier est un nucléophile capable d'entrer en compétition avec les molybdates pour les sites d'adsorption et donc de désorber une partie des complexes de surface. La substitution des molybdates selon l'équation bilan suivante peut donc avoir lieu.

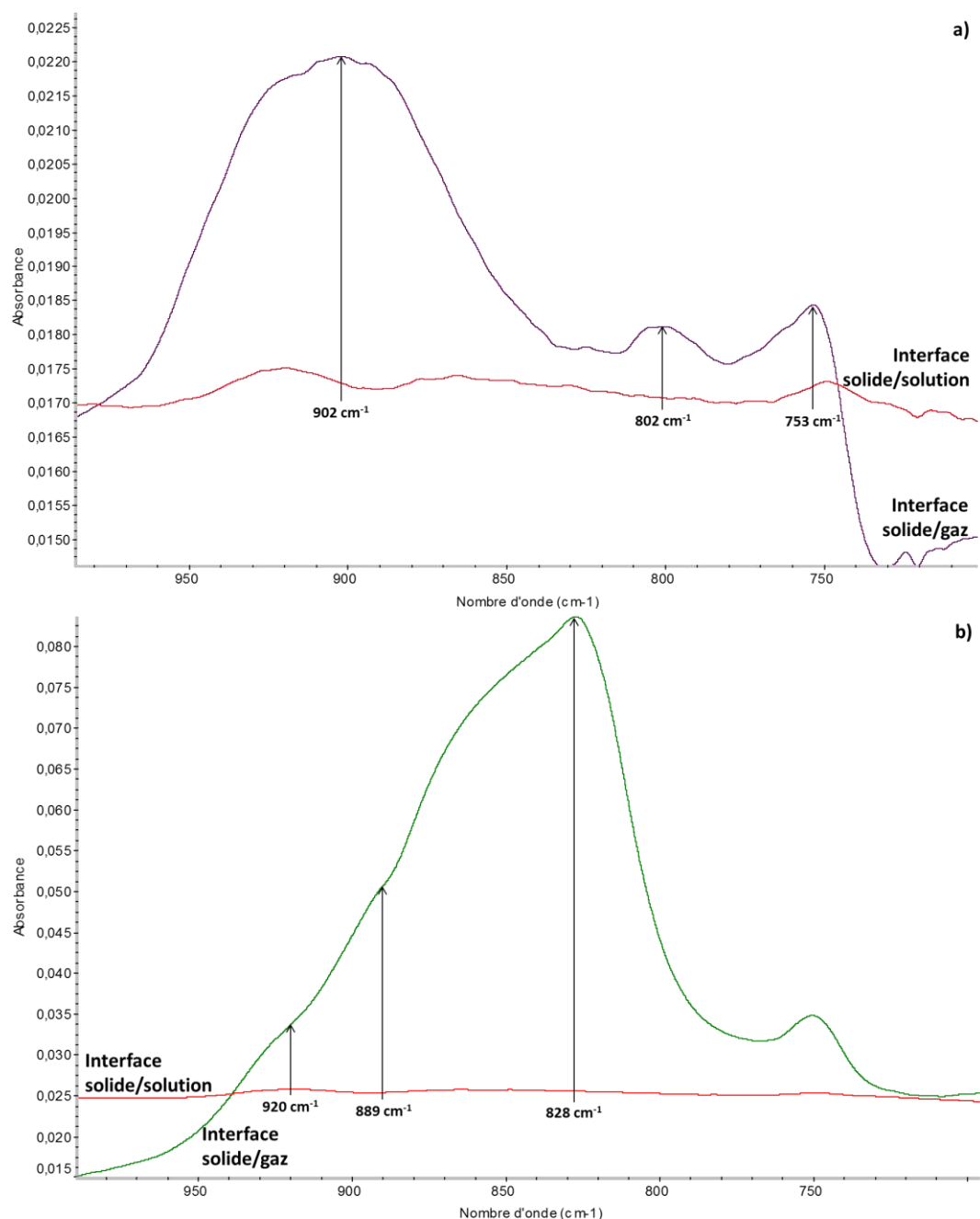
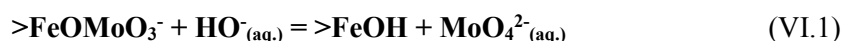


Figure VI.3 : a) Spectre de l'interface solide/solution à 10⁻⁴ mol/ de molybdates (rouge) et du spectre différentiel (violet) après séchage et b) du même couple (spectre différentiel en vert) pour une interface solide/solution à 10⁻³ mol/L de molybdates en solution (en rouge). Pour les spectres différentiels, le spectre soustrait est celui du film de particules après fabrication.

Dans la figure VI.4 b) toutefois, le massif dont le maximum d'intensité se trouve à environ 828  $\text{cm}^{-1}$  obscurcit beaucoup le signal. La bande à environ 920  $\text{cm}^{-1}$  n'est plus visible mais il semble peu probable qu'il n'y ait plus de complexes de sphère interne à la surface de la lépidocrocite après séchage. De plus, ce massif est constitué de plusieurs signaux comme l'indiquent les différents épaulements à environ 855  $\text{cm}^{-1}$ , 889  $\text{cm}^{-1}$  et 920  $\text{cm}^{-1}$ . L'intensité importante du spectre après séchage peut expliquer la transformation de la bande à 920  $\text{cm}^{-1}$  en un simple épaulement. Cela n'est possible que si de nombreux complexes de sphère externe sont présents après séchage à une concentration initiale plus importante ( $10^{-3}$  mol/L) en molybdate.

Il apparaît que le séchage affecte la surface de la lépidocrocite de manière différente selon la quantité d'adsorbat ajoutée dans le volume (environ 2,5  $\mu\text{L}$ ) de solution à évaporer. Les complexes de sphère externe semblent se former de manière importante au cours du séchage de l'interface

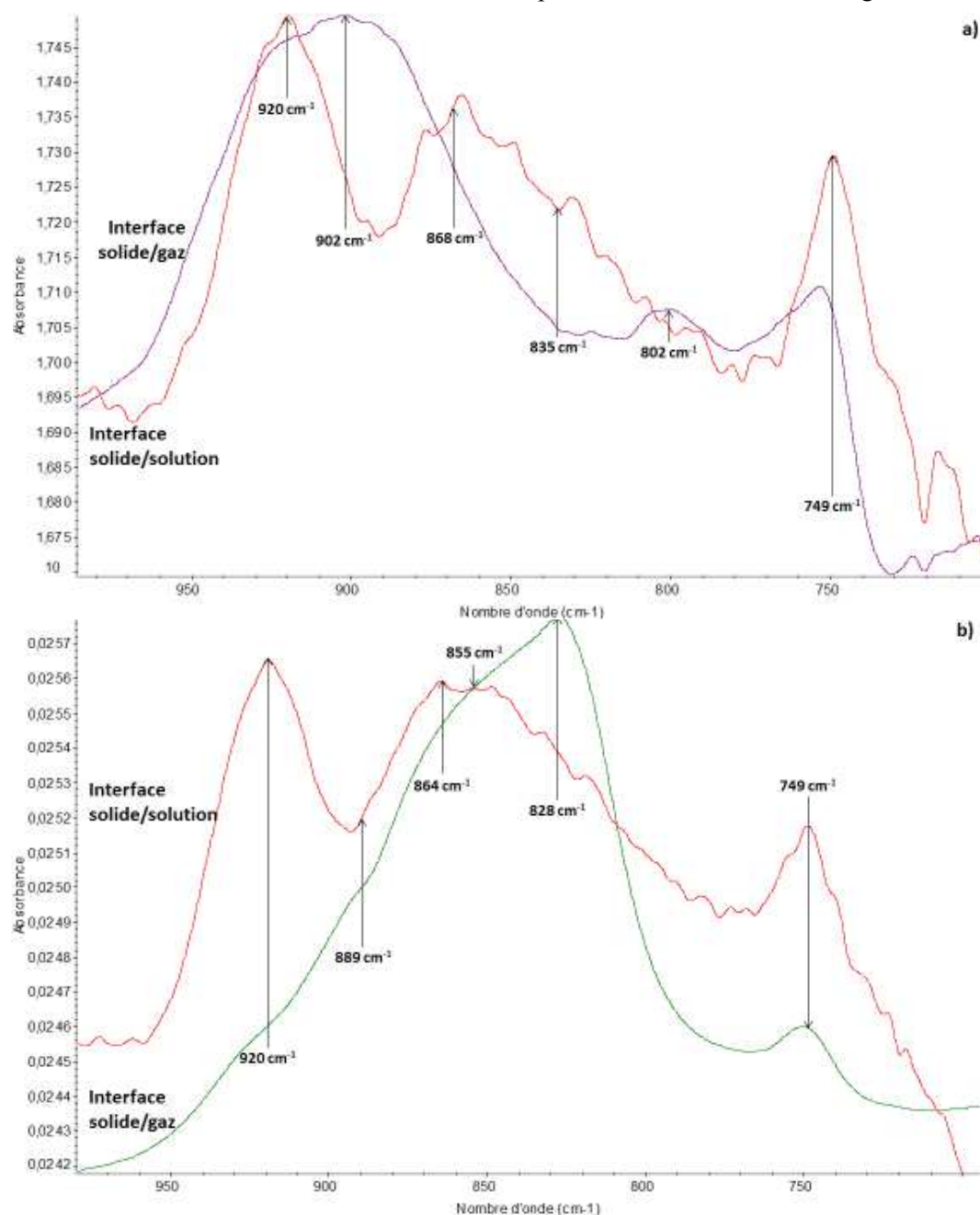


Figure VI.4: Superposition à même échelle de la région spectrale 990 à 700  $\text{cm}^{-1}$  a) du spectre de l'interface solide/solution à  $10^{-4}$  mol/ de molybdates (en rouge) et du spectre différentiel (violet) après séchage et b) du même couple (spectre différentiel en vert) pour une interface solide/solution à  $10^{-3}$  mol/L de molybdates en solution (en rouge). Pour les spectres différentiels, le spectre soustrait est celui du film fin de particules après fabrication. Les spectres sont normalisés.



solide/solution à  $10^{-3}$  mol/L alors que ces derniers sont plus discrets et apparaissent à des nombres d'onde différents de celui observé dans la figure VI.4 a) (ou encore du nombre d'onde de l'ion molybdate libre en solution aqueuse [VI.8]). L'apparente faible densité surfacique des complexes de sphère externe implique que les molybdates sont majoritairement présents à la surface de la lépidocrocite sous la forme de complexes de sphère interne. Ce constat est assez surprenant puisque la charge de surface ne fait que diminuer au cours du séchage, ce qui est censé inhiber l'adsorption [VI.6, VI.9, VI.10]. De plus, le spectre montre qu'une majorité des molybdates présents en solution dans l'expérience à  $10^{-4}$  mol/L de concentration initiale s'est chimisorbée à la surface, laissant peu de molybdates disponibles pour se déposer sous la forme de complexes de sphère externe. Or, pour une concentration 10 fois plus importante ( $10^{-3}$  mol/L), de nombreux complexes de sphère externe apparaissent. Il semble donc que la saturation ne soit pas dépassée à la surface de la lépidocrocite après séchage d'une solution de molybdates à  $10^{-4}$  mol/L alors qu'elle est largement dépassée pour une concentration plus grande, toutes choses étant égales par ailleurs (chapitre V).

Les signaux de molybdates permettent de constater que la concentration a un impact non-négligeable au niveau de la spéciation de surface et notamment en ce qui concerne la séparation complexes de sphère externe/sphère interne. Il est ensuite intéressant de tenter de confirmer les interprétations proposées en observant les spectres IR d'autres régions du spectre comme par exemple  $1065$  à  $985\text{ cm}^{-1}$  (figure VI.5) dans laquelle s'exprime une partie des OH de surface de la lépidocrocite.

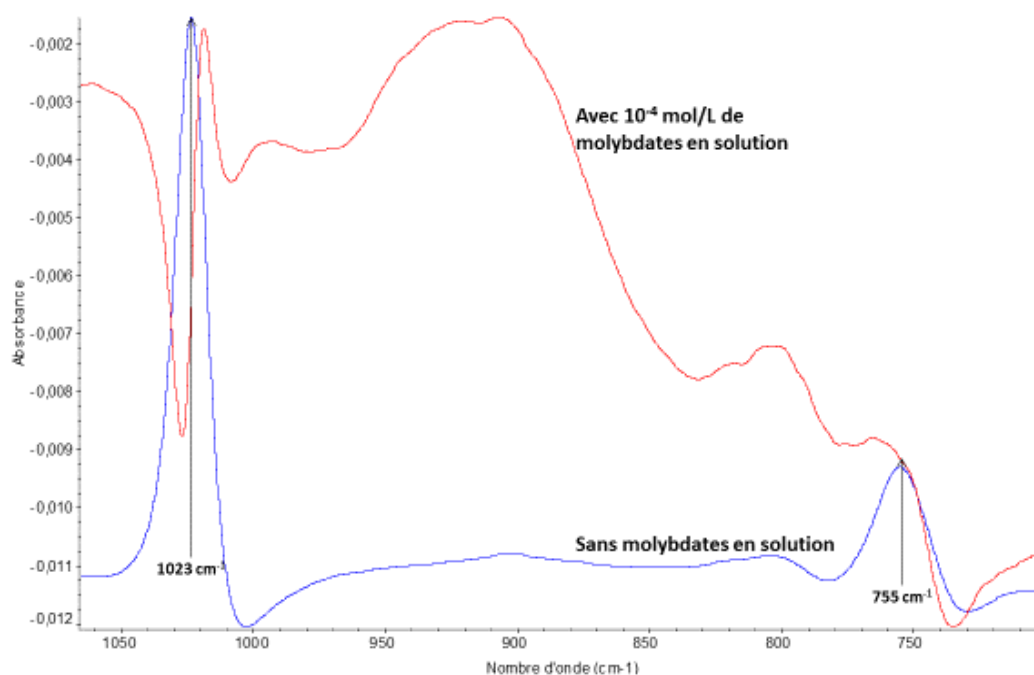


Figure VI.5: Superposition de spectres normalisés: spectre différentiel de l'interface solide/solution à  $10^{-4}$  mol/L de molybdates (pH 8,  $10^{-2}$  mol/L NaCl en rouge) après séchage et du même système en l'absence de molybdates (en bleu). Le spectre soustrait est celui du film fin de particules après fabrication.

La figure VI.6 permet de voir l'évolution de la bande à environ  $1021\text{ cm}^{-1}$ , correspondant à la déformation dans le plan des OH de cœur ainsi que des OH de la face (010) qui constituent un prolongement de la maille. Le même type de signal a été vu et utilisé dans le chapitre III pour interpréter les données obtenues par séchage d'interface goethite/solution de sulfates et a également été une aide dans le chapitre V. Les figures VI.6 a) et b) sont similaires au niveau des spectres de la suspension mais sont différentes en ce qui concerne les spectres de l'interface solide/gaz. Cette observation confirme que les effets sur la surface sont différents entre le séchage d'une solution de molybdates initialement à  $10^{-4}$  mol/L ou à  $10^{-3}$  mol/L. En ce qui concerne la figure VI.6 a) (concentration initiale:  $10^{-4}$  mol/L), le séchage entraîne l'apparition de deux bandes négatives à  $1027$  et  $1010\text{ cm}^{-1}$ .

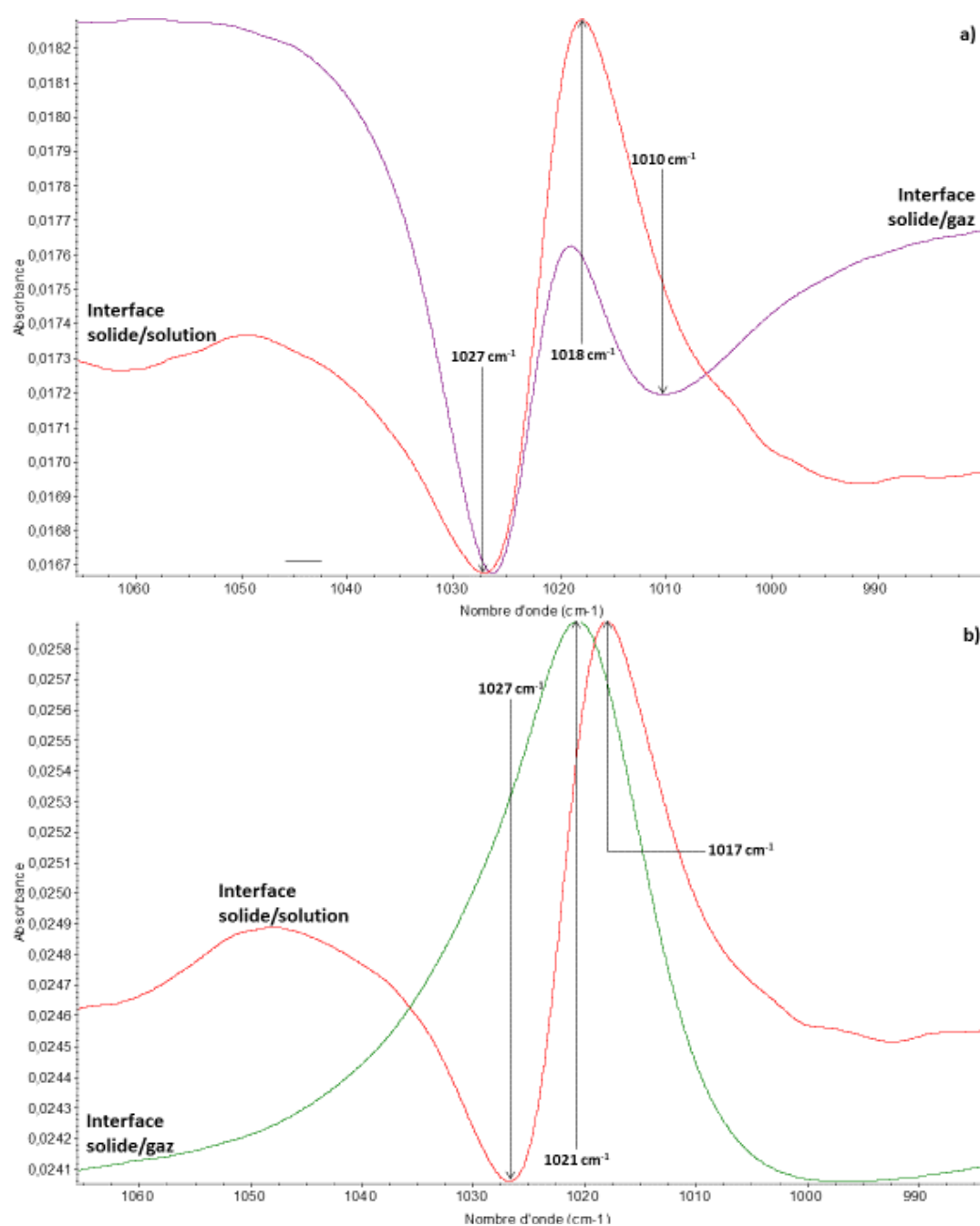


Figure VI.6: a) Spectre différentiel de l'interface solide/solution à  $10^{-4}$  mol/L de molybdates après séchage (violet) et spectre de l'interface solide/solution correspondante (rouge) et b) du même couple de spectres avec l'interface solide/solution à  $10^{-3}$  mol/L de molybdates (vert pour l'interface séchée et rouge pour l'interface solide/solution). Les spectres de l'interface solide/solution sont en rouge, le spectre soustrait est celui du film fin de particules après fabrication. Les spectres sont normalisés.

Elles remplacent le doublet négatif/positif qui a été interprété précédemment comme la preuve d'une adsorption à proximité d'un OH, ce qui a pour conséquence une baisse du nombre d'onde. En revenant sur le séchage et la figure VI.6 a) le pic positif semble disparaître au profit d'un nouveau pic négatif. Cette perte d'hydroxyle est en désaccord avec le gain proposé suite à l'observation de la bande à environ  $749\text{ cm}^{-1}$  qui augmente suite au séchage. Les faces (010) de la lépidocrocite sont les plus abondantes dans les particules utilisées pour cette étude (89%) et par conséquent les signaux observés ici sont considérés comme appartenant à des complexes adsorbés sur ces faces en grande majorité. Or ces faces (010) présentent un seul type d'hydroxyle de surface ( $\mu\text{-OH}$ ) [VI.11, VI.12]. Cela oriente le

raisonnement vers une interprétation différente de l'identification de deux bandes négatives différentes soit la perte de deux OH différents au niveau de cette face. Alors ces deux bandes négatives correspondent à une bande négative superposée à une bande positive. Le nombre d'onde identique indique la même espèce ( $\mu\text{-OH}$ ) qui est consommée par adsorption de molybdates d'une part, et formée par substitution de molybdates d'autre part. Cette interprétation à elle seule met en évidence une certaine hétérogénéité de l'échantillon. Cette hétérogénéité de la surface de lépidocrocite peut s'expliquer par le manque d'agitation qui permet au transport de former des gradients de concentrations au sein du film de particules. Le film de particules possédant un diamètre inférieur à celui du cristal ATR (environ 2 mm), toutes les espèces sont détectées et c'est pourquoi l'hypothèse d'homogénéité de la surface du film a été posée. L'interprétation de la figure VI.6 a) semble fournir un argument dans le sens de l'hétérogénéité du film. Toutefois, sans technique d'imagerie permettant de cartographier les échantillons et permettant de contrôler les conditions expérimentales en même temps il est difficile de commenter davantage l'hétérogénéité de l'échantillon. La même tendance doit exister au niveau de la bande à environ  $749\text{ cm}^{-1}$  mais l'existence d'une bande provenant d'un complexe de molybdate empêche de bien observer le signal reflétant la perte et le gain de OH.

La figure VI.6 b) ne montre qu'un seul pic centré à  $1021\text{ cm}^{-1}$  dont l'interprétation est assez simple: il s'agit ici de l'apparition importante de nouveaux groupements hydroxyles provenant de l'adsorption massive d'ion hydroxyde à la surface de la lépidocrocite. Cette adsorption d'ions  $\text{HO}^-$  a nécessairement dû entraîner la désorption de molybdates qui, en présence de l'ion sodium commun à  $\text{NaOH}$  et  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ , a permis la formation de complexes de précipités amorphes en surface, produisant les bandes larges observées à la figure VI.4 b). Ce point peut s'expliquer par le fait que la soude est plus soluble que les ions molybdate, par conséquent l'excès de molybdates peut entraîner, suite au séchage, une précipitation de molybdate de sodium. Ce composé produisant des bandes qui gênent l'observation d'autres bandes IR plus fines pouvant appartenir à des complexes de molybdates en sphère interne. Cette observation est en accord avec l'interprétation faite plus haut pour la bande à  $749\text{ cm}^{-1}$  identifiée à la figure VI.4 b). D'un point de vue quantitatif, l'aire des signaux correspondant aux différentes espèces de molybdates (région  $990\text{ à }700\text{ cm}^{-1}$ ) retrouvées à la surface de la lépidocrocite après séchage est montrée dans la figure VI.7. A côté de l'aire de la région spectrale pour le résultat du séchage de la solution à  $10^{-4}\text{ mol/L}$  de molybdates, le dixième de l'aire mesurée sur l'autre expérience qui correspond à ce qui serait attendu avec une concentration plus basse, pour la même spéciation de surface. Il est possible de remarquer que l'écart est faible d'une part et l'aire est un peu plus importante d'autre part. Le fait que l'écart soit faible montre que les résultats obtenus sont cohérents : lorsque 10 fois moins de molybdates sont ajoutés, alors l'aire du spectre obtenu est à peu près 10 fois moins importante. Le fait que l'écart ne soit pas nul (environ 30% de plus) suggère une différence de composition entre les deux interfaces solide/gaz, ce qui appuie les interprétations faites sur les spectres présentés dans la figure

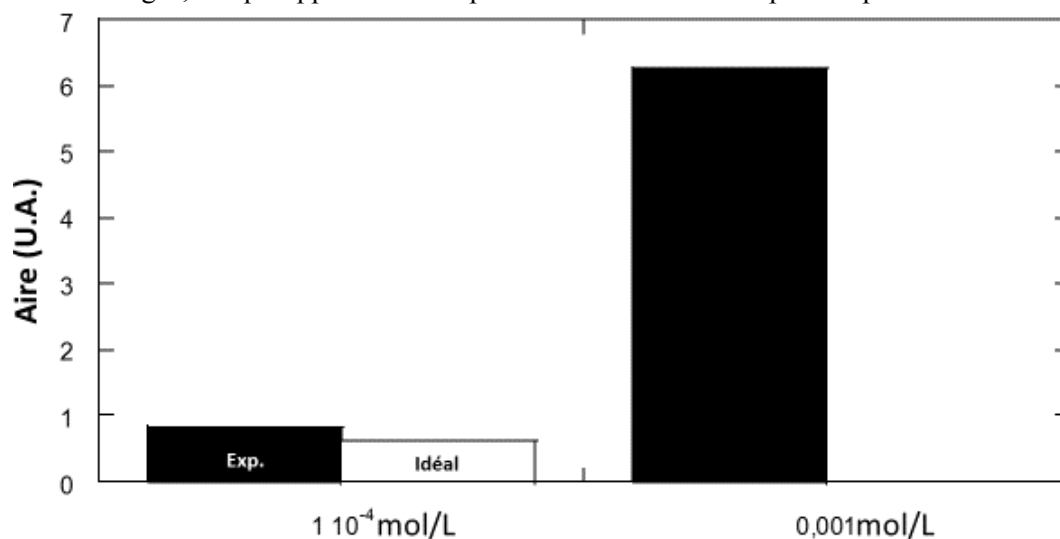


Figure VI.7: Diagramme représentant l'aire de la région spectrale  $990\text{ à }730\text{ cm}^{-1}$  des interfaces solide/solution après séchage pour des solutions à  $10^{-4}\text{ mol/L}$  de molybdates (gauche) et  $10^{-3}\text{ mol/L}$  de molybdates (droite). La barre blanche correspond à l'aire attendue si la modification du spectre est linéaire.

VI.4. Il est important toutefois de garder à l'esprit que la bande à environ  $749\text{ cm}^{-1}$  est prise en compte dans le calcul de l'aire du massif total. Or celle-ci correspond à un OH ou à une espèce de molybdate selon la situation.

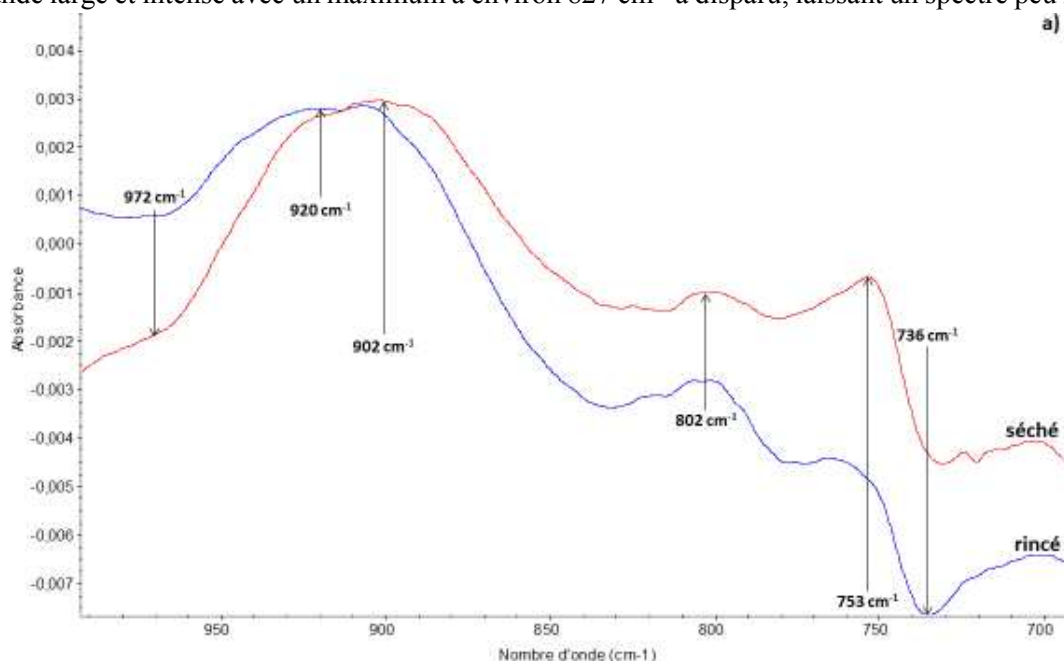
Sur la base de ces dernières observations, il semble que l'interface solide/gaz, obtenue suite au séchage d'une solution de molybdates à  $10^{-3}\text{ mol/L}$  en contact avec un film fin de particules de lépidocrocite, ne semble présenter qu'une minorité de complexes de sphère interne. Cela peut notamment provenir des bandes larges et importantes provenant des différents types de complexes de sphère externe (en surface et provenant du précipité de  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ ).

### 3. Séchage puis rinçage : élimination des espèces labiles déposées à l'interface solide/gaz

Pour vérifier la présence de complexes de sphère interne à la surface de la lépidocrocite, il faudrait éliminer toutes les espèces labiles et solubles de la surface. Ces espèces labiles (complexes de sphère externe) sont susceptibles d'être libérées en solution dès la mise en contact de la surface de lépidocrocite. A l'inverse, les espèces plus fortement adsorbées sont connues pour se désorber plus lentement et mettre plus longtemps à se désorber, mais finiront éventuellement par être éliminées également [VI.13].

En considérant la solution aqueuse comme une phase mobile et le film de particules comme une phase fixe, une analogie peut être réalisée avec la chromatographie. Ainsi, les espèces labiles (complexes de sphère externe au sens large) auront un temps d'élution court (proche du volume mort) alors que les espèces plus fortement adsorbées à la surface (comme les complexes de sphère interne par exemple) sont susceptibles d'avoir un temps d'élution plus important. En suivant ce raisonnement, il suffirait de rincer le film fin de particules avec une solution aqueuse dépourvue d'adsorbat pour éliminer les espèces les plus labiles, de la surface puis sécher à nouveau pour obtenir une image des complexes fortement accrochés à la surface de la lépidocrocite n'ayant pas eu le temps d'être éliminés par le passage de la solution. Lors de l'étape d'adsorption, environ 20 minutes sont nécessaires pour atteindre un état stationnaire, le temps de lavage est ainsi fixé à 30 secondes soit 40 fois moins que le temps de contact moyen nécessaire pour atteindre un état stationnaire.

Dans un premier temps, pour déterminer les modifications apportées par la procédure de rinçage, les spectres des interfaces solide/solution séchées avant et après rinçage (figure VI.8) sont comparés. Pour une concentration en molybdate de  $10^{-4}\text{ mol/L}$  (figure VI.8 a), les signaux sont sensiblement identiques avant et après rinçage, et l'intensité du signal est à peu près comparable. En revanche, les changements au niveau de l'interface solide/gaz obtenue après séchage et rinçage d'une solution de molybdates à  $10^{-3}\text{ mol/L}$  sur un film de particules de lépidocrocite sont impressionnants (figure VI.8 b)). La bande large et intense avec un maximum à environ  $827\text{ cm}^{-1}$  a disparu, laissant un spectre peu intense



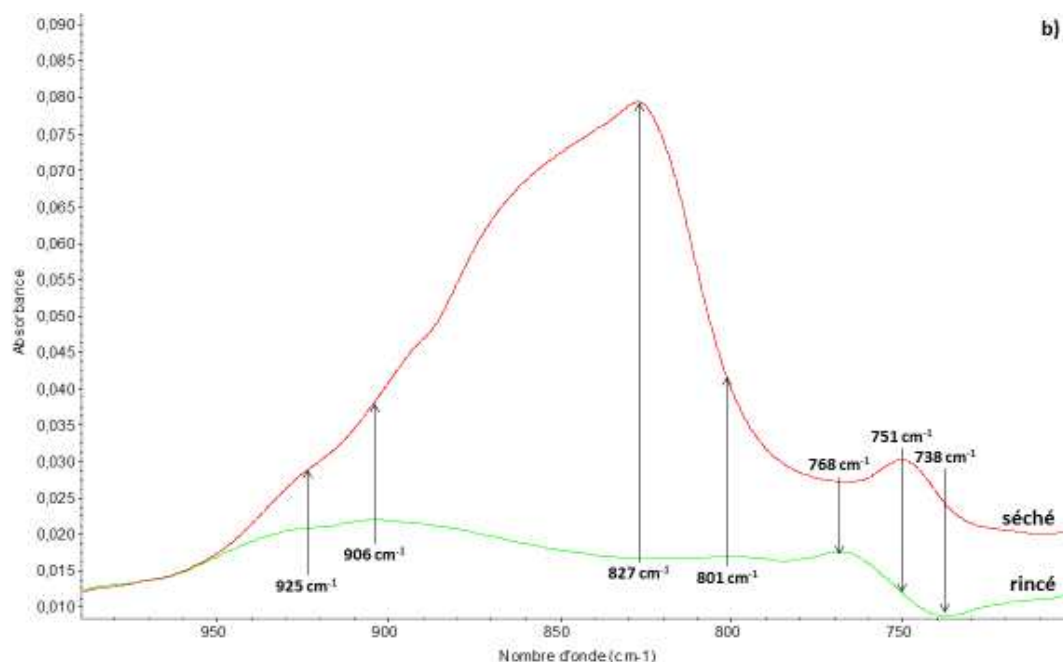


Figure VI.8: a) Spectre différentiel de l'interface solide/solution à  $10^{-4}$  mol/L de molybdates (rouge) après séchage et spectre différentiel de l'interface solide/solution à  $10^{-4}$  mol/L de molybdates (bleu) après séchage puis rinçage b) même couple de spectres avec l'interface solide/solution à  $10^{-3}$  mol/L de molybdates (séché en rouge et séché puis rincé en vert). Les flèches verticales indiquent les signaux principaux des spectres. Pour les spectres différentiels des interfaces séchées et rincées, la soustraction est faite par rapport au film de lépidocrocite de départ.

et dont les bandes sont un peu plus écartées les unes des autres ce qui est compatible avec un éclatement de la bande  $\nu_3$ . Les nombres d'onde des nouvelles bandes visibles après rinçage sont proches de celles obtenues après séchage et rinçage de l'interface solide/solution de molybdates à  $10^{-4}$  mol/L.

L'interprétation de ce manque de changement et de l'important changement de l'interface solide/solution de molybdates à  $10^{-3}$  mol/L séchée puis rincée tend à appuyer les interprétations précédentes vis-à-vis de l'existence ou non d'espèces labiles à l'interface plus concentrée en molybdates ( $10^{-3}$  mol/L à l'interface solide/solution). Ces observations montrent également que les espèces déjà mises en évidence dans le spectre de l'interface moins concentrée en molybdates ( $10^{-4}$  mol/L à l'interface solide/solution) ne sont pas très labiles, ou du moins sont reformées après rinçage, ce qui est en accord avec leur association à des complexes de sphère interne en majorité.

La figure VI.9 présente les mêmes résultats que la figure VI.8 avec l'échelle d'absorbance normalisée dans le but de comparer plus finement les bandes obtenues suite au rinçage à celles présentes après séchage simple. La figure VI.9 a) présente l'interface solide/gaz la moins concentrée en molybdates. Elle confirme bien la ressemblance des spectres avant et après séchage mais montre aussi quelques différences au niveau des bandes à environ  $804 \text{ cm}^{-1}$  et  $749 \text{ cm}^{-1}$ . Au niveau de la bande à  $749 \text{ cm}^{-1}$ , elle semble bien diminuer suite au rinçage et une bande négative se développe à environ  $738 \text{ cm}^{-1}$ . Cette bande a été interprétée comme provenant d'un molybdate en complexe de sphère interne. La forte atténuation de cette bande, associée à l'apparition d'une bande négative à environ  $736 \text{ cm}^{-1}$ , laisse penser qu'un changement mineur de spéciation de la surface de la lépidocrocite a eu lieu au cours du rinçage. Sachant que les spectres de séchage et de rinçage sont issus de la soustraction du spectre du film standard de lépidocrocite (sans molybdates) aux spectres acquis après réalisation des opérations de séchage et de rinçage, une bande négative ne peut qu'être associée à une diminution d'un groupement (OH) de la lépidocrocite. En ce qui concerne la bande à environ  $804 \text{ cm}^{-1}$ , il semble qu'un épaulement apparaisse à environ  $818 \text{ cm}^{-1}$ . Ce dernier se superpose à un petit signal présent avant séchage mais peu intense, à peu près au même nombre d'onde. Le fait que cet épaulement sorte plus du spectre peut venir du fait que l'espèce associée ait vu sa densité augmenter à la surface de la lépidocrocite ou bien qu'une bande large écrasant le signal à environ  $818 \text{ cm}^{-1}$  a diminué et a ainsi permis de le mettre en évidence de façon plus claire. La méthode de lavage ayant permis d'éliminer les espèces labiles polluant le spectre de l'interface plus concentrée en molybdates, il est tout à fait possible que l'application de cette méthode

à l'interface moins concentrée en molybdates ait pu faire de même. Le changement observé est minime, car la quantité d'espèce labile était elle-même minime avant lavage.

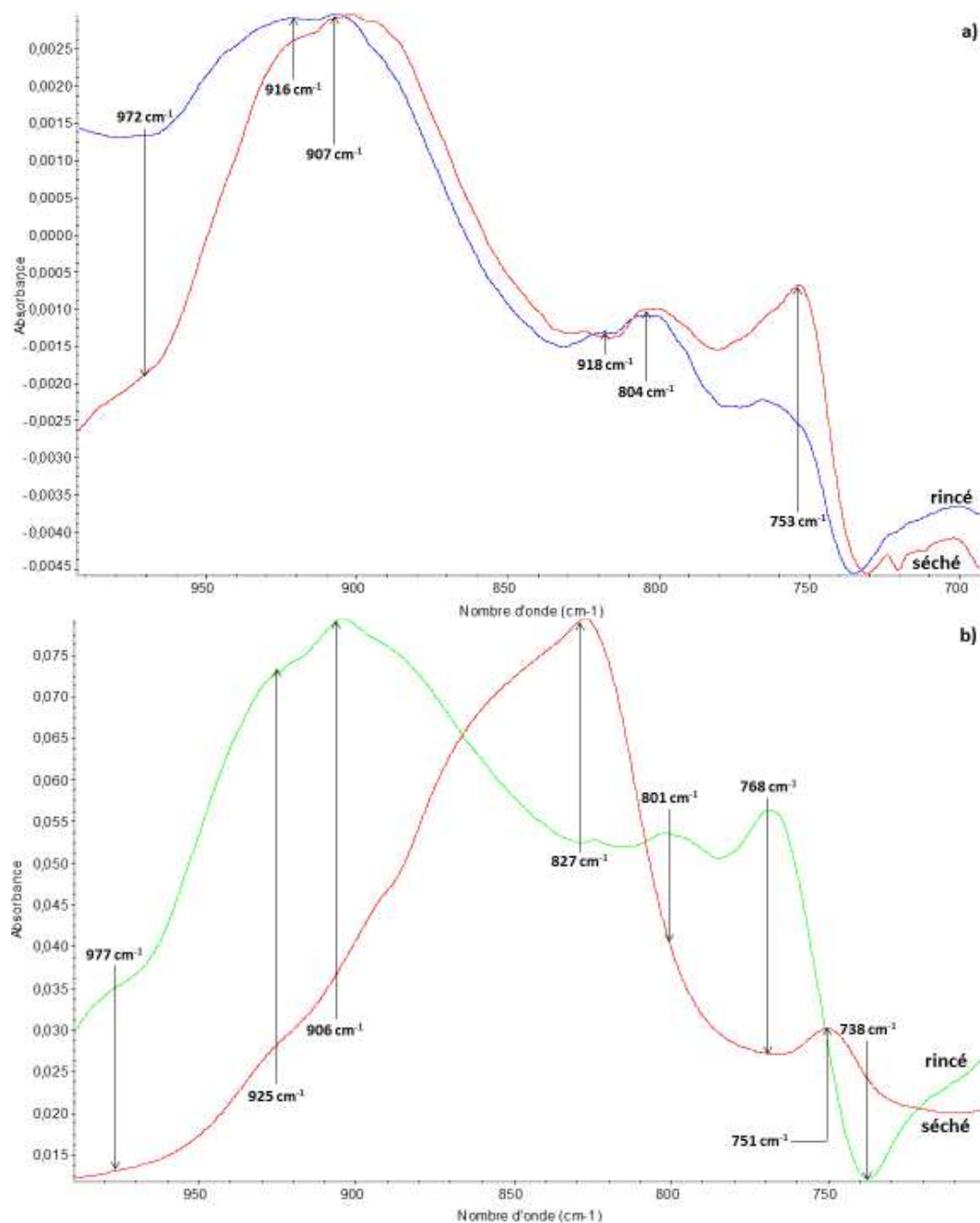


Figure VI.9: a) Spectre différentiel de l'interface solide/solution à  $10^{-4}$  mol/L de molybdates (rouge) après séchage et spectre différentiel de l'interface solide/solution à  $10^{-4}$  mol/L de molybdates (bleu) après séchage puis rinçage b) même couple de spectres avec l'interface solide/solution à  $10^{-3}$  mol/L de molybdates (séché en rouge et séché puis rincé en vert). Les flèches verticales mettent en évidence les principaux signaux des spectres. Les spectres sont normalisés.

La figure VI.9 b) permet de mettre clairement en évidence la modification majeure du spectre de l'interface plus concentrée en molybdate après lavage, par rapport à son spectre après séchage simple. Il est remarquable que la figure VI.9 b) ressemble au spectre de l'interface à la figure VI.2 a), qui a permis de proposer l'absence de précipité de molybdate de sodium à la surface de la lépidocrocite après séchage de l'interface solide solution correspondante ( $10^{-4}$  mol/L de molybdates). Cette ressemblance suggère que les bandes appartenant au précipité ainsi qu'aux complexes de sphère externe ont bien été

éliminées en grande partie de la surface de la lépidocrocite après l'opération de rinçage. Le spectre obtenu est très similaire à ceux présentés à la figure VI.9 a) et notamment au niveau de la bande négative apparaissant à environ  $738\text{ cm}^{-1}$ . Une bande positive apparaît toutefois à environ  $768\text{ cm}^{-1}$  et n'est pas retrouvée dans la figure VI.9 a). Ce point indique que si la concentration influe sur la spéciation de surface au sens large (complexes de sphère interne et externe), elle n'influe peut-être pas autant sur les complexes de sphère interne que ce qui avait été proposé plus haut dans le chapitre.

La méthode de rinçage du dépôt montre son utilité pour réussir à séparer les différentes espèces obtenues en surface sur la base de leur labilité. Elle permet ainsi de sécher une interface solide/solution sans avoir à se préoccuper des problèmes de spécificité de la détection (excès d'adsorbat par rapport aux impuretés de l'eau par exemple), tout en ayant accès par la suite aux complexes de surface. Les éventuels changements de spéciation sont limités par le fait que la même solution est mise en contact (dans le but d'éviter de trop modifier la spéciation de surface au cours du rinçage).

Une observation importante de la figure VI.10 est que les spectres de séchage et de rinçage sont différents pour les deux films de particules considérés, ce qui confirme des comportements différents face au rinçage. Dans la figure VI.10 a), la bande à  $1018\text{ cm}^{-1}$ , au départ interprétée comme la séparation de deux bandes négatives, augmente et donne cette fois une bande positive. Son interprétation est assez similaire à celle faite précédemment : l'excès d'ions hydroxyde entraîne une désorption des molybdates en surface en parallèle de la formation de groupements OH à la surface de la goéthite (équation VI.1). Dans le cadre du rinçage, la solution ne comprend pas d'ions molybdate, ce qui peut favoriser la substitution des complexes de sphère interne par les ions  $\text{HO}^-$ . Il est probable alors que cette dernière provienne de la désorption de complexes de surface de molybdates désorbés par l'étape de rinçage. Ainsi, la bande à environ  $753\text{ cm}^{-1}$  observée dans la figure VI.9 a) appartient probablement à un complexe de molybdate substitué par la suite au cours du rinçage. La bande positive aux environs de  $749\text{ cm}^{-1}$  est probablement moins intense puisque ce mode est moins actif que le mode à environ  $1020\text{ cm}^{-1}$  [VI.13].

En ce qui concerne la figure VI.10 b), le rinçage a pour effet de faire apparaître un doublet positif/négatif ( $1028/1015\text{ cm}^{-1}$ ) qui n'est pas sans rappeler le doublet négatif/positif ( $1027/1018$ ) observé à l'interface solide/solution (figure VI.6 et chapitre V). L'existence de cette structure particulière et de la correspondance des nombres d'onde, force à considérer une réversibilité de la transformation responsable du doublet négatif/positif à l'interface solide/solution : une désorption de molybdates qui produit un OH dans un environnement similaire à celui de la surface « nue » de la lépidocrocite. Or ce comportement (doublet de bandes) peut être attendu à l'interface solide/solution puisque le recouvrement est *a priori* loin de la saturation de la surface. Il existe donc des hydroxydes de surface pouvant être perturbés par l'adsorption de molybdates à proximité. Dans le cas de l'interface solide/gaz obtenue après séchage, il est attendu que le recouvrement soit plus important et entraîne une chimisorption importante des molybdates qui conduit à la consommation d'une grande partie des OH de surface. C'est ce qui semble s'être passé lors du séchage simple de l'interface solide/solution moins concentrée en molybdates (figure VI.6 a) et VI.7 a)). Ainsi, dans le cas d'une interface solide/solution plus concentrée en molybdates ( $10^{-3}\text{ mol/L}$  à l'état initial), un comportement similaire aurait pu être attendu. Il ne peut pas être exclu, sur la base de la figure VI.4 b), que des complexes de sphère interne soient présents en abondance à la surface de la lépidocrocite après séchage. Le recouvrement à l'état initial du séchage (interface solide/solution, chapitre V) est plus important à  $10^{-3}\text{ mol/L}$  qu'à  $10^{-4}\text{ mol/L}$ . A  $10^{-3}\text{ mol/L}$ , le recouvrement est à sa valeur maximale accessible dans les conditions expérimentales (pH 8,  $0,01\text{ mol/L NaCl}$ ). Ainsi, il est très possible que le rinçage entraîne une désorption partielle et c'est cette dernière qui est mise en évidence à la figure VI.10 b). Un autre comportement est visible à la figure VI.10 a) tout simplement parce que le recouvrement de surface est moins important.

Pour faire le lien avec les signaux des molybdates correspondant (figure VI.9 b) à la figure VI.10 b), la bande positive à environ  $768\text{ cm}^{-1}$  est accompagnée d'une bande négative à environ  $738\text{ cm}^{-1}$ . Ces deux bandes pourraient constituer un doublet positif/négatif ( $768/738\text{ cm}^{-1}$ ) qui accompagnerait le doublet positif/négatif ( $1028/1015\text{ cm}^{-1}$ ). L'explication d'un tel phénomène n'est pas triviale mais provient certainement d'un effet provenant de la manière dont le rinçage a lieu. Au-delà du comportement complexe mis en évidence dans le présent paragraphe, les autres bandes ne semblent pas être modifiées outre mesure. Ces bandes provenant des molybdates adsorbés, la spéciation ne semble pas être modifiée par le rinçage du film de particules hormis pour ce qui est de l'espèce associée à la bande située aux environs de  $749\text{ cm}^{-1}$ . Cette absence apparente de changement de spéciation ouvre la



voie à l'interprétation de la spéciation d'au moins une partie des complexes de sphère interne formés par les molybdates à la surface de la lépidocrocite.

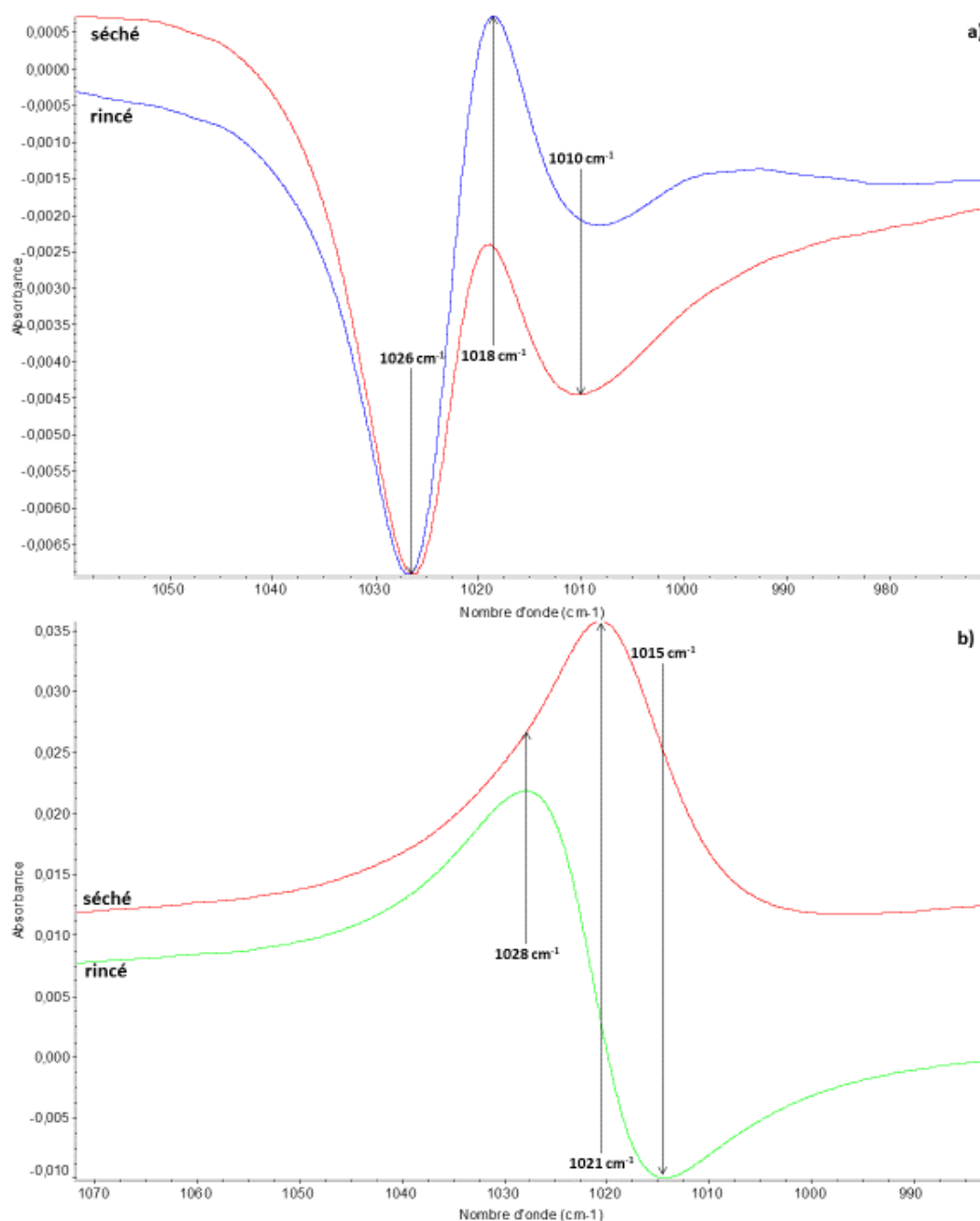


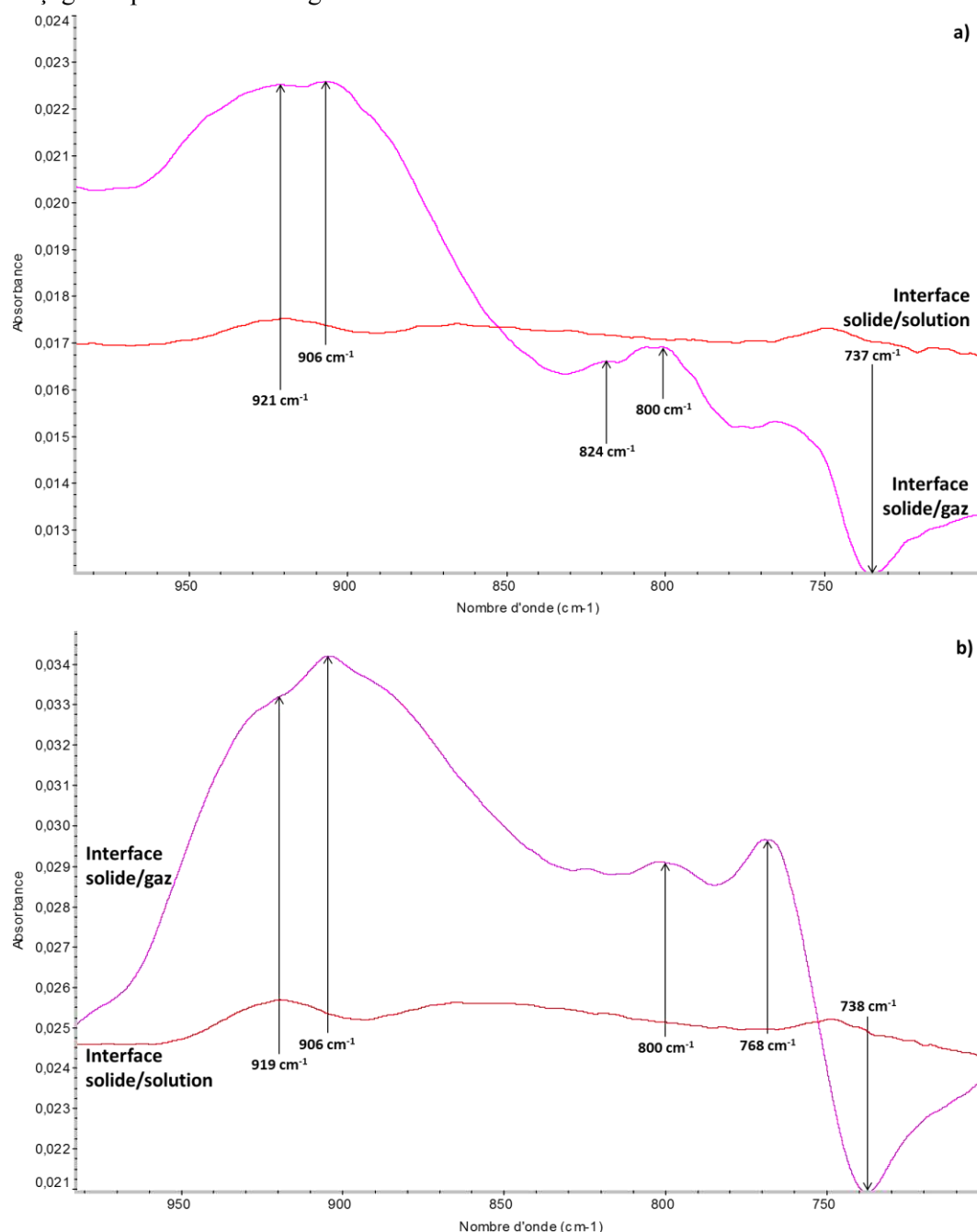
Figure VI.10: a) Spectre différentiel de l'interface solide/solution à  $10^{-4}$  mol/L de molybdates après séchage (rouge) et spectre différentiel de l'interface solide/solution à  $10^{-4}$  mol/L de molybdates (bleu) après séchage puis rinçage, b) même couple de spectres avec l'interface solide/solution à  $10^{-3}$  mol/L de molybdates (rouge après séchage, vert après séchage puis rinçage). Les spectres de l'interface solide/solution sont en rouge, le spectre soustrait est celui du film fin de particules après fabrication. Les spectres sont normalisés.

Un « blanc » est présenté sur la figure VI.5 : la surface est hydratée avec une solution aqueuse similaire à celle utilisée dans les autres expériences mais dépourvue de molybdates (pH 8,  $10^{-2}$  mol/L NaCl) puis séchée. Dans ce cas, les bandes de déformation des OH de la lépidocrocite sont positives, donc la quantité de groupements hydroxyles augmente au cours du séchage d'une solution aqueuse à pH faiblement basique. Cette observation confirme le rôle de nucléophile des ions hydroxyde. Cette figure met également en évidence le recouvrement du signal à  $755\text{ cm}^{-1}$  avec la bande à environ  $749\text{ cm}^{-1}$  ce qui complique l'interprétation de cette région.



#### 4. Analyse des bandes des complexes de sphère interne révélées par l'opération de rinçage

Suite aux différentes opérations de séchage et de lavage des interfaces lépidocrocite/molybdates, il apparaît que des complexes de sphère interne se sont formés pour les deux concentrations de molybdates initiales, et les bandes IR sont les mêmes pour les deux systèmes. Pour le système plus concentré en molybdates, le rinçage de l'interface solide/gaz a été nécessaire pour chasser les espèces labiles de surface. Maintenant que les bandes de complexes de sphère interne sont isolées, il est possible d'analyser le changement de spéciation opérant suite au séchage. Pour cela la comparaison entre les spectres de l'état initial du séchage simple (interface solide/solution) et les derniers spectres obtenus après rinçage est possible sur la figure VI.11.



Dans un premier temps, les signaux sont comparés à même échelle pour essayer d'estimer les quantités de complexes de sphère interne, présents en surface avant et après séchage. Comme il est possible de le voir à la figure VI.11 a), les signaux de l'interface solide/solution sont toujours moins intenses que ceux de l'interface solide/gaz et sont donc écrasés par ces derniers (figure VI.3 a)). En revanche, le spectre de l'interface lépidocrocite/solution aqueuse de molybdates ( $10^{-3}$  mol/L) est moins écrasé par son équivalent après séchage puis rinçage en comparaison avec le spectre de l'interface solide/gaz obtenu après séchage simple (figure VI.3 b)). Partant du principe que ces bandes correspondent bien en majorité à des complexes de molybdate en sphère interne, alors la figure VI.11 confirme que le séchage simple a entraîné la chimisorption des molybdates.

D'un point de vue quantitatif, la figure VI.12 montre les résultats de la mesure des aires de la région spectrale 990 à 700  $\text{cm}^{-1}$  pour les deux interfaces solide/gaz obtenues après rinçage. Les résultats illustrent bien la différence entre les interfaces solide/solution présentant différentes concentrations d'adsorbat. En effet la procédure de rinçage a pour effet de diminuer fortement (divisée par cinq) l'aire du spectre dans l'intervalle de nombres d'onde considéré après rinçage. La ressemblance des spectres après rinçage (figure VI.11), ainsi que cette diminution de l'aire (et donc de la quantité totale de molybdates à la surface de la lépidocrocite), permettent de postuler que les aires calculées correspondent aux mêmes espèces de surface et que les écarts après rinçage proviennent plus d'une différence de quantité de molybdates adsorbés en sphère interne que d'un changement drastique de spéciation. Le séchage de l'interface solide/solution plus concentrée en molybdate a tout de même entraîné la chimisorption de près du double de molybdates par rapport à l'interface solide/solution moins concentrée. Cette augmentation de la quantité de complexes de sphère interne est plutôt basse si l'on considère que la quantité de molybdates en solution dans l'interface correspondante est dix fois supérieure. De plus, le temps de rinçage est très court (1/40) par rapport à la durée standard d'arrivée à un état stationnaire, ce qui suggère que le recouvrement de surface en molybdate n'a été que très peu modifié par l'opération de rinçage, ce qui est appuyé par la modification du spectre (figure VI.9). Cette observation appuie alors l'hypothèse selon laquelle la surface de la lépidocrocite est saturée en molybdates dans les conditions expérimentales (pH 8, 0,01 mol/L NaCl). Cela appuie également l'hypothèse selon laquelle autant de complexes de sphère externe sont formés au cours du séchage. Une remarque intéressante est que, au cours de l'analyse précédente de l'interface en présence de solution, l'aire des massifs de molybdates semble en effet doubler entre une concentration de  $10^{-4}$  mol/L et  $10^{-3}$  mol/L. Bien que la mesure de l'aire spectrale comprenne une combinaison de la quantité d'analytes et de leur activité optique (coefficient d'absorption molaire), il semble que la dépendance du recouvrement de surface avec la concentration soit reproduite.

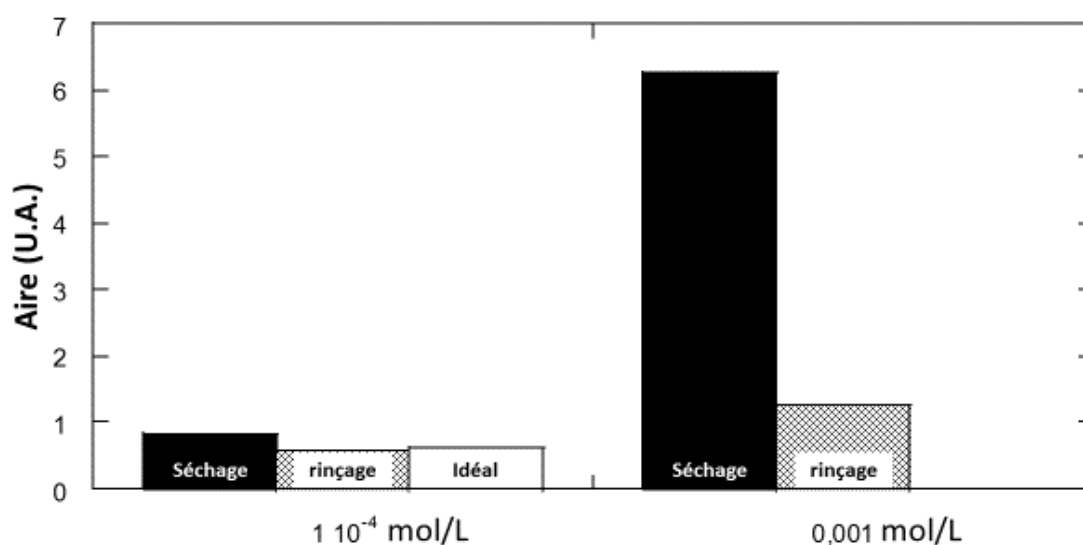


Figure VI.12: Diagramme représentant l'aire de la région spectrale 990 à 730  $\text{cm}^{-1}$  des interfaces solide/solution après séchage pour des solutions à  $10^{-4}$  mol/L de molybdates (gauche) et  $10^{-3}$  mol/L de molybdates (droite).

Après mise en évidence de la quantité élevée de complexes de sphère interne présents à la surface de la lépidocrocite, la normalisation des spectres va permettre d'identifier finement les bandes IR et l'attribution va être réalisée. Les spectres de l'interface solide/solution et de l'interface solide/gaz après normalisation sont exposés à la figure VI.13. Bien que similaires dans les nombres d'ondes des bandes identifiables, les deux interfaces montrent tout de même quelques variations au niveau des intensités des bandes présentes. Dans la figure VI.13 a), le massif présent aux plus hauts nombres d'onde comporte au moins deux bandes :  $906\text{ cm}^{-1}$  et  $921\text{ cm}^{-1}$ . Ce massif se superpose à la bande du spectre de l'interface solide/solution centrée à  $921\text{ cm}^{-1}$ . Cette dernière est plus fine que le massif présent après séchage mais est aussi constituée de plusieurs composantes (chapitre V). Le massif du spectre de l'interface solide/solution est tout de même plus large, ce qui peut être un signe de la présence d'un complexe de sphère externe (la bande  $\nu_3$  des molybdates libres en solution est à  $833\text{ cm}^{-1}$  [VI.8]) ou bien cela montre qu'il y a d'autres composantes que celles facilement distinguées dans ce massif. La première hypothèse n'est pas aberrante car, au cours du rinçage, la majorité des espèces labiles (dont les complexes de sphère externe) ont été éliminées du film de particules mais les complexes de sphère interne ont probablement commencé à se désorber également, formant alors des complexes de sphère externe qui sont restés proches de la surface après séchage. D'après la littérature sur l'interface solide/solution, cette bande centrée à  $921\text{ cm}^{-1}$  provient du mode d'élongation asymétrique ( $\nu_1$ ) du complexe de sphère interne de molybdates, ainsi que d'un des modes d'élongation asymétrique ( $\nu_3$ ) de ce même complexe [VI.13] (chapitre V). Ces interprétations sont soutenues par des calculs de simulation par DFT [VI.13] qui ont été réalisés en l'absence de molécules d'eau (interface solide/vide), ce qui est une procédure standard, et l'adéquation des signaux IR obtenus avec les signaux expérimentaux est assez bonne. Par conséquent, il semble possible de proposer la même attribution pour une partie du massif à environ  $921\text{ cm}^{-1}$ . La figure VI.13 a) permet également de voir pour des nombres d'onde plus bas une bande à environ  $800\text{ cm}^{-1}$  accompagnée d'un épaulement à environ  $824\text{ cm}^{-1}$ . Ces bandes ne sont pas retrouvées dans le spectre de l'interface solide/solution dans ces conditions mais deux bandes (révélées par décomposition du spectre en courbes gaussiennes au chapitre V) sont présentes pour des valeurs de pH plus basses. Ces signaux ont été interprétés comme provenant de complexes Monodentates Protonés (MMH) et de complexes Bidentates Binucléaires (BB) dans le chapitre V (III.2.b)). Bien que la présence de complexes protonés au pH auquel l'interface solide/solution est séchée soit peu probable, la présence de complexes BB peut s'expliquer grâce aux particularités du système. En effet, la majorité des complexes présents à la surface de la lépidocrocite sont des complexes Monodentates Binucléaires (MB) qui sont faiblement chimisorbés (chapitre V). Avec le séchage, la disparition des charges de surface intervient et ce phénomène est moteur pour toute transformation visant à la neutralisation de la charge. La formation d'un complexe BB à partir d'un complexe MB semble présenter peu de difficulté car les deux sites sont déjà occupés par les molécules d'adsorbat. Il est donc possible que cette modification de la spéciation de ses complexes soit spontanée dans le cadre du séchage de l'interface solide/solution pour neutraliser la charge de surface. C'est pourquoi il est possible d'observer une bande IR à environ  $800\text{ cm}^{-1}$  qui peut être attribuée à un mode d'élongation asymétrique ( $\nu_3$ ) d'un complexe BB. L'existence de cette espèce en surface devrait entraîner l'apparition d'une autre bande IR associée aux complexes BB (chapitre V) et centrée à environ  $950\text{ cm}^{-1}$ . Dans les spectres de la figure VI.13, le massif à environ  $921\text{ cm}^{-1}$  présente en effet une aile hypsochrome large qui serait cohérente avec l'existence d'une bande ( $\nu_1$ ) déplacée vers les plus hauts nombres d'onde suite à une coordination plus importante (MB  $\rightarrow$  BB).

Une autre hypothèse concernant l'apparition d'une bande aussi éloignée, serait d'avoir un complexe monodentate interagissant plus fortement avec la surface [VI.14]. Or, si l'on considère que l'espèce majeure à réarranger est le complexe MB (plus stable que MM pour ces systèmes), il semble difficile de justifier un tel éclatement des bandes  $\nu_3$  suite à la perte de la sphère de solvation. De plus, l'existence d'un complexe monodentate non protoné à la surface de la lépidocrocite laisse une charge non-neutralisée en surface ce qui n'est pas stable.

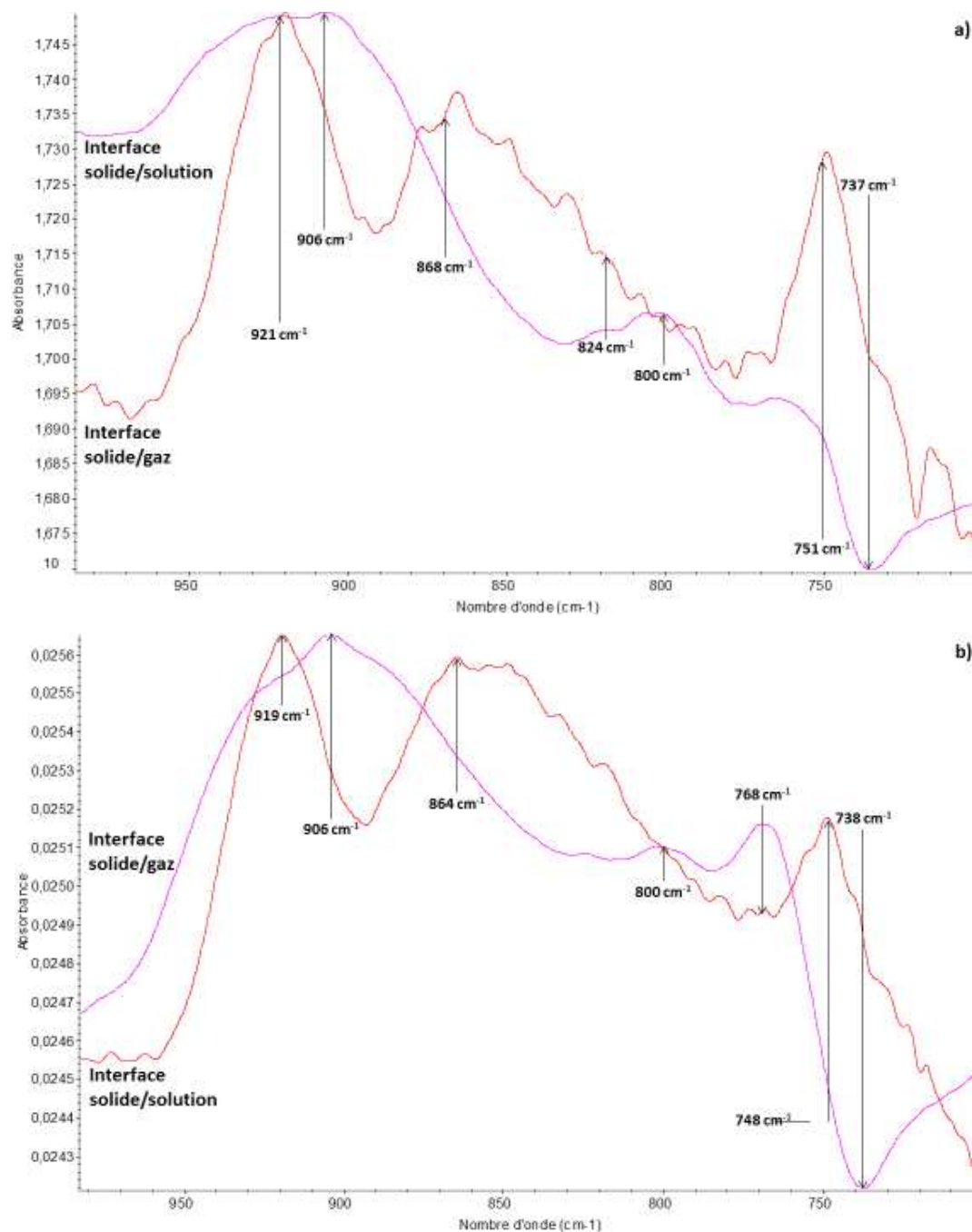


Figure VI.13: a) Spectre différentiel de l'interface solide/solution à  $10^{-4}$  mol/L de molybdates après séchage (rose) et spectre de l'interface solide/solution à  $10^{-3}$  mol/L de molybdates (rouge), b) même couple de spectres avec l'interface solide/solution à  $10^{-3}$  mol/L de molybdates (même code couleur). Les spectres de l'interface solide/solution sont en rouge et les spectres différentiels en rose, le spectre soustrait est celui du film fin de particules après fabrication. Les spectres sont normalisés.

#### IV. Conclusion

Ce chapitre montre, encore une fois, l'influence du séchage sur la modification de la surface mais cette fois pour une valeur de pH plus haute et en regardant l'effet de la concentration. Il semble clair que la saturation de la surface en molybdate peut être atteinte au cours du séchage. Elle diminue toutefois au cours du séchage à cause de l'accumulation des ions hydroxydes à la surface. La saturation de la surface entraîne l'apparition de bandes larges correspondant à des complexes de sphère externe, certains en interaction avec la surface et d'autres sous la forme de paires de contre-ions solvatés. En

revanche pour une valeur de concentration plus basse ( $10^{-4}$  mol/L de molybdates à l'état initial), aucune bande large n'est observée et l'ensemble des molybdates présents est chimisorbé sur la surface.

Pour s'affranchir des bandes larges, gênant l'interprétation du spectre, une procédure de rinçage a été entreprise dans le but d'éliminer les espèces labiles de l'interface solide/gaz. Le résultat du rinçage de l'interface solide/gaz plus concentrée en molybdates ( $10^{-3}$  mol/L molybdates) donne un spectre similaire à celui de l'interface solide/gaz moins concentrée ( $10^{-4}$  mol/L de molybdates), ce dernier n'étant que peu modifié par le rinçage. L'association de ces deux observations tend à confirmer la labilité des espèces à l'interface solide/gaz plus concentrée.

L'interprétation des bandes associées aux complexes de sphère interne à la surface de la lépidocrocite oriente l'attribution vers des complexes Bidentates Binucléaires (BB) provenant de la transition de complexes Monodentates Mononucléaires (MB) vers des complexes BB. Il serait intéressant de réaliser le séchage de l'interface hématite/solution [VI.5] pour déterminer si le polymolybdate déjà formé se dépolymérise suite à l'évaporation du solvant, change de morphologie ou n'est simplement pas modifié.

### Bibliographie :

- [VI.1] Wan, J.; Simon, S.; Deluchat, V.; Dictor, M.-C.; Dagot, C. *J. Environ. Sci. Heal. A* **2013**, 48, 1272-1279
- [VI.2] Bara, C.; Plais, L.; Larmier, K.; Devers, E.; Digne, M.; Lamic-Humblot, A.-F.; Pirngruber, G., D.; Carrier, X. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 15915-15928
- [VI.3] Carrier, X.; Lambert J.-F.; Che, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 10137-10146
- [VI.4] Courcot, B.; Bridgeman, A., J. *J. Phys. Chem. A* **2009**, 113, 10540-10548
- [VI.5] Davantès, A.; Lefèvre, G. *Eur. Phys. J.-Spec. Top.* **2015**, 224, 1977-1983
- [VI.6] Davantès, A.; Costa, D.; Lefèvre, G. *J. Phys. Chem. C* **2016**, 120, 11871-11881
- [VI.7] Weckler, B.; Lutz, H., D. *Eur. J. Sol. State Inor.* **1998**, 35, 531-544
- [VI.8] Frost, R., L.; Musumeci, A., W.; Martens, W., N.; Adebajo, M., O.; Bouzaid, J. *J. Raman Spectrosc.* **2005**, 36, 925-931
- [VI.9] Gustafsson, J., P. *Chem. Geol.* **2003**, 200, 105-115
- [VI.10] Rietra, R., P., J., J.; Hiemstra, T.; Van Riemsdijk, W., H. *J. Colloid. Interface Sci.* **1999**, 218, 511-521
- [VI.11] Boily, J.-F.; Kozin, P., A. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2014**, 141, 567-578
- [VI.12] Song, X.; Boily, J.-F. *Chem. Phys. Lett.* **2013**, 560, 1-9
- [VI.13] Connor, P., A.; McQuillan, A., J. *Langmuir* **1999**, 15, 2916-2921
- [VI.14] Davantès, A. Apport de la spectroscopie infra-rouge in situ à l'étude des réactions de complexation à l'interface solide/solution. Ph.D., Université Pierre et Marie Curie, Paris, Sept. 2015
- [VI.15] Ritzhaupt, G.; Devlin, J., P. *J. Chem. Phys.* **1975**, 62, 1982-1986



# **Chapitre VII : Adsorption, séchage et réhydratation partielle des phtalates à la surface de la goethite**





## I. Introduction

Wetting/drying transitions are found in many systems both environmental [1] and in surface and material chemistry [2, 3]. Despite this fact, the influence of these cycles has been seldom studied with respect to the adsorbate, whether it is a pollutant in soils or the precursor of an active phase. Indeed, the speciation of adsorbates on several metallic (hydr)oxides substrates has been studied for decades. It is the case for example for the solid/solution interfaces where the adsorption of different organic pollutants on iron hydroxides [4, 5] and aluminium hydroxides [6, 7] has been studied. At the interface solid/vapour or solid/gaz, the organic molecules are often used as acido-basic probes [43,44], or in the context of catalysis, as reactive compounds [10, 11].

Amongst the analytical methods to determine the speciation of adsorbates, infrared spectroscopy is the most versatile and was used extensively at both interfaces (solid/solution and solid/gaz). In the case of organic molecules, this technique allows to identify the chemical groups in interaction with the surface [12], in presence of a solvent like water, or at the solid/gaz interface, and to estimate the strength of the interaction, and so, the geometry of the surface complex [13]. The interactions between carboxylic (carboxylate) groups and hydrated metal (hydr)oxides surfaces are especially well documented [14-18]. Adsorption is mainly ascertained by the study of symmetric and asymmetric stretching of the COO moieties (absorption bands around 1350-1450  $\text{cm}^{-1}$  and 1500-1600  $\text{cm}^{-1}$ , respectively) and the wavenumber difference between the symmetric and the asymmetric stretching has been found to be correlated to the structure of the surface complex.

In the case of the study of wetting/drying transitions, infrared spectroscopy has the significant advantage to be able to probe the solvent (water) with a high sensitivity. Moreover, it allows to determine the environment of the water molecules and the structure of the phase. Thus, infrared analysis of water vapor on a surface has shown two kinds of water molecules: the first type is closer to the surface and is called ice-like water because of its spectral features reminding those of ice (stretching around 3200  $\text{cm}^{-1}$ ) [19, 20] but existing at ambient temperature, and another one more conventional “liquid-like” close to bulk water (stretching around 3400  $\text{cm}^{-1}$ ). Thus, these water species are indicators of the thickness of the water film at the surface and following their characteristic bands allows to quantify, in an in situ and real-time manner, the wetting/drying evolution.

The drying of solids without adsorbate has been studied by infrared spectroscopy and has provided with interesting results regarding the way water molecules organize themselves and their reactivity on a surface in undersaturated conditions [20, 21]. In presence of dissolved species, several phenomena have been observed. Thus, the surface polymerization of silicic acid on ferrihydrite has been shown [23]. The impact of drying has also been studied for sulfate ions on iron (hydr)oxides [23-26] but without detailing the evolution of the surface speciation during the drying process (only the comparison between solid/solution and dried interfaces has been done). Other works have been done on the drying behavior of diacids on both goethite [27] and clay minerals [28] with the same limited approach. In all those studies, infrared spectroscopy was the main technique to determine the speciation of the adsorbates. A solid/vapor system has been also investigated, focused on the gaseous formic acid adsorption on clays for a decrease of Relative Humidity (RH) [29]. The simplicity of such an adsorbate asks the question whether substituents that are more cumbersome can change the behavior of the whole molecule with respect to the adsorbent.

Thus, it appears that few studies have been published on the effect of drying on the speciation of adsorbate, and even less on the behavior of these molecules while going through the different stages of the thin water film [20]. Moreover, more rigid adsorbates, such as aromatic cycle containing phthalate molecule, have not been studied with respect to the change of humidity.

In this work, the behavior of the phthalate ions adsorbed onto goethite, during a drying/wetting cycle has been investigated. Goethite has been chosen as it is a good model for soil adsorption with a good chemical stability. Infrared microspectroscopy was the main analytical technique, associated to a Quartz Crystal Microbalance (QCM).

## II. Materials and Methods

### 1. Goethite

Goethite samples were prepared after the methods of Schwertsmann and Cornell [30] and Otsuka and Nakashima [31]. While they used  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  and KOH in the methods, we used  $\text{FeCl}_3$  and NaOH for avoiding remaining nitrate adsorbed on goethite surfaces and for possible future comparison with different ionic strength conditions.

100 mL of 0,1 mol L<sup>-1</sup>  $\text{FeCl}_3$  solution and 180 mL of 5 mol L<sup>-1</sup> NaOH solution were mixed and diluted to 2 L with pure water (MilliQ: Resistance > 18.2 M $\Omega$  cm). This solution with rapid precipitation of brownish suspension was subdivided into two polypropylene vessels (1 L each) and incubated at 70 °C for 60 hours. Then yellowish-brown precipitates were filtered using 0.2  $\mu\text{m}$  Millipore filter. They were washed by pure water three times and dried in an electric oven at 50 °C for 4.5 hours.

The obtained precipitates were characterized by visible, Raman and infrared (IR) micro-spectroscopy, indicating that they are mainly composed of goethite. X-ray diffraction pattern of the iron hydroxide showed six dominant peaks at  $2\theta = 21,3^\circ, 26,4^\circ, 33,2^\circ, 34,7^\circ, 36,7^\circ, 39,2^\circ, 40,1^\circ$  and  $41,3^\circ$ , corresponding to reported peaks of goethite [30].

### 2. Phthalate

Phthalic acid powder (Wako chemicals, 163-02462, Lot PKE1851) was dissolved in pure water to obtain 10 mL of 9,05 mM aqueous solution.

### 3. Phthalate-goethite suspension

In order to prepare phthalate adsorption on goethite, 1,125 g/L of aqueous suspension of powdered goethite with 0.1 M NaC was first prepared. Then 5,52  $\mu\text{L}$  of 9,05 mM phthalic acid solution (corresponding to 50 nmol) was added to 1 mL of the goethite aqueous suspension. The mixture was stirred during 24 hours by a magnetic stirrer to obtain adsorption equilibrium. Two duplicates were made: one for pH measurement and another for IR measurements. pH values were measured at the initial and final states during the 24 hours stirring: pH was initially 5,9 and after 24 hours stirring, the pH was 6,1.

### 4. Relative Humidity Control System

For infrared (IR) measurements of phthalates-goethite mixtures during wetting/drying cycles, a plastic humidity control cell ( $36 \times 36 \times 14$  mm) with a  $\text{CaF}_2$  window (20 mm diameter) was fabricated (figure 1). The RH of the cell interior was controlled by flowing a mixture of dry air and water-saturated air with varying proportions (Figure 1). The dry air was provided from a dehumidifier (Jasco, AM-12) through a digital flow meter (KOFLOC, D8500). The water-saturated air was made by flowing the same dry air via another digital flow meter through two bottles of pure water (Milli-Q, Electrical resistivity > 18.2M $\Omega$  cm). The humidity and temperature in the cell were monitored every second by a small temperature and humidity sensor (SENSIRION, SHT 35 with a membrane filter) equipped with a data logger (Syscom, SCHM-1) connected to a PC with a USB cable. The humidity was increased from about 0.0 % to 78 % by changing the flow rates of humid and dry air by two flow meters at a total flow rate of about 1 L min<sup>-1</sup>.

## 5. Quartz Crystal Microbalance

In order to study effects of wetting/drying cycles on phthalate-goethite mixtures, the relative humidity (RH) control system combined with IR microspectroscopy and quartz crystal microbalance (QCM) developed by Kudo et al. [32, 33] was used (figure 1).

A QCM system (SEIKO EG&G, QCM922A) was used in this study for measuring weights of adsorbed water on the phthalate-goethite mixtures placed on a gold (Au) electrode coating on an AT-cut quartz of QCM sensor (SEIKO EG&G, QA-A9MAU(M)(SEP)) in a plastic container (figure 1). Changes in resonant frequency of quartz from the initial value ( $F_0$ ) around 9.0 MHz were monitored at every second when water was adsorbed under various relative humidity. These frequency changes can be converted to mass changes if the QCM system behaves normally [32, 33].

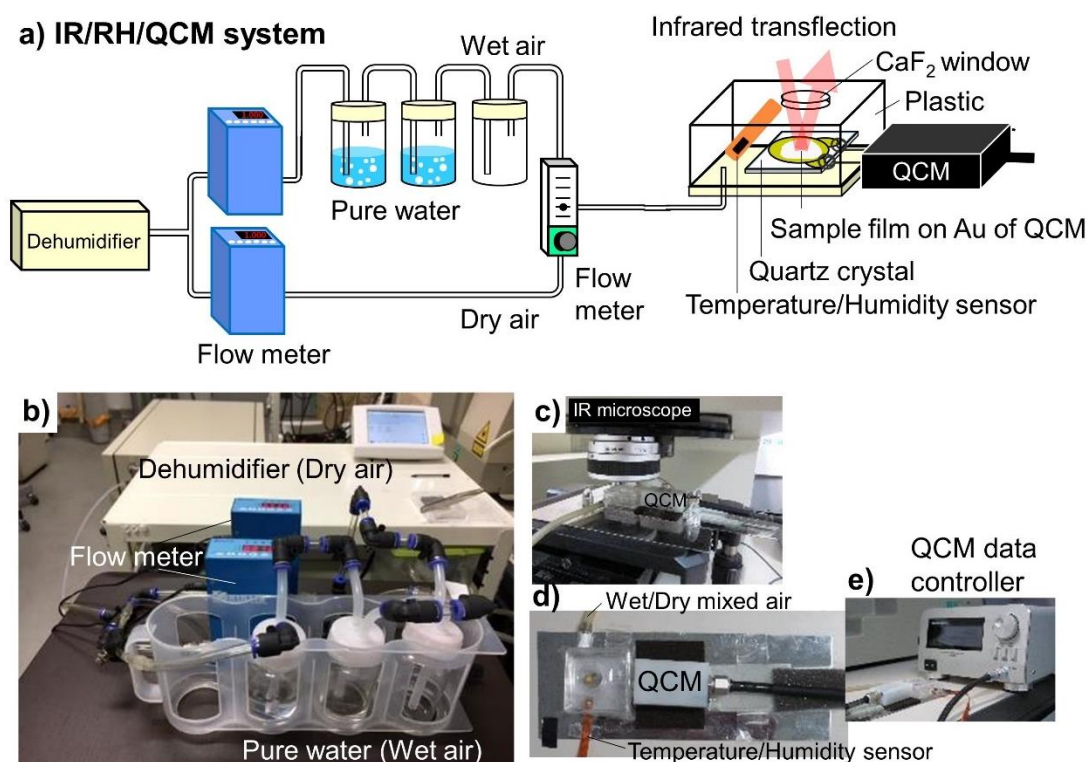


Figure 1. Infrared (IR) microspectroscopy combined with relative humidity (RH) control system and quartz crystal microbalance (QCM). (a) A schematic image of the system, (b) A photograph of the RH control system, (c) A photograph of the RH control cell under an IR microscope, (d) A close-up photograph of the RH control cell with QCM. (e) QCM data controller.

## 6. Preparation of phthalate-goethite deposits

One drop (5  $\mu$ L) of the phthalate-goethite mixture suspension was placed with a micropipette on the Au electrode coating on an AT-cut quartz of the QCM in a plastic container (figure 1). Dried air was flowed in the plastic container with a flow rate of more than 1 L min<sup>-1</sup> for about 30 to 45 min. Unfortunately, QCM did not work correctly during this drying process to evaluate the weight of deposit. However, the dried phthalate-goethite deposit is expected to have a weight of about 5,625  $\mu$ g of goethite plus about 7,4 ng of phthalate. As a reference, the goethite only system was also prepared, following the procedure described above, using a suspension of goethite without phthalate.

## 7. Infrared Microspectroscopy

In order to evaluate changes in infrared (IR) spectra of the phthalate-goethite deposit, IR transfection (transmission-reflection) spectra of the deposit on the Au electrode on QCM quartz crystal were measured under different RH (0.0 – 77 %). The phthalate-goethite deposit on the QCM in the plastic cell with a CaF<sub>2</sub> window was placed under a Fourier transform IR spectroscopy (FT-IR) microscope (Jasco IRT30+FTIR680: a Cassegrain objective mirror with a magnification of 16, MCT detector, ceramic IR source, and KBr beam splitter) (figure 1). The environment outside the RH cell was the ambient experimental room with normal air conditioning with the temperature around 28 °C and RH of about 60 %.

A background reflection spectrum was measured on the Au-coated quartz crystal without any sample using an aperture size of 100 × 100 μm<sup>2</sup> and then a sample transfection spectrum was measured on the deposit with the same aperture. All the spectra were obtained by accumulating 64 scans at a wavenumber resolution of 4 cm<sup>-1</sup>. Since RH (%) and temperature (T in °C) were monitored every 1 second, RH and T were averaged for 60 seconds corresponding to the IR spectrum.

## III. Results

### 1. IR characterization of the goethite only system

For the goethite only system RH was changed from 0,0 up to 77 % and then down to 0.0% (table 1). The RH value became stable within 15 minutes (table 1). After keeping the same RH values for about 15 minutes it has been increased or decreased.

Table 1. Time, temperature, relative humidity (RH), frequency shift (ΔF), mass changes (Δm), water contents (μg / μg) and total OH band area during wetting process of a goethite film. Underscores correspond to the points where the frequency shows complex behavior.

| Time (min) | Temp (°C) | RH (%) | DF (Hz) | Dm (μg) | Total OH Band area |
|------------|-----------|--------|---------|---------|--------------------|
| 0          | 29,8      | 0,0    | 0       | 0       | 0,00               |
| 15         | 29,5      | 0,0    | -120    | 0,13    | 0,03               |
| 30         | 29,4      | 9,8    | -337    | 0,36    | 2,05               |
| 45         | 29,4      | 20,7   | -385    | 0,42    | 4,12               |
| 60         | 29,3      | 30,4   | -572    | 0,62    | 6,45               |
| 75         | 29,3      | 39,8   | -701    | 0,76    | 7,68               |
| 90         | 29,2      | 49,3   | -832    | 0,90    | 10,10              |
| 105        | 29,1      | 58,2   | -923    | 1,00    | 15,61              |
| 120        | 29,1      | 67,8   | 2460    | -2,67   | 27,21              |
| 135        | 29,0      | 74,9   | —       | —       | 92,06              |
| 150        | 29,0      | 75,3   | —       | —       | 91,54              |
| 165        | 29,1      | 74,5   | —       | —       | 86,00              |
| 180        | 29,0      | 77,3   | —       | —       | 293,89             |
| 195        | 29,0      | 74,1   | 131     | -0,14   | 183,72             |
| 210        | 29,0      | 67,3   | 95      | -0,10   | 41,84              |
| 225        | 29,0      | 59,8   | 131     | -0,14   | 20,25              |
| 240        | 28,9      | 51,4   | 260     | -0,28   | 15,65              |
| 255        | 28,9      | 43,1   | 368     | -0,40   | 11,62              |
| 270        | 28,9      | 33,9   | 604     | -0,65   | 7,93               |
| 285        | 29,0      | 24,6   | 380     | -0,41   | 5,67               |
| 300        | 28,9      | 14,6   | 227     | -0,25   | 4,08               |

Frequency values measured by QCM during RH changes on the goethite only deposit did not show systematic changes (figures not shown). Origins of these results will be discussed briefly below. Some of the results show an expected trend and will be analyzed.

IR spectral changes with RH of the goethite only deposit are shown in figure 2 a) for wetting and figure 2 b) for drying. These are transfection spectra in absorbance after baseline correction at each stable RH value. All the IR spectra during the wetting/drying processes show a broad band from 3600 to 3000  $\text{cm}^{-1}$  (figure 2 a), b)). A sharp band at ca 3123  $\text{cm}^{-1}$  is due to OH stretching of Fe-OH species of goethite [34, 35]. A overlapping broad band in the 3600 – 3000  $\text{cm}^{-1}$  region with a peak around 3410  $\text{cm}^{-1}$  is due to OH stretching of H<sub>2</sub>O molecules. The 1640  $\text{cm}^{-1}$  band is assigned to the bending vibration of H<sub>2</sub>O molecules [36]. The peaks around 890  $\text{cm}^{-1}$  and 792  $\text{cm}^{-1}$  are assigned to bending (deformation) vibrations of Fe-O-H of goethite [34] (figure 2 a),b)).

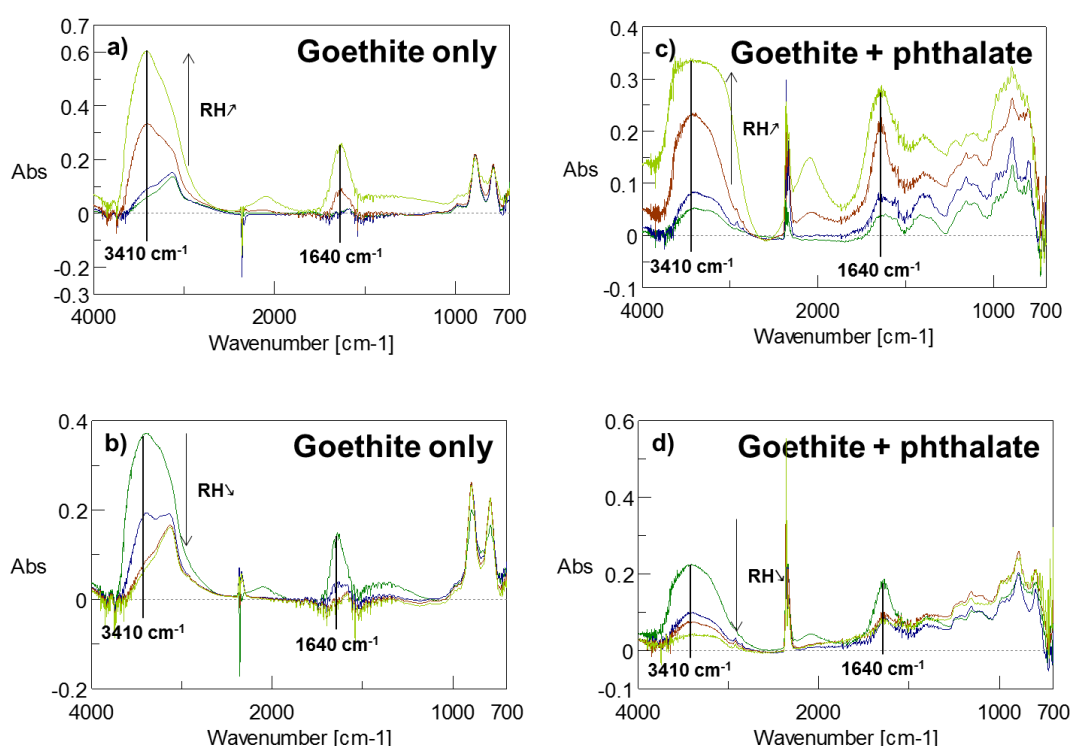


Figure 2: IR spectral changes with relative humidity (RH: %) of the goethite only system during (a) wetting and (b) drying processes. c) and d) are similar to a) and b) for a phthalate sorbed goethite system.

In figure 3 a), it can be seen that the OH stretching band of the goethite deposit (ca 3150  $\text{cm}^{-1}$ ) first increased slightly with RH then greatly from RH > 60 % during the wetting process. The OH band follows a similar trend during the drying process but shows some differences between RH = 60 – 20 %.

In figure 4 a), the Fe-O-H band areas around 890  $\text{cm}^{-1}$  (950-830  $\text{cm}^{-1}$ ) during the wetting and drying processes were plotted against RH. The value is relatively constant at low RHs and decreases greatly at higher RH than 60%. The band area follows the similar trend for drying process.

## 2. IR spectral changes for goethite + phthalate system

IR spectral changes with RH of the goethite + phthalate deposit are shown in figure 2 c) for wetting and figure 2 d) for drying. The sharp band at  $3123\text{ cm}^{-1}$  due to OH stretching of Fe-OH species of goethite is not clearly observed in the goethite + phthalate system because of strong overlap with a band around  $3000\text{ cm}^{-1}$  probably coming from non adsorbed or partially adsorbed phthalic acid molecules. The broad band in the  $3600 - 3000\text{ cm}^{-1}$  region and the  $1640\text{ cm}^{-1}$  band is overlapped with bands of phthalates/phthalic acid molecules. The peaks around  $950\text{ cm}^{-1}$  and  $830\text{ cm}^{-1}$  due to bending (deformation) of Fe-O-H of goethite are less visible than in the goethite only system.

The OH stretching band areas were determined with a linear baseline from  $3730$  to  $2995\text{ cm}^{-1}$  for the goethite + phthalate deposit during the wetting and drying processes and were plotted against RH in figure 3 b) (Table 2). The OH stretching band of goethite + phthalate deposit first increased slightly with RH and greatly from RH > 60 % during the wetting process. The OH band follows the similar trend during the drying process but showing some differences between RH = 60 – 20 % (figure 3 b)) such as a maximum band area weaker than without sorbes phthalates.

| Time<br>(min) | Temp<br>(°C) | RH<br>(%) | $\Delta F$<br>(Hz) | $\Delta m$<br>( $\mu\text{g}$ ) | Total OH<br>Band area |
|---------------|--------------|-----------|--------------------|---------------------------------|-----------------------|
| 0             | 29,0         | 0         | 0                  | 0                               | 17,4                  |
| 15            | 29,0         | 6,6       | -21                | 0,02                            | 21,32                 |
| 30            | 28,9         | 17,5      | -140               | 0,15                            | 25,53                 |
| 45            | 28,8         | 27,3      | -132               | 0,14                            | 27,66                 |
| 60            | 28,8         | 36,5      | —                  | —                               | 29,23                 |
| 75            | 28,8         | 45,9      | —                  | —                               | 31,53                 |
| 90            | 28,7         | 53,1      | —                  | —                               | 32,85                 |
| 105           | 28,6         | 60,1      | —                  | —                               | 36,65                 |
| 120           | 28,6         | 68,3      | -219               | 0,24                            | 46,68                 |
| 135           | 28,7         | 75,6      | 1253               | -1,36                           | 57,26                 |
| 150           | 28,6         | 75,6      | -46                | 0,05                            | 48,28                 |
| 165           | 28,6         | 75,3      | -1257              | 1,36                            | 51,24                 |
| 180           | 28,6         | 78,1      | -3677              | 3,98                            | 81,93                 |
| 195           | 28,6         | 73,9      | 3802               | -4,12                           | 40,62                 |
| 210           | 28,5         | 66,7      | —                  | —                               | 34,00                 |
| 225           | 28,5         | 58,9      | —                  | —                               | 28,97                 |
| 240           | 28,5         | 50,5      | —                  | —                               | 25,67                 |
| 255           | 28,4         | 42,1      | —                  | —                               | 26,55                 |
| 270           | 28,5         | 33,2      | -194               | 0,21                            | 21,76                 |
| 285           | 28,4         | 24,7      | 298                | -0,32                           | 14,91                 |
| 300           | 28,4         | 13,9      | 284                | -0,31                           | 15,81                 |
| 312           | 28,4         | 2,3       | 214                | -0,23                           | 14,62                 |

Table 2. Time, temperature, relative humidity (RH), frequency shift ( $\Delta F$ ), mass changes ( $\Delta m$ ) and total OH band area during wetting process of a goethite deposit after adsorption of phthalates. Underscores correspond to the points where the frequency shows complex behavior.

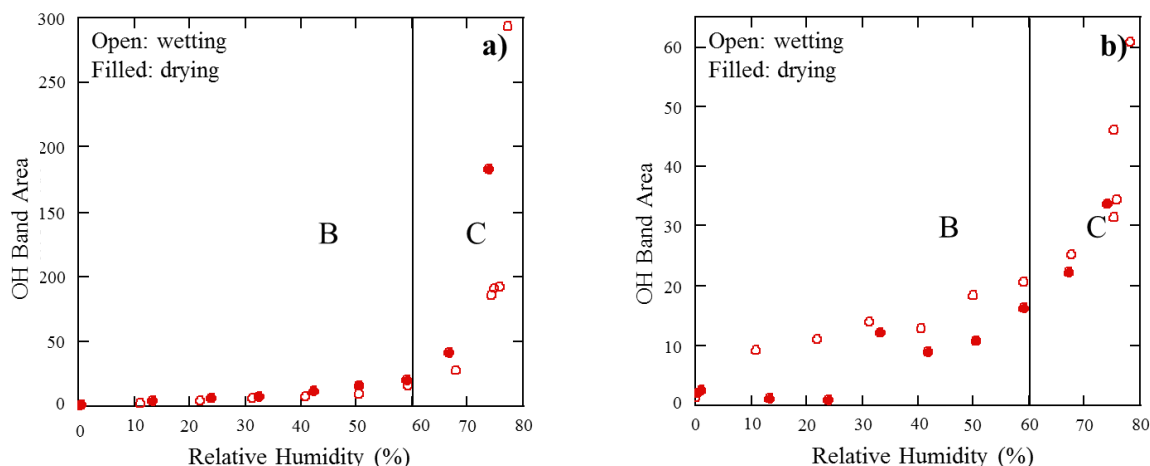


Figure 3: OH stretching band area as a function of relative humidity for a) goethite only and b) phthalate-adsorbed goethite. Open circles correspond to the wetting branch and closed circles to the drying branch. Vertical lines are guides to see the transitions between regions B and C mentioned in the literature [VII.20], the region A is difficult to isolate.

The Fe-O-H band areas around  $890\text{ cm}^{-1}$  ( $950\text{--}830\text{ cm}^{-1}$ ) of the goethite + phthalate deposit during the wetting and drying processes were plotted against RH (figure 4 b)). During wetting, it increases quasi-linearly at low RHs ( $<30\%$ ), remains relatively constant at  $\text{RH} = 30\text{--}60\%$  and decreases at RH higher than  $60\%$ . The band area does not show a similar trend for drying process: first the intensity increases greatly, then a blunt decrease is observed around  $30\%$  relative humidity.

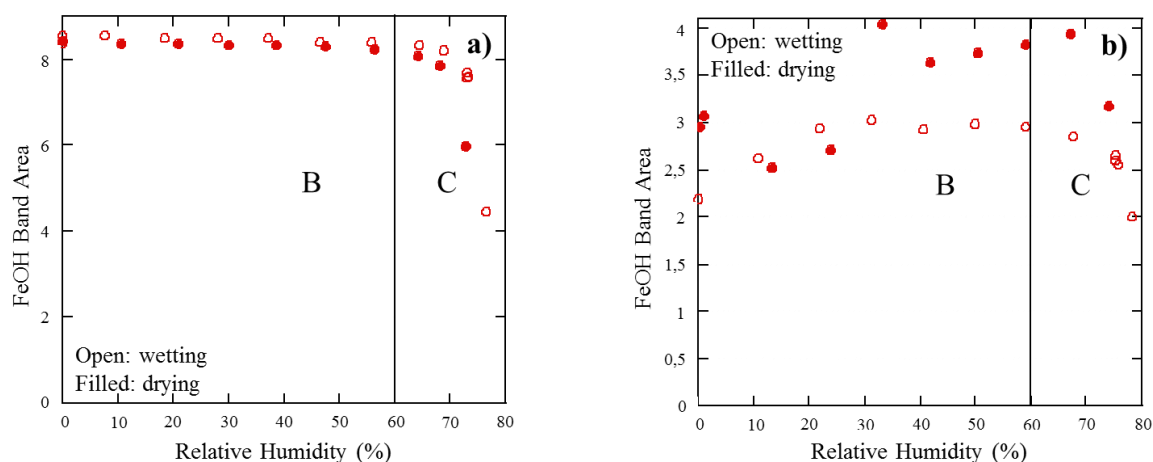


Figure 4: FeOH bending band area as a function of relative humidity for a) goethite only and b) phthalate adsorbed goethite. Open circles correspond to the wetting branch and closed circles to the drying branch. Vertical lines are guides to see the transitions between regions B and C mentioned in the literature, the region A is difficult to isolate.

## IV. Discussion

### 1. Amounts of Water Adsorbed to the Goethite Deposit with and without Phthalate

Quartz Crystal Microbalance (QCM) data on frequency changes of the QCM sensor during wetting/drying cycles of goethite (+phthalate) deposits did not give systematic changes with RH (figures not shown). At low RHs ( $\text{RH} < 50\%$ ), QCM frequencies decreased with RH with some fluctuations. Between RHs of  $50$  to  $75\%$ , frequencies showed complex fluctuations with RH. These changes can be related to viscoelastic perturbations due to adsorption of multiple water molecular layers and structural



modification of aggregates of goethite nanoparticles. As RH is raising, small menisci may appear between the grains of goethite (and especially at contact points between the grains at first), applying some hydrostatic pressure on the solid particles. As a result, the forces applied may be responsible for small displacements of the grains with respect to their resting (dry) state. Moreover, the formation of menisci is associated with the appearance of a liquid phase between the grains. It is possible that electric charge is building up on the surface that is producing some small rearrangements of the deposit, impairing the oscillations of the QCM device [37]. The deposit is contacting the gold surface of the QCM plate and the small displacements of the grains may change the oscillating frequency of the plate and eventually change the resulting current, producing some important changes in the measurements. At RH of about 75 % to 78 %, QCM frequencies decreased greatly in agreement with the significant increase of OH band areas (figure 3).

The final values of  $\Delta F$  (Hz) during each RH step for RH = 0 – 50 % and 78 % can be converted to mass changes  $\Delta m$  ( $\mu\text{g}$ ) (Table 2). They have been plotted against the total OH band areas shown in figure 3 (figures 5 and 6).

For the goethite only system, OH band area shows a quasi-linear trend with the cumulated mass change area from 0 to around 1,5  $\mu\text{g}$  (figure 5 a)), while for the goethite + phthalate system, show a different trend with the cumulated mass change (figure 6 a)). For more quantitative comparison, the OH band areas should be normalized by some band areas characteristic of the solid. Although the Fe-O-H band area showed unexpected changes for the goethite + phthalate system (figure 4 b)), it is the most representative band of goethite, and the normalized OH band areas are shown in figure 7.

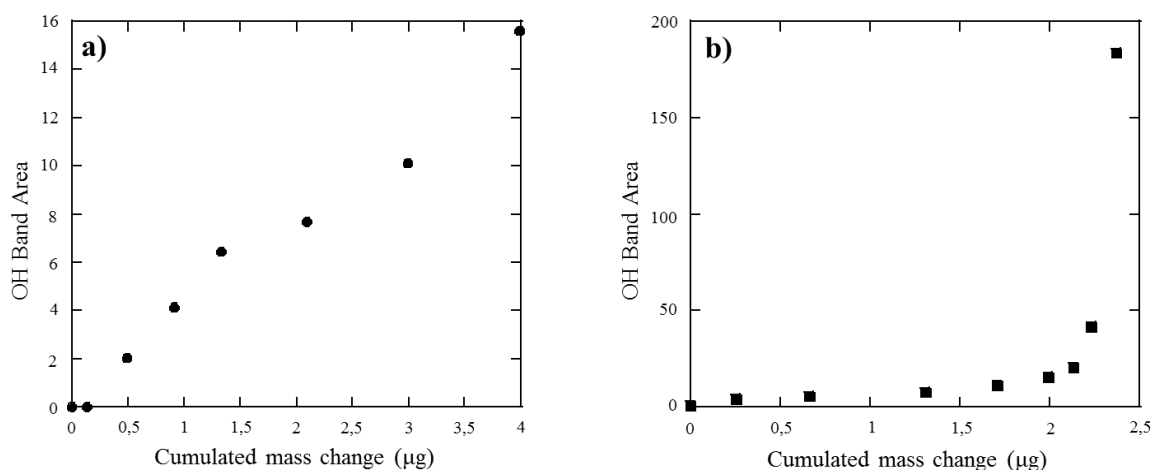


Figure 5: OH stretching band area as a function of cumulated mass changes of a Goethite film for the a) wetting branch and b) drying branch.

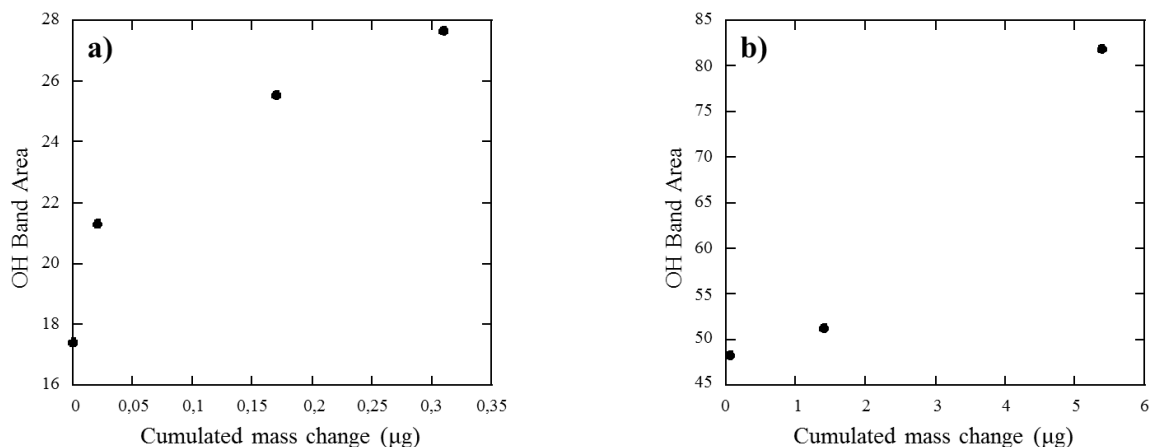


Figure 6: OH stretching band area as a function of cumulated mass changes of a phthalate adsorbed Goethite film for the a) wetting branch and b) drying branch.

Thin film water to goethite weight ratios are about 3.6 times larger for the goethite only system than the goethite + phthalate system at about RH = 78% (Table 1 and 2). On the other hand, the normalized OH band area are about 1,6 larger for the goethite only system than the goethite + phthalate system at about RH = 78% (Figure 7). It should be noted that this factor can be considered as a minimum value, since the surface Fe-O-H bands can be decreased by the adsorbed phthalates on the goethite surface. Thus, the presence of phthalate on the goethite deposits was found to affect greatly the adsorption behavior of water both from the QCM data and the infrared OH bands.

## 2. Water adsorption isotherms

Before examining phthalate bands, we will first discuss shapes of the water adsorption isotherms of the goethite only and goethite + phthalate systems. Since adsorbed water masses could not be obtained for all the RH ranges, the normalized OH band areas will be used for representing adsorption isotherms (Figure 7). These can be discussed in terms of three regions based on some typical literatures for adsorption isotherms [38, 20]: Region A; monolayer adsorption of solid-like water molecules, Region B; multilayer adsorption of various water molecules, Region C; capillary condensation of liquid-like water. Ice-like water corresponds to water molecules strongly interacting with the surface via short hydrogen bonding. This strong interaction is very likely to impair the mobility of these water molecules at the surface and therefore we assume any transport to be limited in this relative humidity region.

On the other hand, C region is mainly composed of liquid-like water molecules that are supposed to show properties (such as mobility) close to those of pure water. Transport phenomena are assumed to be favored in this region. B region is a transition region and exhibit a mixture of the respective behaviors of A and C.

For the goethite only system, the adsorption isotherm appears to have S shape with region A between RH = 0 – 30% with only minor amounts of adsorbed water. Based on the surface of deposited goethite and the adsorbed water mass, the thickness of the water can be estimated to 0.84 nm for 8.1%RH. For the region B, the water mass is unknown, and this calculation cannot be made. For the region C, the thicknesses of water layers can be more than 6,45 nm (ca 67,8%RH), which is consistent with the thickness threshold for the liquid-like expected behavior.

For the goethite + phthalate system, the adsorption isotherm appears to have also S shape with region B for RH = 30 - 55 % and region C above RH > 55 %, rather similar to the goethite only system. Region A is difficult to isolate. It could result from the low surface area ( $S_{\text{BET}} = 30 \text{ m}^2/\text{g}$ ) of the goethite used and therefore the expected increase of the band area of the A region is difficult to observe.

## 3. Phthalate Bands (COOH)

A magnification of the IR spectra focused on phthalate/phthalic acid molecules are shown in the supporting information (figures S1 and S2).

IR bands in the  $3000 - 2830 \text{ cm}^{-1}$  region are considered due to combinations of fundamental bands of COOH groups of fully or partially protonated phthalic acid [49]. In figure 8a, it can be seen that the COOH band area increases gradually from RH = 0 to 76 % but drops around the highest RH = 78 %. A partially reversed trend with some fluctuations is observed during the drying process.

It should be noted that the COOH band does not follow the RH change steps but show somewhat a gradual approach that is not superimpose with the changes of relative humidity. This is very surprising as, even if the change is only related to kinetics of the evolution of the COOH group, it should at least be impacted by the increase of the thickness of the water film above the solid surface.

This increase of COOH band can be due to the protonation of  $\text{COO}^-$  groups of phthalate adsorbed on the positively charged goethite surface. The molecular water adsorbed at the goethite surface might be dissociated to provide protons to form carboxylic acid. The resulting  $\text{OH}^-$  would react with the protonated surface groups of goethite to give  $\text{Fe-O-H}$  species. In fact, the  $\text{Fe-O-H}$  band area shows similar kinetic behavior to the COOH bands, supporting the above dissociation of water (figure 9).

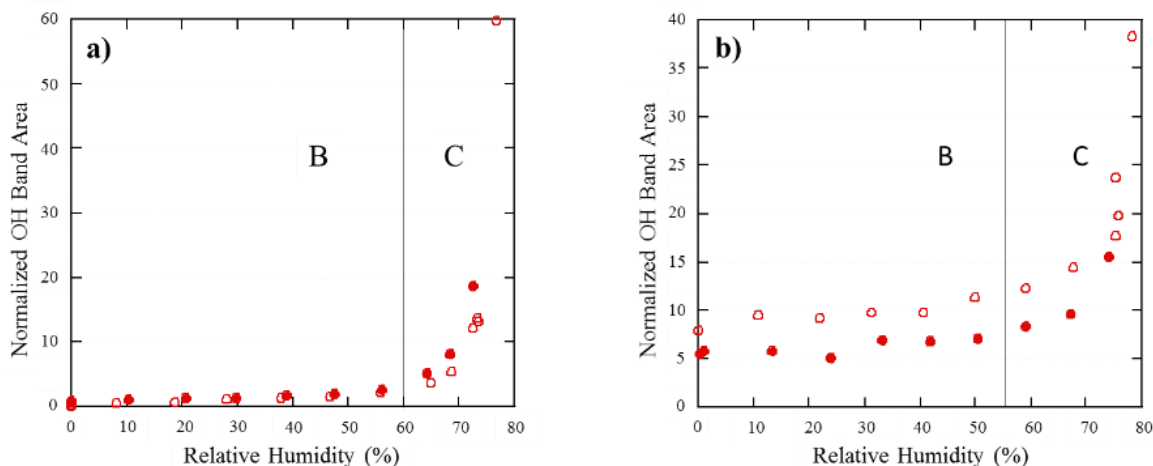


Figure 7: OH stretching normalized band area as a function of relative humidity for a) goethite only and b) phthalate adsorbed goethite. Open circles correspond to the wetting branch and closed circles to the drying branch. Vertical lines are guides to see the transitions between regions B and C mentioned in the literature, the region A is difficult to isolate.

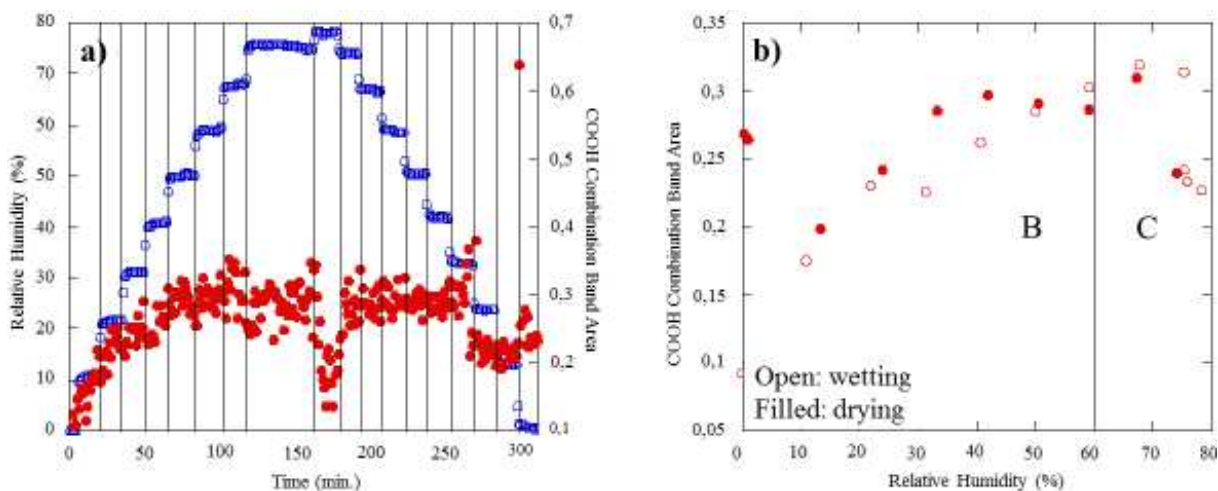


Figure 8: a) Evolution of the COOH combination band area (red filled circles) and relative humidity (blue open circles) as a function of time. Vertical lines are separating the increases and decreases of RH. b) Evolution of the COOH combination band area as a function of relative humidity. Open circles correspond to the wetting branch and filled circles to the drying branch. The vertical line is a guide to see the transition between regions B and C, region A is difficult to isolate.

The sudden decrease of the COOH band at  $\text{RH} > 76\%$  corresponds to the region C with the presence of liquid-like water. In these conditions, the system is closer to the solid/solution equilibrium, dominated by the adsorption of carboxylate ions. Therefore, this decrease can be explained by the dissociation of  $\text{RCOOH} \rightarrow \text{RCOO}^- + \text{H}^+$ .

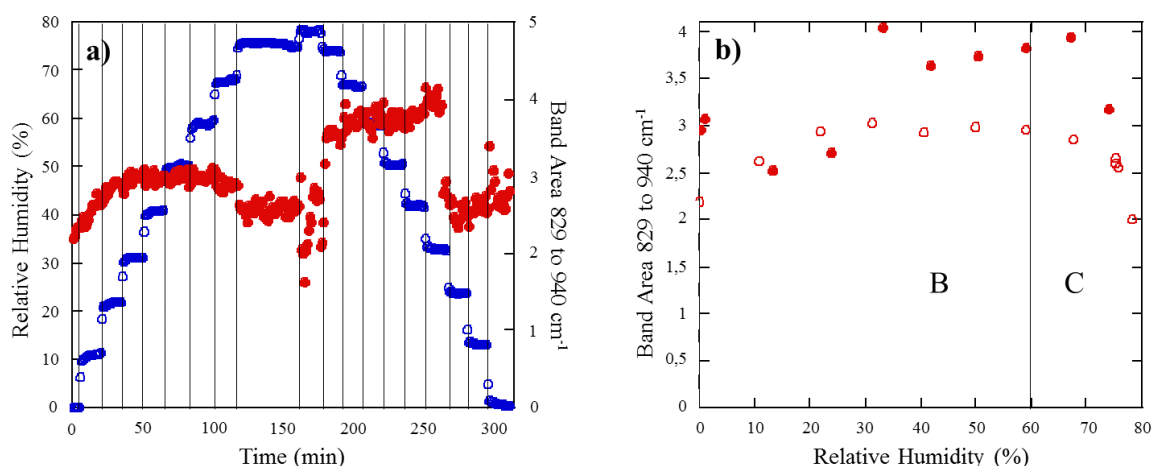


Figure 9: a) Evolution of the FeOH bending band area (red filled circles) and relative humidity (blue open circles) as a function of time. Vertical lines are separating the increases and decreases of RH. b) Evolution of the FeOH bending band area as a function of relative humidity. Open circles correspond to the wetting branch and filled circles to the drying branch. The vertical line is a guide to see the transition between regions B and C, region A is difficult to isolate.

#### 4. Phthalate Bands (CO)

IR bands in the 1130 – 1191  $\text{cm}^{-1}$  region are considered to be due to stretching of CO groups of phthalate [40]. The CO band areas were plotted against time together with RH values (figure 10 a)). The CO band area increase gradually with time from RH = 0 to 76 % but decreased greatly around the highest RH = 78 %. It showed a reverse trend with some fluctuations during the drying process (figure 10 a)).

The trend of this CO band is very similar to the one of the COOH band (figure 8 a)). This increase of CO stretching band confirms the protonation of  $\text{COO}^-$  groups of phthalate adsorbed at the goethite surface. The inverse changes of the CO band area together with that of the COOH band around RH = 78% (figure 8 a), figure 10 a)) can be interpreted as the deprotonation of the phthalic acid in contact with bulk water at pH higher than its  $\text{pK}_a$ .

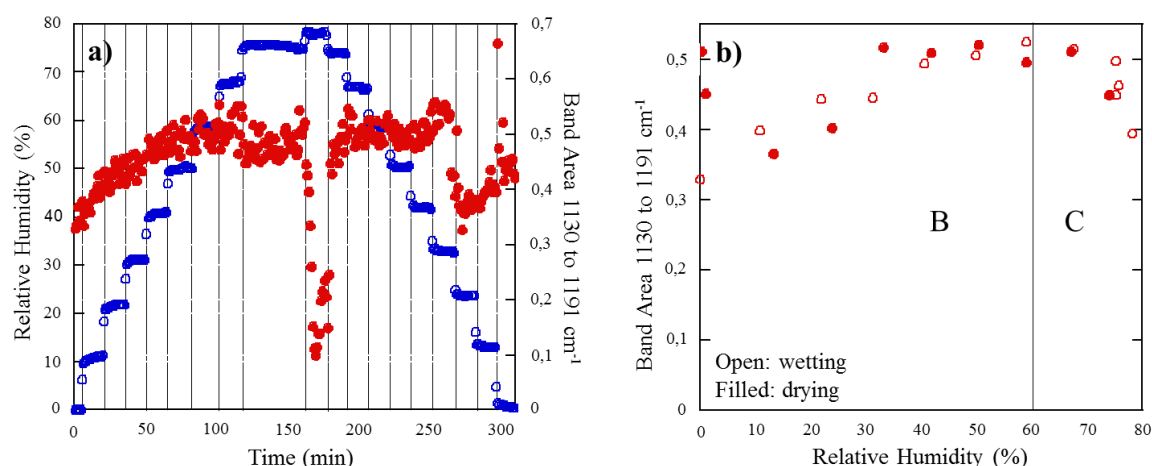


Figure 10: a) Evolution of the CO stretching band area (red filled circles) and relative humidity (blue open circles) as a function of time. Vertical lines are separating the increases and decreases of RH. b) Evolution of the CO stretching band area as a function of relative humidity. Open circles correspond to the wetting branch and filled circles to the drying branch. The vertical line is a guide to see the transition between regions B and C, region A is difficult to isolate.

## 5. Phthalate adsorption model

Based on the above results and discussion, the following working hypothesis can be proposed on the phthalate species adsorbed on the goethite surface.

The phthalate species are considered to be adsorbed on the goethite surface during the 24 hours stirring of the mixture, mainly in the form of inner sphere complex both in the monodentate and the bidentate forms [40]. Under optical microscope, NaCl crystals have been observed in the dried phthalate-goethite deposit on QCM sensor. Although no elemental analysis have been performed on the crystals, the fact that the same crystals are observed during the experiment on goethite alone tends to confirm the chemical identity. Moreover, NaCl was a thousand time more concentrated than phthalic acid in the suspension, thus NaCl reaches its solubility limit long before sodium phthalate does. While NaCl germination is starting, the concentration of  $\text{Na}^+$  and  $\text{Cl}^-$  is above the solubility limit (ca 6 M) and is impairing both outer-sphere and inner sphere [37]. Therefore, the subsequent water evaporation leads to the precipitation of  $\text{Na}^+$  with  $\text{Cl}^-$ , and sodium phthalate remains undersaturated, allowing the adsorption of phthalate species. Even though sodium phthalate is not expected to precipitate, by-products of the drying phenomenon could be solvated ion pairs with  $\text{Na}^+$  ions or the surface (i.e. outer sphere complexes).

In the experimental conditions, the phthalate surface density is about 150 larger than surface site abundance on the surface (approximately 1 molecules/nm<sup>2</sup>). Therefore, all the phthalate present in the system can be adsorbed on the goethite surface.

With increasing RH, the adsorbed water monolayer will be dissociated:



and the one of the two  $\text{COO}^-$  will be protonated:

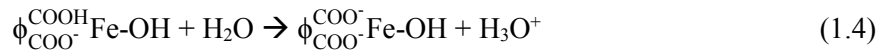


with  $\phi_{\text{COO}}^{\text{COO}}$  the phthalate molecule with sorbed ( $\text{COO}$ ) moiety and free ( $\text{COO}^-$ ) moiety. This protonated  $\text{COOH}$  will be detached from the surface but leaving one  $\text{COO}^-$  still bound to goethite surface. This reversed behavior has been noticed in other work studying the behavior of formic acid in water unsaturated atmosphere [10]. The total reaction is therefore:



Bands such as the 1700 cm<sup>-1</sup> C=O stretching are not found in the spectra but interaction of the  $\text{COOH}$  with surface-bonded ice-like water can blue-shift characteristic bands such as C=O. Strong hydrogen bonding, such as in carboxylic acids for example, has been known to shift IR bands of carboxylic acids tremendously (around 100 cm<sup>-1</sup>) [41]. Strong hydrogen bonding is also found at the surface of metal oxide at low relative humidity, thanks to the ice-like water molecules. It would explain why typical signals of  $\text{COOH}$  moieties are not clearly observed in the spectra.

At highest RHs with capillary condensation of liquid-like water:



in liquid water. The phthalate dimer can be modified or dissociated. Since the modified phthalates are still confined to the surface, they will be returned back to dimer upon drying of liquid-like water.

The present IR microspectroscopy combined with quartz crystal microbalance (QCM) and the relative humidity control system employed in this study can provide quantitative bases for modification of surface adsorbed species during wetting/drying cycles.

## V. Conclusion

Based on analysis of the interface goethite/solution using QCM and IR transfection spectroscopy, we have been able to shed light on the impact of a hydration/dehydration cycle on the surface speciation of goethite and adsorbed phthalate ions. This coupled approach has allowed to correlate the amount of water at the surface, its structure, and the speciation of the surface groups (hydroxyls or adsorbed phthalate). Some phenomena appear at low relative humidity, in relation with a strong hydrogen bonding network present for a low thickness of adsorbed water. Moreover, the experimental protocol based on hydration/dehydration cycle has shown a reversibility of the spectroscopic trends, and so, of the chemical reactions occurring during the evolution of the water structure.

To support the interpretations detailed in this work, DFT simulations are currently performed with two goals. The first one will be to determine the proton exchange mechanisms at the solid/solution interface to evaluate the impact of the water layer thickness on the protonation state of the surface species. The second one will consist in determining the spectroscopic fingerprints of the different surface species, especially to evaluate if a blue shift of the C=O stretching band of the phthalate can occur at low relative humidity, and to correlate this result with the hydrogen bond network whose DFT will give a detailed picture.

At last, the conclusions of this work can be a starting point for other environment relevant systems, in order to progress in the understanding of the mobility of pollutants in geosphere during hydration/dehydration cycle, or for catalysts prepared by impregnation of dissolved precursors.

## Bibliography:

- [1] Kaiser, M.; Kleber, M.; Berhe, A., A. *Soil Biol. Biochem.* **2015**, 80, 324-340
- [2] Bourikas, K.; Kordulic, C.; Lycourghiotis, A. *Catal. Rev.* **2006**, 48, 363-444
- [3] Brinker, C., J. *MRS Bulletin* **2004**, 29, 631-640
- [4] Clausen, L.; Fabricius, I. *J. Environ. Qual.* **2001**, 30, 858-869
- [5] Nilsson, N.; Persson, P.; Lövgren, L.; Sjöberg, S. *Geochim. Cosmochim. Acta* **1996**, 60, 4385-4395
- [6] McBride, M., B.; Wesselink, L., G. *Environ. Sci. Technol.* **1988**, 22, 703-708
- [7] Maiti, E.; Öhman, L., O.; Nordin, J.; Sjöberg, S. *J. Colloid Interface Sci.* **1995**, 175, 230-238
- [8] Wozniowski, T.; Malinowski, S. *J. Colloid Interface Sci.* **1980**, 77, 466-471
- [9] Kishi, K.; Ikeda, S. *Surf. Sci.* **1980**, 5, 7-20
- [10] Ramstetter, A.; Baerns, M. *J. Catal.* **1988**, 109, 303-313
- [11] Kania, W.; Jurczyk, K.; Foltynowicz, Z. *Surf. Technol.* **1983**, 18, 349-358
- [12] Le Bahers, T.; Pauporté, T.; Labat, F.; Lefèvre, G.; Ciofini, I. *Langmuir* **2011**, 27, 3442-3450
- [13] G., Lefèvre, T., Preocanin, J., Lützenkirchen 2012. *Infrared Spectroscopy* Vol.1, T. Theophanides (ed.), Intech, pp. 97-122
- [14] Hwang, Y., S.; Liu, J.; Lenhart, J., J.; Hadad, C., M. *J. Colloid. Interface Sci.* **2007**, 307, 124-134
- [15] Yang, Y.; Du, J.; Jing, C. *Colloids Surf. A* **2014**, 441, 504-509
- [16] Hanna, K.; Martin, S.; Quilès, F.; Boily, J.-F. *Langmuir* **2014**, 30, 6800-6807
- [17] Dobson, K., D.; McQuillan, A., J. *Spectrochim. Acta A* **1999**, 55, 1395-1405
- [18] Rosenqvist, J.; Axe, K.; Sjöberg, S.; Persson, P. *Colloids Surf. A* **2003**, 220, 91-104
- [19] Yesilbas, M.; Boily, J.-F. *J. Phys. Chem. Lett.* **2016**, 7, 2849-2855
- [20] Asay, D., B.; Kim, S., H. *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 16760-16763
- [21] Mercury, L.; Nakashima, S. *Cheminform* **2006**, 37, 19-44
- [22] Warring, S., L.; Beattie, D., A.; McQuillan, A., J. *Langmuir* **2016**, 32, 1568-1576
- [23] Dol Hamid, R.; Miskelly, G., M.; Mat Hadzir, N.; Hanapi, N., S., M.; Swellund, P., J. *Appl. Geochem.* **2018**, 91, 89-95
- [24] Hug, S., J. *J. Colloid. Interface Sci.* **1997**, 188, 415-422
- [25] Parfitt, R., L.; Smart, R., C. *Soil Sci. Am. J.* **1978**, 42, 48-50
- [26] Persson, P.; Lövgren, L. *Geochim. Cosmochim. Acta* **1996**, 60, 2789-2799
- [27] Kang, S.; Amarasiriwardena, D.; Xing, B. *Colloids Surf.* **2008**, 75, 4846-4856
- [28] Kang, S.; Xing, B. *Langmuir* **2007**, 23, 7024-7031
- [29] Rubasinghege, G.; Ogden, S.; Baltrusaitis, J.; Grassian, V. H. *J. Phys. Chem. A* **2013**, 117, 11316-11327
- [30] Schwertmann, U., Cornell, R., M. 2000. *Iron oxides in the laboratory: preparation and characterization* 2<sup>nd</sup> ed.: p. 188
- [31] Otsuka, T.; Nakasima, S. *J. Miner. Petrol. Sci.* **2007**, 102, 302-305
- [32] Kudo, S.; Ogawa, H.; Yamakita, E.; Watanabe, S.; Suzuki, T.; Nakashima, S. *Appl. Spectrosc.* **2017**, 71, 1621-1632
- [33] Kudo, S. and Nakashima S., 2018. "Water Adsorption with Relative Humidity Changes for Keratin and Collagen as Studied by Infrared (IR) Micro-spectroscopy". *Skin Res. Technol.* DOI: 10.1111/srt.12641
- [34] Nagano, T.; Nakashima, S.; Nakayama, S.; Osada, K.; Senoo, M. *Clay Clay Miner.* **1992**, 40, 600-607
- [35] Liu, H.; Chen, T.; Qing, C.; Xie, Q.; Frost, R., L. *Spectrochim. Acta A* **2013**, 116, 154-159
- [36] Falk, M. *Spectrochim. Acta* **1984**, 1, 43-48
- [37] Zhuang, H.; Lu, P.; Lim, S., P.; Lee, H., P. *Langmuir* **2008**, 24, 8373-8378
- [38] Ewing, G., E. *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 15953-15961
- [39] Colombo, L.; Volovsek, V.; LePostollec, M. *J. Raman Spectrosc.* **1984**, 15, 252-256
- [40] Persson, P.; Nordin, J.; Rosenqvist, J.; Lövgren, L.; Öhman, L.-O.; Sjöberg, S. *J. Colloid Interface Sci.* **1998**, 206, 252-266
- [41] Florio, G.; Zwier, T., S.; Myshakin, E., M.; Jordan, K., D.; Sibert, E., L. *J. Chem. Phys.* **2003**, 118, 1735-1746

# **Chapitre VIII : Etude de l'orientation des substrats et adsorbats : la spectroscopie ATR- IR polarisée**





## I. Introduction

Les informations orientationnelles concernant les adsorbats sont souvent obtenues de manière indirecte par spectroscopie IR. L'utilisation de la spectroscopie ATR-IR polarisée permet d'accéder à ces informations plus directement. Après la preuve de l'application de la spectroscopie ATR-IR polarisée à la caractérisation des adsorbats rapportée dans des travaux précédents [VIII.1,VIII.2], ce chapitre souhaite montrer le développement de cette technique ainsi que différentes applications possibles de cette dernière. L'orientation du substrat est déjà un premier point discuté dans ce texte, l'influence de la charge électrique de surface sur l'orientation et donc l'influence de l'orientation du substrat sur l'orientation de l'adsorbat (molybdates). L'emploi de cette technique pour mesurer l'orientation du substrat est appuyé par un raffinement de la simulation de spectres IR qu'est le calcul des composantes de l'absorbance dans l'espace. Enfin, l'orientation du substrat peut être utilisée pour caractériser des matériaux plus complexes comme l'Oxyde de Graphite (OG).

## II. Partie expérimentale et simulation DFT

Les dépôts de nanoparticules de lépidocrocite sont fabriqués selon un protocole standard détaillé ailleurs (Matériel et Méthodes Expérimentales, II.). La morphologie des nanoparticules est susceptible d'entraîner une anisotropie du dépôt à cause des faces (010) majoritaires (environ 89% de la surface totale [VIII.3,VIII.4,VIII.5]) qui sont susceptibles d'être majoritairement parallèles au plan du cristal ATR. La sédimentation, ainsi que le séchage sont les phénomènes aboutissant à la fabrication du dépôt. Ces derniers ont tendance à empiler les nanoparticules selon un axe parallèle à la normale au cristal ATR. En revanche, aucun phénomène n'oriente les particules dans le plan xOy, ce qui justifie que le dépôt ne soit orienté que selon l'axe Oz. Les protocoles utilisés pour réaliser les expériences d'étude d'orientation sont très proches de ceux utilisés pour étudier l'adsorption. La seule variation dans la méthode est l'acquisition de spectre de référence avec de la lumière polarisée linéairement en utilisant un polariseur manuel, suivie par l'acquisition de deux spectres polarisés avec les angles 0° et 90° à chaque étape importante de l'expérience (état stationnaire à un pH ou une concentration donnée).

La simulation du spectre IR polarisé a nécessité l'optimisation géométrique d'une maille de lépidocrocite (chapitre I, IV.8). Après optimisation des paramètres de simulation, la cellule a pu être relaxée avec une limite d'énergie (*cut-off*) de 600 eV, un paramètre U de 6 eV et un paramètre J de 1 eV ( $U_{\text{eff}} = 5 \text{ eV}$ ). Les points k de la zone de Brillouin utilisés sont (6 x 2 x 8), et le point  $\Gamma$  a parfois été utilisé pour tester certaines modifications de la simulation. Le critère de convergence a été fixé à  $10^{-6}$  eV.

La principale difficulté est la modification importante de la ligne de base entre les deux angles de polarisation. Ces déformations, comme présenté dans la figure VIII.1, nécessitent un réajustement de la ligne de base supplémentaire pour pouvoir réaliser le calcul des spectres  $A_z$ . Ce réarrangement est réalisé en sélectionnant des points correspondant aux séparations entre les différentes bandes dans le spectre non-polarisé correspondant. L'utilisation stricte des points sélectionnés (au nombre de quatre) pour modifier la ligne de base entraîne parfois l'apparition d'aberrations qui ne sont pas prises en compte dans la discussion (exemple montré à la figure VIII.1).

En ce qui concerne l'étude de l'Oxyde de Graphite (OG), quatre dépôts d'une suspension de 0,1 g/L ont été séchés sur le cristal ATR en utilisant le même système que celui utilisé pour faire les dépôts d'(hydr)oxydes de fer. Il est important de préciser que, lors de l'analyse, le dépôt est recouvert d'une cellule de flux dans laquelle circule du diazote gazeux à humidité relative contrôlée (environ 1%HR). Cela implique que le signal n'est pas nécessairement dominé par l'eau et par conséquent il sera possible de commenter la structure du massif.

Le calcul des composantes cartésiennes de l'absorbance a été réalisé à partir des aires des spectres bruts. Pour une bande donnée, la mesure des bandes sur  $A_s$  et  $A_p$  permet de calculer les composantes de l'absorbance dans un repère cartésien avec les équations suivantes :

$$A_x = 0,791 \cdot A_s \quad (\text{VIII.1})$$

$$A_y = A_s \quad (\text{VIII.2})$$

$$A_z = A_p - 0,791 \cdot A_s \quad (\text{VIII.3})$$

Ces équations et la valeur du paramètre (0,791) ont été développées et sont commentées dans des travaux [VIII.2,VIII.6].

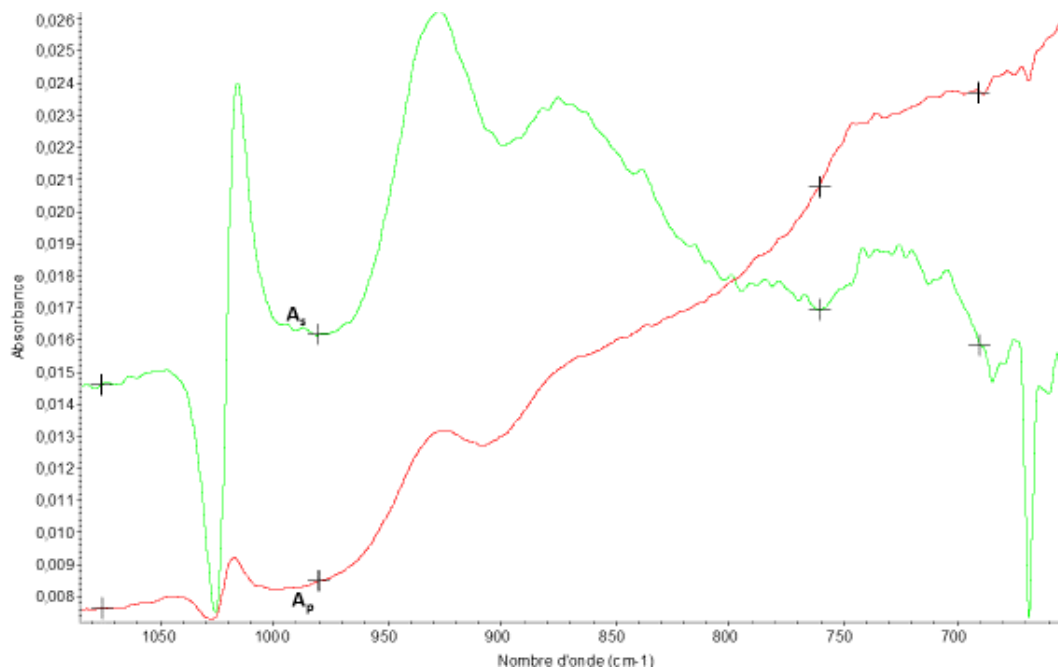


Figure VIII.1 : Superposition de la région 1080 à 660  $\text{cm}^{-1}$  des spectres bruts en lumière polarisée de molybdates adsorbés à la surface d'un dépôt standard de lépidocrocite à pH 6. Angle de polarisation :  $0^\circ$  (rouge) et  $90^\circ$  (vert). Les croix représentent les points systématiquement choisis pour faire passer une ligne de base linéaire.

### III. Résultats et discussions

#### 1. Etude de l'orientation d'un dépôt standard de lépidocrocite

##### a) Mise en évidence de l'anisotropie du dépôt et détermination de l'anisotropie idéale par simulation DFT

Comme mentionné dans l'introduction, la spectroscopie polarisée permet d'améliorer la spéciation des adsorbats en utilisant la seconde règle de sélection de la spectroscopie IR relative à l'orientation du champ électrique et du moment de transition dipolaire (chapitre I, IV.5). Comme il a été remarqué précédemment, pour qu'un dichroïsme soit visible et exploitable avec cette technique, plusieurs conditions doivent être réunies :

- Le substrat doit être anisotrope et former un dépôt anisotrope.
- La morphologie du substrat doit être simple et ne pas présenter trop de faces réactives ou bien la réactivité de l'ensemble des faces doit être connue.
- La direction des moments de transition dipolaires de l'adsorbat et du substrat (cœur) doit être connue.

La lépidocrocite ( $\gamma\text{-FeO(OH)}$ ) peut présenter des morphologies anisotropes [VIII.7] et notamment une forme de domino allongé (latte) comme schématisé dans la figure VIII.2.

Ce matériau présente des groupements hydroxyles en son cœur du fait de sa composition. Ces groupements sont donc indépendants de l'état de surface du substrat et, par conséquent, ils vont permettre de déterminer l'orientation globale des nanoparticules constituant le film. Ce sont les signaux de déformation des hydroxyles de cœur qui vont permettre de déterminer cette orientation [VIII.8], contrairement aux mode d'élongation qui peuvent provenir d'un mélange de bandes provenant de différents groupements de cœur, de surface [VIII.7], mais aussi de molécules d'eau résiduelles. L'anisotropie de ces particules se traduit au niveau des faces exposées : 89% (010), 28% (001), 3% (100) en moyenne [VIII.3].

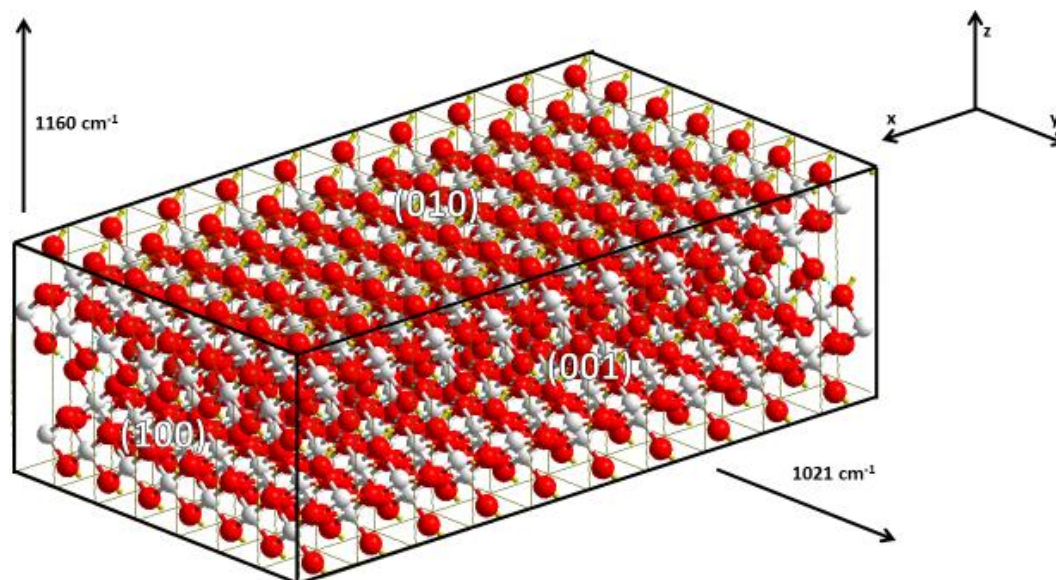


Figure VIII.2 : Représentation schématique d'une nanoparticule de lépidocrocite de morphologie domino (ou latte). Les faces exposées sont représentées, ainsi que les directions des moments de transition des modes de vibrations associés aux bandes à environ 1160 cm⁻¹ et environ 1021 cm⁻¹. L'image provient d'une simulation du cœur de la lépidocrocite par DFT

Les moments de transition dipolaire associés aux modes de déformation mentionnés plus haut ont des directions définies par la cristallographie [VIII.8]. Ces dernières ont déjà été étudiées dans la littérature et sont indiquées sur la figure VIII.2. Un troisième mode de déformation des hydroxyles existe et donne lieu à une bande à environ 750 cm⁻¹ dont la direction du moment de transition dipolaire est moins bien définie. Les deux autres modes de déformation correspondant aux bandes à environ 1160 cm⁻¹ et environ 1022 cm⁻¹ sont bien orientés par rapport aux faces du matériau (figure VIII.2) : le moment de transition de la bande à environ 1160 cm⁻¹ est à peu près colinéaire à la normale aux faces (010), alors que le moment de transition est orienté perpendiculairement à la normale à la face (010) pour la bande à environ 1022 cm⁻¹, et colinéaire à la normale à la face (010). Cela se traduit pour le mode à 1160 cm⁻¹ par une composante  $A_z$  plus importante que la composante  $A_y$  et l'inverse pour la bande à environ 1022 cm⁻¹. Cela est confirmé dans la figure VIII.3 qui montre la région spectrale des modes de déformation des OH de la lépidocrocite sous forme de film déposé des spectres non-polarisés ainsi que les composantes  $A_y$  et  $A_z$  de l'absorbance. La composante  $A_z$  de la bande à environ 1160 cm⁻¹ est supérieure à la composante  $A_y$  de la même bande, ce qui est cohérent avec la figure VIII.2 : la projection du moment dipolaire de transition correspondant sur l'axe Oz est plus importante que la projection du moment de transition dipolaire sur l'axe Oy. Cela n'est possible que si les particules de lépidocrocite du dépôt sont empilées globalement à plat sur le cristal ATR. Avec les particules empilées de cette manière, la différence entre les composantes  $A_z$  et  $A_y$  pour la bande à environ 1022 cm⁻¹ s'explique avec un raisonnement similaire. Comme présenté à la figure VIII.3, la projection du moment dipolaire de transition sur l'axe Oy est supérieure à la projection du moment de transition dipolaire sur l'axe Oz, ce qui a pour conséquence une composante  $A_y$  de la bande à environ 1022 cm⁻¹ bien supérieure à sa composante  $A_z$  (figure VIII.2). Le dichroïsme observé à la figure VIII.3 est une preuve expérimentale de l'existence d'une orientation du dépôt de nanoparticules avec le plan (010) parallèle au plan du cristal ATR.

La figure VIII.2 montre le résultat des travaux de simulation de la lépidocrocite par DFT. La cellule simulée correspond à une maille du matériau et possède un volume de  $3,89 \times 12,4 \times 3,11 \text{ \AA}^3$ . Ces dimensions sont proches des valeurs expérimentales du matériau ( $3,88 \times 12,53 \times 3,07 \text{ \AA}^3$  [VIII.3]) ce qui témoigne d'une bonne simulation. C'est à partir de ces résultats que les composantes idéales de la lépidocrocite ont pu être calculées par la procédure mentionnée en introduction de ce manuscrit. Ces composantes idéales supposent que le dépôt est constitué de nanoparticules arrangées à plat sur le cristal ATR sans aucun défaut d'empilement. De cette manière, le film fin de particules présente une certaine périodicité (super-réseau [VIII.9]) qui justifie que le calcul réalisé sur une cellule réduite (dimensions plus petites qu'une particule) puisse être étendu à un dépôt parfaitement ordonné. Les résultats de la simulation du spectre IR non polarisé sont également représentés dans la figure VIII.3. Bien que les nombres d'onde simulés soient proches des nombres d'onde expérimentaux (à 2% près en moyenne), les intensités relatives des bandes sont très différentes de celles de l'expérience. Cela peut être dû à la méthode de calcul (GGA, DFT-U) qui présente quelques défauts bien connus dans la littérature (chapitre I, IV.8).

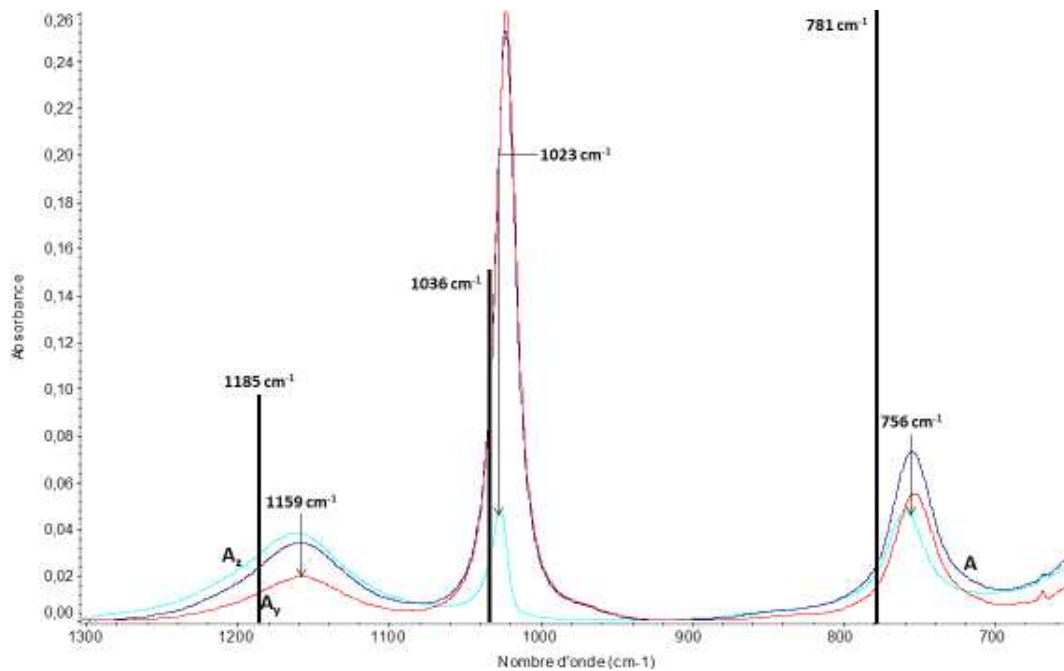


Figure VIII.3 : Superposition des régions 1300 à 660  $\text{cm}^{-1}$  des composantes  $A_y$  (rouge) et  $A_z$  (bleu ciel) ainsi que du spectre non-polarisé de la lépidocrocite (bleu marine). Les flèches indiquent les nombres d'onde des bandes principales et les barres noires indiquent les nombres d'onde des bandes IR obtenues par simulation DFT. Les hauteurs de ces barres représentent les intensités relatives de ces bandes.

Grâce à la simulation par ordinateur, non seulement le spectre non polarisé théorique a pu être déterminé, mais les composantes de l'absorbance  $A_z$  et  $A_y$  également. Ces dernières sont obtenues à partir des fichiers calculés par ordinateur concernant le spectre polarisé. En effet, la détermination du spectre IR à 0 K est possible dans le cadre de la théorie de la Réponse Linéaire [VIII.10]. Dans l'approximation dipolaire, l'intensité de la bande  $\omega$  peut être définie de la manière suivante :

$$I(\omega) = \sum_{\alpha}^3 \left| \sum_{\beta}^3 \sum_{l=1}^M Z_{\alpha\beta}^*(l) e_{\beta}(l) \right|^2 \quad (\text{VIII.4})$$

avec  $\alpha$  et  $\beta$  des coordonnées cartésiennes,  $e(l)$  le vecteur propre vibrationnel de l'atome numéro  $l$  et  $Z_{\alpha\beta}^*(l)$  le tenseur de charge effective de Born pour l'atome numéro  $l$ . Ces grandeurs peuvent être calculées en routine lors de l'optimisation géométrique de l'édifice atomique simulé.  $I(\omega)$  contient bien évidemment les composantes  $A_x$ ,  $A_y$  et  $A_z$  mais pas seulement, comme cela a été vu dans la relation (6.3). Ainsi, après développement de (6.9) et par identification avec (6.3), les composantes de l'absorbance pour le mode  $\omega$  sont :

$$I_x(\omega) = ((\sum_{l=1}^M Z_{xx}^*(l)e_x(l))^2 + (\sum_{l=1}^M Z_{yx}^*(l)e_x(l))^2 + (\sum_{l=1}^M Z_{zx}^*(l)e_x(l))^2)^{1/2} \quad (\text{VIII.5})$$

$$I_y(\omega) = ((\sum_{l=1}^M Z_{xy}^*(l)e_y(l))^2 + (\sum_{l=1}^M Z_{yy}^*(l)e_y(l))^2 + (\sum_{l=1}^M Z_{zy}^*(l)e_y(l))^2)^{1/2} \quad (\text{VIII.6})$$

$$I_z(\omega) = ((\sum_{l=1}^M Z_{xz}^*(l)e_z(l))^2 + (\sum_{l=1}^M Z_{yz}^*(l)e_z(l))^2 + (\sum_{l=1}^M Z_{zz}^*(l)e_z(l))^2)^{1/2} \quad (\text{VIII.7})$$

Une fois les composantes  $A_z$  et  $A_y$  calculées, il suffit de calculer les coefficients directeurs de la droite  $A_z/A_y$  pour les modes de vibration d'intérêt (associés aux bandes à environ 1160 et 1021  $\text{cm}^{-1}$ ) et de tracer les droites sur les diagrammes ( $A_z$ ,  $A_y$ ). Les résultats du calcul sont les droites en point dans la suite du chapitre.

#### **b) Etude de la dispersion de l'orientation du film de lépidocrocite et de l'influence de la masse totale déposée.**

Bien que le dichroïsme obtenu soit reproductible, il a été observé que sa valeur fluctuait d'un dépôt à un autre. Cela peut être dû au fait que la formation du film est un processus stochastique et que la position des nanoparticules les unes sur les autres est aléatoire. Il peut donc y avoir différentes dispositions dans le film formé conduisant à une dispersion des valeurs de  $A_z$  et de  $A_y$  (ou  $A_x$ ).

Cette variation est inhérente au système. Ce type de caractérisation est plus orienté vers l'arrangement du substrat que vers l'adsorbat et n'a jusqu'à présent pas été investigué dans la littérature. D'autres travaux ont étudié l'empilement par auto-assemblage de nanoparticules de morphologie non-sphérique par microbalance à quartz avec mesure de dissipation [VIII.9]. Dans le but d'évaluer la dispersion des valeurs de  $A_z$  et  $A_y$  (et donc la dispersion de l'arrangement des particules au sein du dépôt), plusieurs mesures des composantes  $A_y$  et  $A_z$  ont été réalisées et les écart-types ont été calculés. L'ensemble des points a été exposé à la figure VIII.4 et les écart-types ont également été tracés. Les graphes de distribution des couples ( $A_z$ ,  $A_y$ ) permettent d'apprécier l'anisotropie du film de particules de deux façons : par comparaison des valeurs  $A_z$  et  $A_y$  d'une part, mais aussi en observant la valeur de la pente des droites (non tracées dans la figure) reliant l'origine du repère aux points ( $A_z$ ,  $A_y$ ). Dans cette figure ont également été placés les points correspondant à des dépôts réduits (1  $\mu\text{g}$  au lieu de 3  $\mu\text{g}$ ) pour voir l'influence de la masse de lépidocrocite sur l'orientation des particules dans le film. Dans un second temps (figure VIII.6), cinq dépôts (1  $\mu\text{L}$  par dépôt) successifs sont réalisés sur le cristal ATR pour des concentrations massiques de 1 g/L et 0,1 g/L. L'évolution des couples ( $A_z$ ,  $A_y$ ) est suivie au cours de l'accumulation des dépôts pour comprendre l'influence de la quantité de matériau sur l'orientation et l'agrégation.

A partir de l'étude de la figure VIII.4, il est possible de remarquer que les deux types de dépôts ont des comportements différents vis-à-vis de l'anisotropie. Les modifications ne sont pas uniquement dues à une augmentation de la quantité de matériau déposé car aucune des composantes n'est multipliée par trois parmi les points du dépôt standard, ce qui montre la participation d'un changement d'orientation aux variations observées. Que ce soit pour la bande à environ 1160  $\text{cm}^{-1}$  (figure VIII.4 a)) ou celle à environ 1022  $\text{cm}^{-1}$  (figure VIII.4 b)), les dépôts standards présentent une anisotropie plus importante que les dépôts réduits, ce qui met en évidence un effet de l'empilement des nanoparticules les unes sur les autres qui semble les aplatir un peu plus sur le cristal ATR, ce qui se traduit par une anisotropie plus marquée. Ce phénomène peut provenir de la pression appliquée par les nanoparticules constitutives du dépôt qui écrasent les particules situées au plus bas du dépôt, mais cela peut également provenir d'un mécanisme d'agrégation des nanoparticules de plus en plus efficace [VIII.9]. Encore une fois, le phénomène d'agrégation peut lui aussi avoir plusieurs causes : la formation de liaisons hydrogène entre les faces (010) de particules adjacentes ou la force de capillarité mise en place entre les particules au cours du séchage des gouttes de suspension (méthode de fabrication du film). De manière générale, il semble que l'ensemble des dépôts présente une anisotropie marquée comme le montre l'éloignement de la droite en pointillés correspondant à  $A_z = A_y$ .

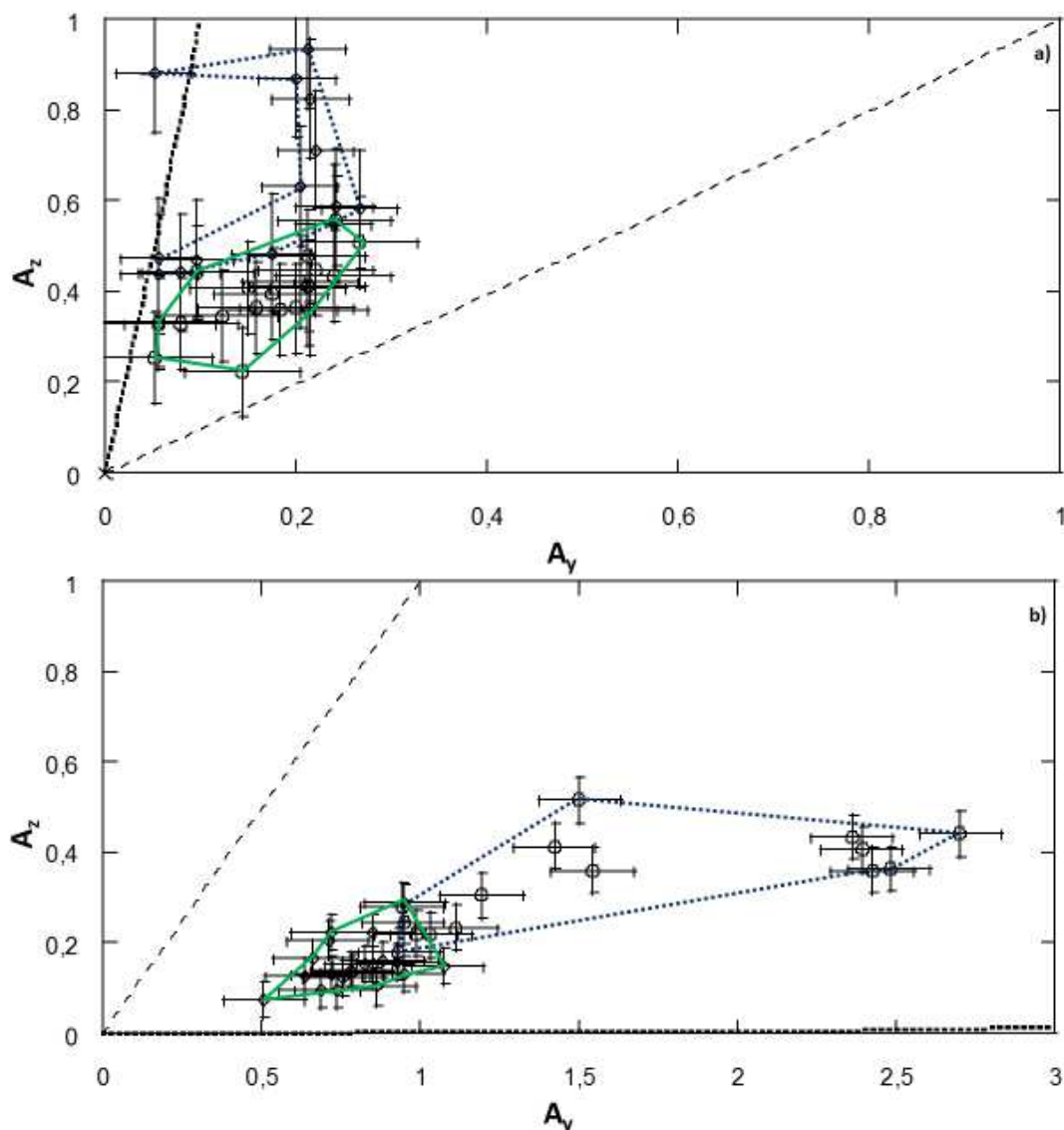


Figure VIII.4 : Diagramme présentant la distribution des couples ( $A_y, A_z$ ) des bandes à a) environ  $1160\text{ cm}^{-1}$  et à b) environ  $1022\text{ cm}^{-1}$  correspondant à plusieurs dépôts standards ( $3\text{ }\mu\text{g}$ , polygones en pointillés bleus) et réduits ( $1\text{ }\mu\text{g}$ , polygones continus verts) de lépidocrocite sur le cristal ATR. La droite en pointillés représente l'isotropie de l'échantillon, la droite en points représente le rapport  $A_z/A_y$  idéal calculé à partir du matériau simulé par DFT. Les barres d'erreurs sont calculées à partir de ces points.

Les dépôts obtenus expérimentalement ne peuvent pas non plus être considérés comme des rangées de lattes successives car les points ne sont pas plus situés sur la droite en points qui correspond à l'orientation idéale d'une surface de lépidocrocite parallèle au cristal ATR simulée par ordinateur (DFT). Cette observation met en évidence l'existence d'un certain désordre dans le dépôt qui est en accord avec l'empilement aléatoire des nanoparticules au sein du dépôt au cours du processus de fabrication (figure VIII.5). En ce qui concerne l'influence de la masse de dépôt sur l'écart-type des mesures, elle est importante pour la bande à environ  $1160\text{ cm}^{-1}$  (figure VIII.4 a)) alors qu'elle est très réduite dans le cas de la bande à  $1022\text{ cm}^{-1}$  (figure VIII.4 b)). Le polygone en pointillés bleus semble comprendre plusieurs clusters de points. Il semble que plus le nombre de dépôts constitutifs du film est important, plus ce dernier est anisotrope. La reproductibilité du film sur la base de la masse de lépidocrocite ne peut pas être commentée ici car la technique dépôt a été quelque peu modifiée au cours des tests (majoritairement utilisée pour les films constitués de  $1\text{ }\mu\text{g}$  et pour les dépôts de  $3\text{ }\mu\text{g}$  les plus anisotropes). Cette modification n'a montré au départ aucune influence sur l'indicateur étudié au départ ( $A_y/A_z$ ) et c'est pourquoi les jeux de données ont été considérés comme équivalents.



Dans un second temps (figure VIII.6), cinq dépôts (1  $\mu\text{L}$  de suspension par dépôt) successifs sont réalisés sur le cristal ATR pour des concentrations massiques de la suspension 1 g/L et 0,1 g/L (soit 1  $\mu\text{g}$  et 0,1  $\mu\text{g}$  de lépidocrocite par dépôt, respectivement) dans le but de vérifier si l'orientation des nanoparticules provenait de la sédimentation des particules isolées sur le cristal ATR ou bien de leur agrégation en nombre. L'évolution des couples ( $A_z$ ,  $A_y$ ) est suivie au cours de l'accumulation des dépôts pour comprendre l'influence de la quantité de matériau sur l'orientation et l'agrégation.

L'influence de la quantité de matériau est beaucoup plus présente entre les films réalisés. Le rôle de l'orientation reste important dans les valeurs des grandeurs mesurées dans cette expérience, comme le montre l'absence de variation linéaire, parallèle à la droite représentative des dépôts isotropes des couples ( $A_y$ ,  $A_z$ ). Ces derniers ont plutôt tendance à voir les points ( $A_y$ ,  $A_z$ ) suivre des droites (horizontales pour la bande à environ 1022  $\text{cm}^{-1}$  et verticales pour la bande à environ 1160  $\text{cm}^{-1}$ ) de pente élevée. La continuité de cette évolution reste toutefois difficile à établir car les variations entre les différents points sont généralement inférieures à l'écart-type. L'agrandissement montre l'évolution des

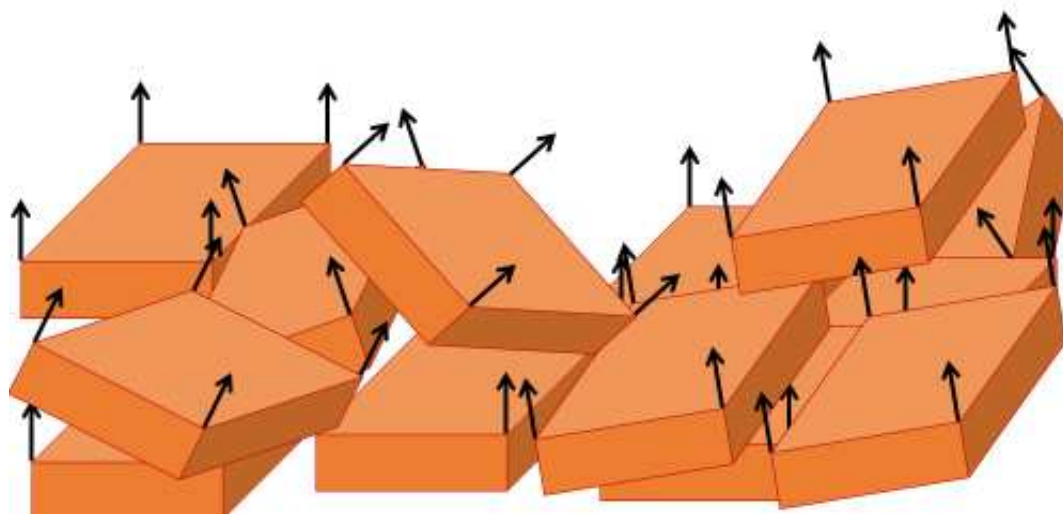


Figure VIII.5 : Représentation schématique du film fin de nanoparticules de lépidocrocite sur le cristal ATR. Les flèches noires correspondent à la direction approximative du moment de transition dipolaire associé au mode normal correspondant à la bande à environ 1160  $\text{cm}^{-1}$ .

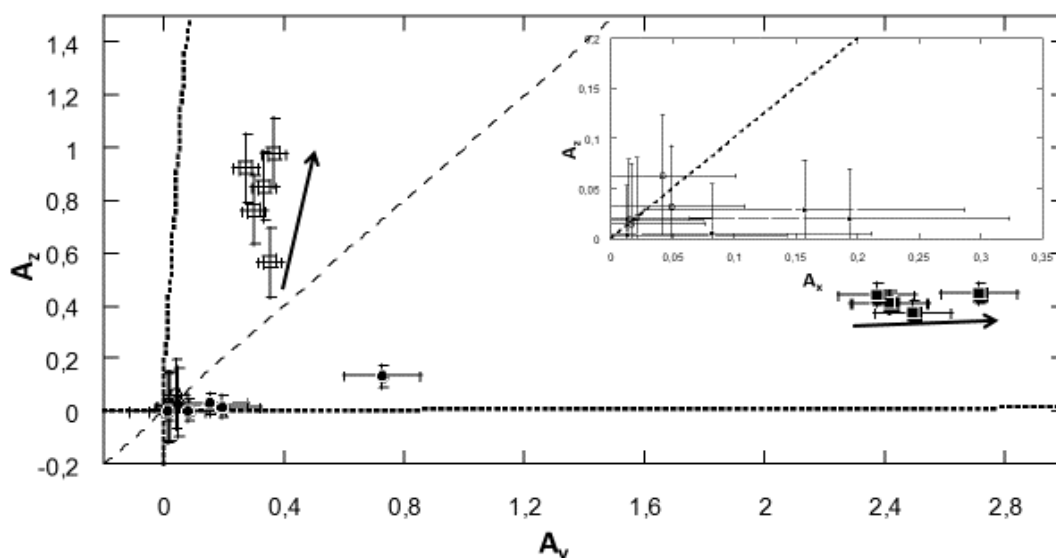


Figure VIII.6 : Distribution des couples ( $A_z$ ,  $A_y$ ) mesurés par spectroscopie ATR-IR polarisée pour les bandes à environ 1160  $\text{cm}^{-1}$  (symboles blancs entourés de noir) et environ 1022  $\text{cm}^{-1}$  (symboles noirs entourés de blancs) pour des dépôts obtenus à partir de suspensions à 1 g/L (carrés) et 0,1 g/L (cercles). L'encart est un agrandissement des points correspondant aux dépôts de 0,1  $\mu\text{g}$  de lépidocrocite. La droite en pointillés représente l'isotropie de l'échantillon et les droites en points représentent les rapports  $A_z/A_y$  idéaux calculés à partir du matériau simulé par ordinateur. Les barres d'erreurs correspondent à l'empilement dans des dépôts secs de 3  $\mu\text{g}$ .



points correspondant à des films formés à partir d'une suspension à 0,1 g/L au lieu de 1 g/L. Les points sont clairement très dispersés et sont proches de la droite d'isotropie du film. Il ressort de l'étude de la figure VIII.6 que l'épaisseur du film de nanoparticules formé est un point important pour l'orientation de la structure entière. Cela peut être un argument en faveur d'un phénomène d'agrégation des nanoparticules favorisant l'anisotropie du dépôt.

**c) Influence de la charge de surface sur l'arrangement des particules dans le dépôt : modification du pH de la solution en présence et en l'absence d'adsorbat**

La formation d'un film de particules a pour objectif l'étude de l'adsorption de molécules à l'interface solide/solution aqueuse. Il est nécessaire pour cela de passer par une étape d'hydratation (Matériel et Méthodes Expérimentales, II.4) qui va notamment entraîner la mise en place d'une charge électrique de surface. Cette dernière joue un rôle important dans l'adsorption des molécules par la suite [VIII.11] mais peut également entraîner une modification de l'arrangement du dépôt par répulsion électrostatique. En effet, si l'on considère le film comme étant homogène, l'ensemble des surfaces des nanoparticules exposées à une solution de pH donné va avoir une charge de surface identique (qui dépend bien sûr des faces cristallographiques exposées [VIII.11]). Ces charges identiques vont entraîner une augmentation du potentiel coulombien au niveau des points de contact des particules notamment. Ce phénomène est susceptible d'entraîner des modifications des distances interparticulaires et ainsi de l'empilement ou de l'orientation du dépôt. Selon la théorie DLVO, de telles modifications indiqueraient la prédominance du terme électrostatique par rapport au terme de Van Der Waals [VIII.15, VIII.11]. Pour évaluer cette hypothèse, qui peut être source d'erreur lors de l'étude de l'orientation d'adsorbats, l'évolution de l'orientation du dépôt (couples  $(A_z, A_y)$ ) est étudiée au niveau de l'interface solide/solution en faisant varier le pH (figure VIII.7). L'influence de l'adsorption de molécules (molybdates) sur l'arrangement du dépôt est également vérifiée (figure VIII.8).

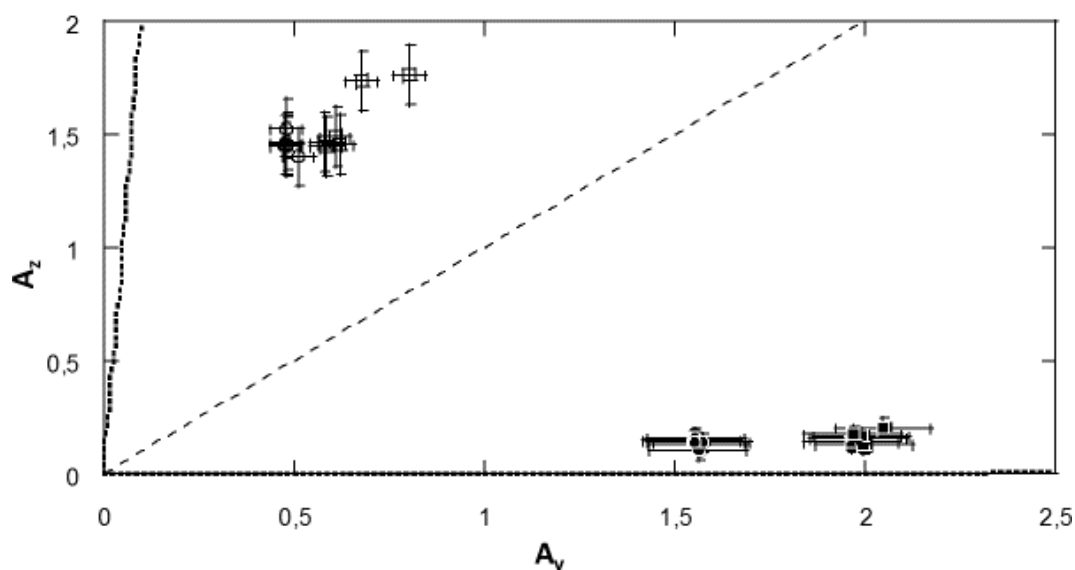


Figure VIII.7 : Diagramme de points  $(A_z, A_y)$  pour des dépôts en contact avec des solutions pour différentes valeurs de pH (entre 3 et 10). Les pHs ne sont pas précisés puisque qu'aucune tendance n'est extraite et que la majorité des valeurs reste dans l'écart-type. Les barres d'erreur proviennent de dépôts standards à sec, la droite en pointillés correspond aux valeurs attendues pour un dépôt isotrope.

Il est connu [VIII.1, VIII.13, VIII.14] que la modification du pH de la solution en contact avec un substrat modifie également la charge de surface et donc le champ électrostatique émis par cette dernière. Ces modifications de la charge de surface influencent l'adsorption de molécules chargées à la surface du substrat (chapitre III et V) et il est intéressant maintenant de vérifier si l'augmentation de la charge de surface peut entraîner une modification de l'arrangement des particules constitutives du film par répulsion électrostatique. Pour cela, l'aire des composantes  $A_y$  et  $A_z$  des bandes à environ 1160 et

1020  $\text{cm}^{-1}$  a été mesurée pour différents pH (environ 10 à 3) et les résultats sont affichés à la figure VIII.7. Ce faisant, l'expérience permet de confirmer que les forces répulsives dites de « double couche » sont plus intenses que les forces de Van Der Waals [VIII.15] au sein du film de particules qui sont généralement en contact (agrégation au cours de l'étape de séchage des dépôts de suspension pour fabriquer le film fin).

Il est visible que l'arrangement des particules de lépidocrocite est le même à l'erreur d'empilement près, quelle que soit la valeur du pH. Les films fins de particules sont toujours anisotropes ( $A_z > A_y$  pour la bande à environ 1160  $\text{cm}^{-1}$ ,  $A_z < A_y$  pour la bande à environ 1020  $\text{cm}^{-1}$ ). Ce résultat est non seulement reproductible, mais ne dépend pas de l'ordre des valeurs de pH. Cette observation est une preuve que les forces de Van Der Waals sont supérieures aux forces de « double couche » d'origine électrostatique dans ce type de système. Cela est probablement dû au fait que pour former le dépôt, les particules s'agrègent du fait du séchage de la solution. Les forces de Van Der Waals sont plus faibles que les forces électrostatiques à longue distance mais cette tendance est inversée à courte distance ce qui expliquerait pourquoi, une fois en contact, les surfaces ne peuvent plus être éloignées peu importe la charge qu'elles portent. Ces observations sont en accord avec des travaux réalisés sur le même substrat [VIII.16] montrant une certaine tendance à s'agréger sur les faces (010) les plus abondantes et présentant la charge de surface *a priori* la moins importante. La différence avec ces travaux est que le temps nécessaire pour obtenir un tel degré d'agrégation (un an et un peu moins de trois ans) semble être réduit grâce au séchage de la suspension. Ce travail présente donc la spectroscopie ATR-IRP comme une méthode simple de vérification de la configuration de dépôts de particules en fonction de la charge de surface.

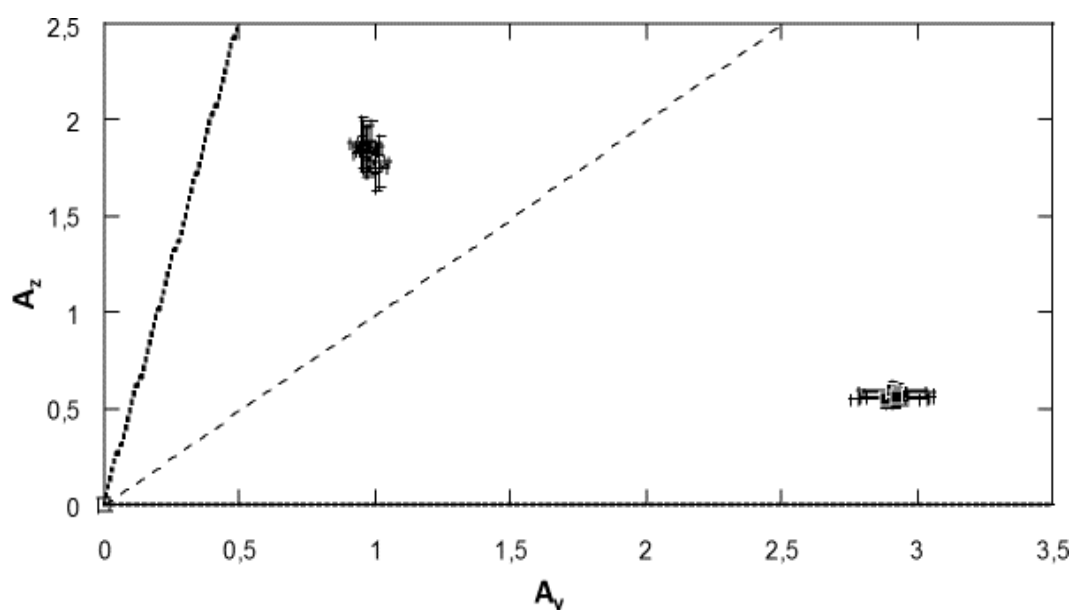


Figure VIII.8 : Diagramme de points ( $A_z$ ,  $A_y$ ) pour des dépôts en contact avec des solutions de molybdate à  $10^{-4}$  mol/L pour différentes valeurs de pH (entre 3,5 et 6). Les barres d'erreur proviennent de dépôts standards à sec, la droite en pointillés correspond aux valeurs attendues pour un dépôt isotrope. Les droites en points gras proviennent des calculs des composantes  $A_y$  et  $A_z$  provenant de simulation DFT.

Un autre moyen de modifier la charge de surface est d'adsorber des molécules en surface. L'adsorption des molybdates a été étudiée en détail dans ce manuscrit (chapitre V). Comme il a été montré précédemment, le recouvrement de surface à pH 8 est bas ce qui laisse peu de doute quant à la variation de la charge de surface au cours de l'augmentation de la concentration. En revanche, la diminution du pH s'est montrée être un bon moyen pour augmenter le recouvrement de surface en molybdates. À défaut d'avoir l'influence de l'adsorption seule sur l'arrangement du dépôt, l'influence de l'ajout d'adsorbat en plus de la diminution du pH (augmentation de la charge de surface) est étudiée, et les résultats sont affichés à la figure VIII.8. Il est possible de remarquer que, quelle que soit la valeur du pH (entre 6 et 3,5), les composantes  $A_z$  et  $A_y$  des bandes à environ 1160  $\text{cm}^{-1}$  et environ 1022  $\text{cm}^{-1}$

ne sont pas modifiées à l'erreur d'empilement près, ce qui implique que la chimisorption d'un oxoanion tétraédrique tel que  $\text{MoO}_4^{2-}$  ne permet pas de modifier l'état d'agrégation des particules de lépidocrocite dans les films de particules ainsi préparés et donc que le comportement du film en fonction du pH n'est pas influencé par l'adsorption de ce complexe. L'anisotropie du dépôt est toujours marquée.

La mise en évidence de l'immobilité d'un tel dépôt face à la modification de la charge ouvre la voie à un autre type de caractérisation : celle de la géométrie des complexes adsorbés à la surface de la lépidocrocite.

## 2. Caractérisation de l'orientation des adsorbats en surface : molybdates adsorbés sur la lépidocrocite.

Comme indiqué en conclusion du paragraphe précédent, le fait que le film de particules de lépidocrocite ne voit pas l'arrangement de ses particules constitutives se modifier outre mesure sous l'influence du pH (que des adsorbats soient présents ou non) implique que lesdits adsorbats, qui vont interagir fortement avec la surface (chimisorption), vont le faire sur un substrat quasiment immobile. Toute information obtenue à propos de la variation de la géométrie de ces molécules en parallèle d'une modification de la charge de surface pourra être directement interprétée en tant que telle.

L'adsorption des molybdates à la surface de la lépidocrocite a été étudiée sans polarisation linéaire au chapitre V. Les analyses du même système (molybdates adsorbés sur la lépidocrocite) faites sans l'aide de la spectroscopie polarisée ont montré qu'un premier complexe de molybdate en sphère interne s'adsorbe sur des défauts réactifs de la lépidocrocite (MM) sous forme prédominante à basse concentration, alors qu'un autre complexe plus « classique » se chimisorbe à la surface cristallographiquement idéale de la lépidocrocite et forme des complexes Monodentates Binucléaires (MB) qui présentent une moins grande stabilité. Au cours de la diminution du pH toutefois ( $6,5 \rightarrow 3,5$ ), un complexe Bidentate Binucléaire (BB) apparaît en association avec les autres espèces (MM et MB).

De la même façon que pour le substrat, la détermination de l'orientation des molécules d'adsorbats nécessite de connaître la direction du moment de transition dipolaire au sein de la molécule. L'approche étant inédite, la littérature permettant de visualiser les modes de vibration de complexes de surface, et de déterminer la direction du moment dipolaire de transition des différents modes de vibration de l'adsorbat est rare. La théorie des groupes permet toutefois d'avoir une idée assez claire des modes de vibration, sans pour autant résoudre les équations consacrées [VIII.17]. La détermination des modes de vibration avec l'aide de la théorie des groupes fait appel à une méthode appelée Combinaisons Linéaires Adaptées à la Symétrie (CLAS ou *SALC* en anglais) [VIII.17]. L'application de cette méthode de calcul permet de déterminer les modes de vibration visibles à la figure VIII.9, et les résultats sont en accord avec les modes de vibration de molécules de même morphologie [VIII.18].

La figure VIII.9 montre les modes de vibration des complexes Monodentates Mononucléaires (MM) de surface (groupe  $C_{3v}$ ). Trois modes d'élongation existent pour l'adsorbat dans cette configuration : le premier est entièrement symétrique et correspond à la bande  $\nu_1$ , toutes les liaisons s'allongent dans le même sens au cours d'une période. De cette manière, la direction du moment dipolaire de transition correspondant au mode d'élongation asymétrique du complexe (MM) est dirigée selon la liaison la plus polarisée, c'est-à-dire celle qui a son oxygène coordonné à un fer de la surface. Dans le cas particulier des molybdates à la surface de la lépidocrocite, ladite liaison est supposée perpendiculaire (complexe Mononucléaire Bidentate) [VIII.1, VIII.19] à la surface ce qui implique que le moment dipolaire de transition responsable pour l'apparition de la bande  $\nu_1$  est colinéaire à la normale de la face d'adsorption. En termes d'intensité des composantes  $A_z$  et  $A_y$  de ce mode, pour un complexe MB idéal et en prenant en compte que les particules de substrat sont globalement placées à plat sur le substrat :

$$A_z(\nu_1) \gg A_y(\nu_1) \quad (\text{VIII.8})$$

Dans le cas de complexes de surface plus « conventionnels » (Monodentates Mononucléaires), l'hybridation  $sp^2$  de l'oxygène coordonné à la surface peut éventuellement entraîner une tendance moins marquée. Les autres modes correspondent à des élongations asymétriques des liaisons Mo-O. Pour un

complexe MM, elles sont au nombre de deux :  $\nu_3(A_1)$  et  $\nu_3(E)$ . Le premier mode ( $\nu_3(A_1)$ ) mobilise majoritairement la liaison de coordination avec la surface (figure VIII.9 b)), ce qui donne *a priori* un résultat similaire au mode précédent. Le second mode ( $\nu_3(E)$ ), lui, mobilise principalement les trois liaisons « pendantes », orientées vers la solution (figure VIII.9 c)). Après une courte construction géométrique, la résultante se trouve être perpendiculaire à la normale à la face d'adsorption. La traduction de cette observation vis-à-vis des composantes  $A_z$  et  $A_y$  est la suivante, pour un complexe MM idéal adsorbé sur un substrat positionné comme décrit précédemment :

$$A_z(\nu_3(E)) < A_y(\nu_3(E)) \quad (\text{VIII.9})$$

Ainsi, pour un complexe MM tétraédrique, le spectre de la composante  $A_z$  de l'absorbance devrait comprendre deux bandes ( $\nu_1$  et  $\nu_3(A_1)$ ) et la composante  $A_y$  ne devrait en comporter qu'une seule ( $\nu_3(E)$ ). Il est important de prendre en compte que les complexes de surface ne sont pas nécessairement idéalement orientés par rapport à la surface, de même que les particules de substrat (figure VIII.5). Cela oblige à parler plus de bandes prédominantes plutôt que de bandes isolées.

L'autre type de complexe identifié dans les chapitres précédents (chapitres III et V) est le complexe Bidentate Binucléaire (BB). Cette entité appartient au groupe ponctuel  $C_{2v}$ . Après application de la méthode CLAS, quatre modes normaux de vibration sont identifiés en accord avec [VIII.18] :  $\nu_1(A_1)$ ,  $\nu_3(A_1)$ ,  $\nu_3(B_1)$ ,  $\nu_3(B_2)$ . Le premier est bien sûr le mode d'élongation symétrique (figure VIII.10 a)), et la résultante des différents déplacements d'atomes est dirigée selon la normale à la face d'adsorption. Il s'ensuit :

$$A_z(\nu_1) \gg A_y(\nu_1) \quad (\text{VIII.10})$$

De la même façon, pour  $\nu_3(A_1)$  (figure VIII.10 b)) :

$$A_z(\nu_3(A_1)) \gg A_y(\nu_3(A_1)) \quad (\text{VIII.11})$$

Pour ce qui est des deux modes  $\nu_3(B_1)$  et  $\nu_3(B_2)$ , les déplacements des atomes sont en sens inverse (figure VIII.10 c) et d)), ce qui aboutit à des moments dipolaires de transitions perpendiculaires à la normale à la face d'adsorption. Ainsi, pour un complexe BB idéal sur un substrat idéalement positionné :

$$A_z(\nu_3(B_1)) \ll A_y(\nu_3(B_1)) \quad (\text{VIII.12})$$

$$A_z(\nu_3(B_2)) \ll A_y(\nu_3(B_2)) \quad (\text{VIII.13})$$

Le bilan spectroscopique par composante, pour un complexe BB seul en surface, est le suivant : la composante  $A_z$  présente deux bandes prédominantes de même que la composante  $A_y$  à des nombres d'onde différents. Des calculs de simulation sont toujours envisageables pour préciser les dimensions de ces modes, mais il est incertain que la sensibilité de la technique permette de faire une distinction plus claire de ces deux complexes. Ces considérations ne concernent que les complexes de sphère interne en surface, il est attendu que les complexes de sphère externe présentent un comportement différent. En effet, les complexes de sphère externe conservent leur liberté de rotation par rapport à la surface (chapitre I, II.2.), ce qui explique que la bande IR  $\nu_1$  ne soit pas active et que les modes d'élongation asymétrique soient dégénérés. Ce faisant, tout signal isotrope doit avoir la même intensité de signal quelle que soit la composante de l'absorbance observée, permettant à l'ATR-IRP de distinguer directement ces deux types de complexes.

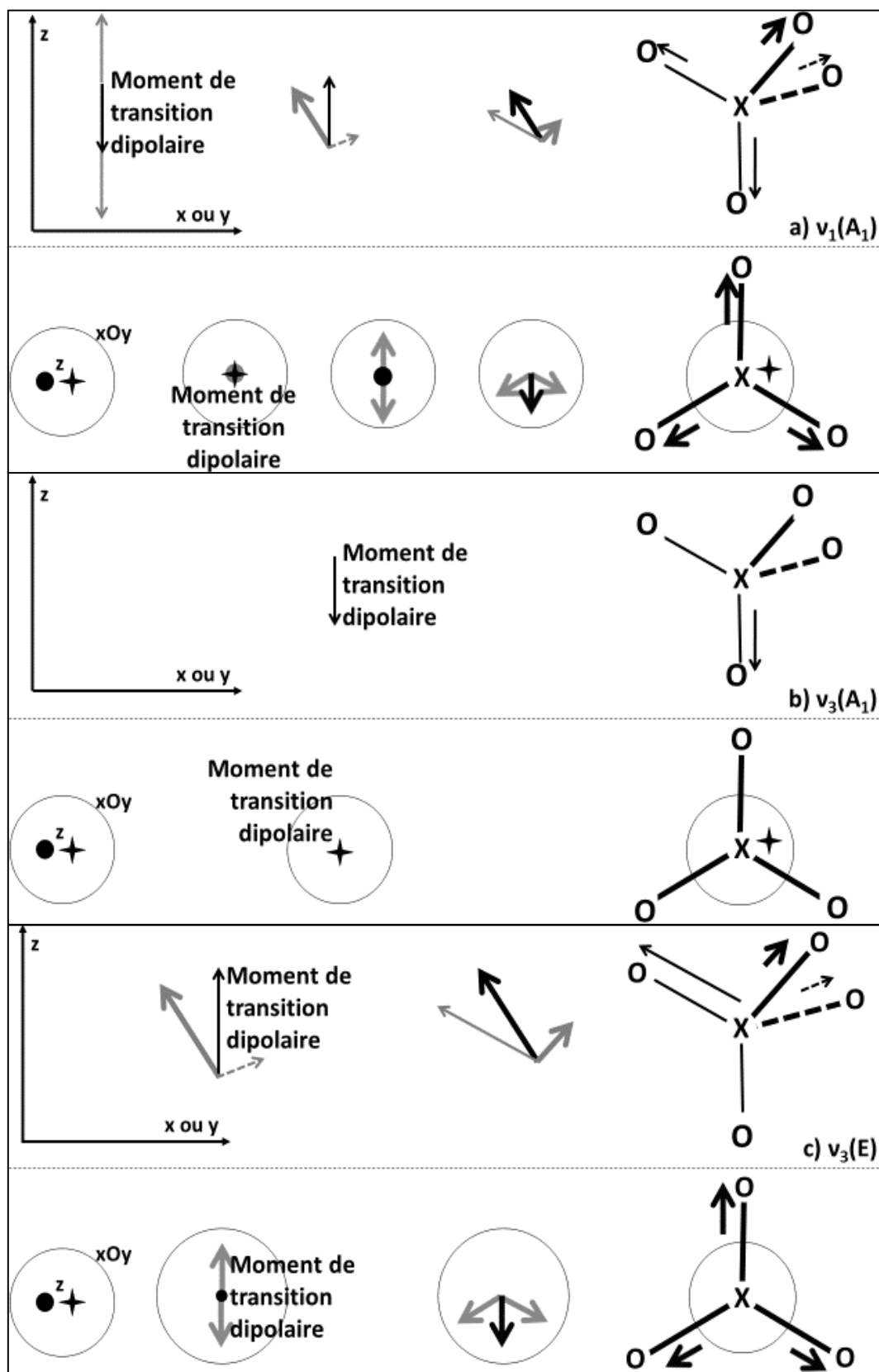


Figure VIII.9: Représentation schématique des modes de vibration pour des complexes de sphère interne MM formés à partir d'oxoanions tétraédriques (groupe ponctuel  $C_{3v}$ ) déterminés à partir de la méthode SALC : a)  $v_1(A_1)$ , b)  $v_3(A_1)$  et c)  $v_3(E)$ . Les liaisons en gras pleines et en pointillés correspondent à des liaisons en avant du plan (vers le lecteur) et en arrière du plan, respectivement. La même nomenclature (plein, pointillés) est utilisée pour les mouvements des atomes. Les flèches en gras grises correspondent aux composantes nécessaires pour obtenir le résultat qui est en noir. Pour l'axe Oz dans les parties inférieures de chaque cadre (projection de Newman, vue de dessus des complexes), le point correspond à la partie de l'axe qui pointe au-dessus du plan xOy (vers le lecteur) et la croix indique la partie de l'axe qui passe en-dessous du plan xOy. Les constructions géométriques (de droite à gauche) correspondent aux étapes élémentaires réalisées pour déterminer la direction du moment de transition dipolaire.

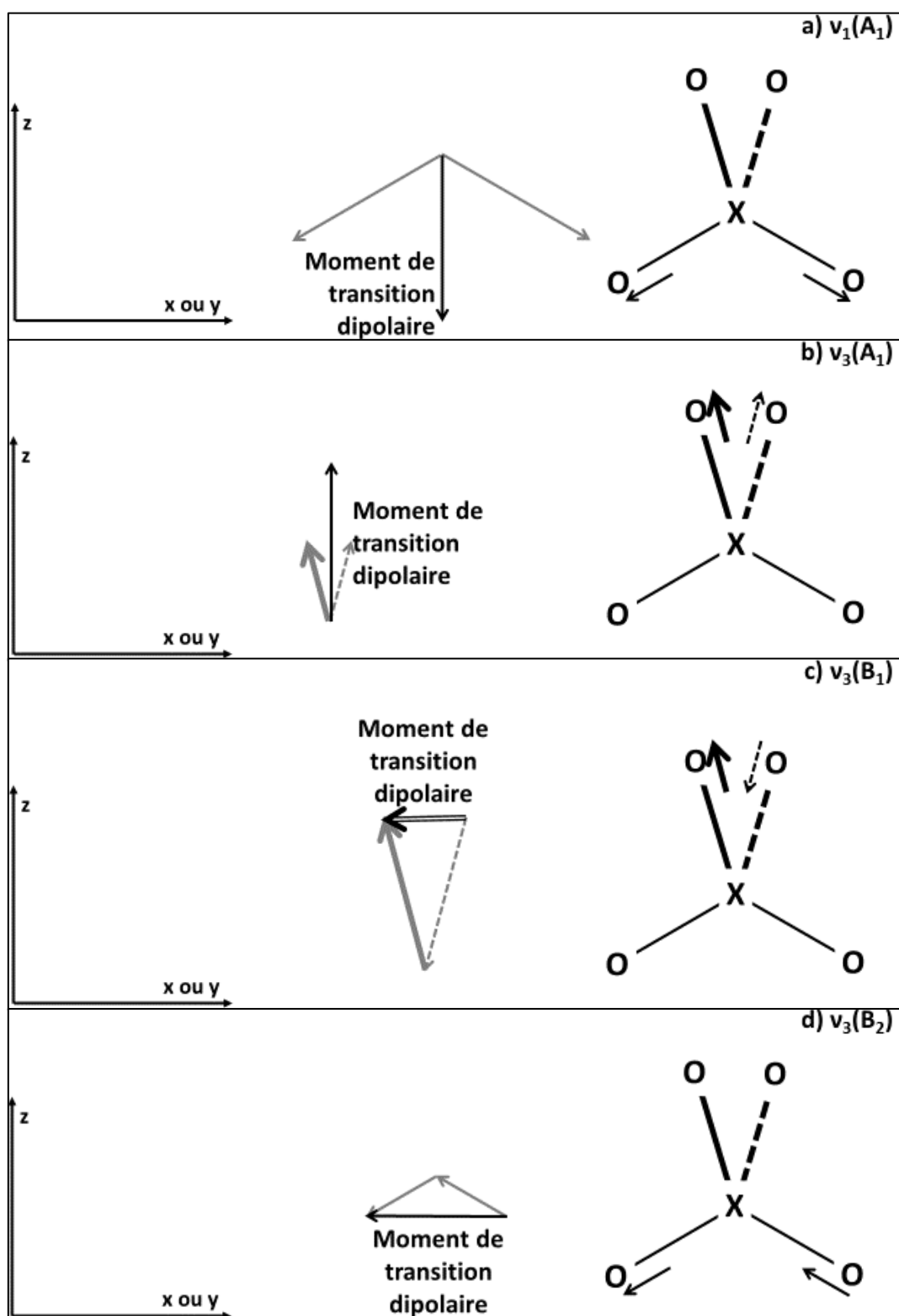
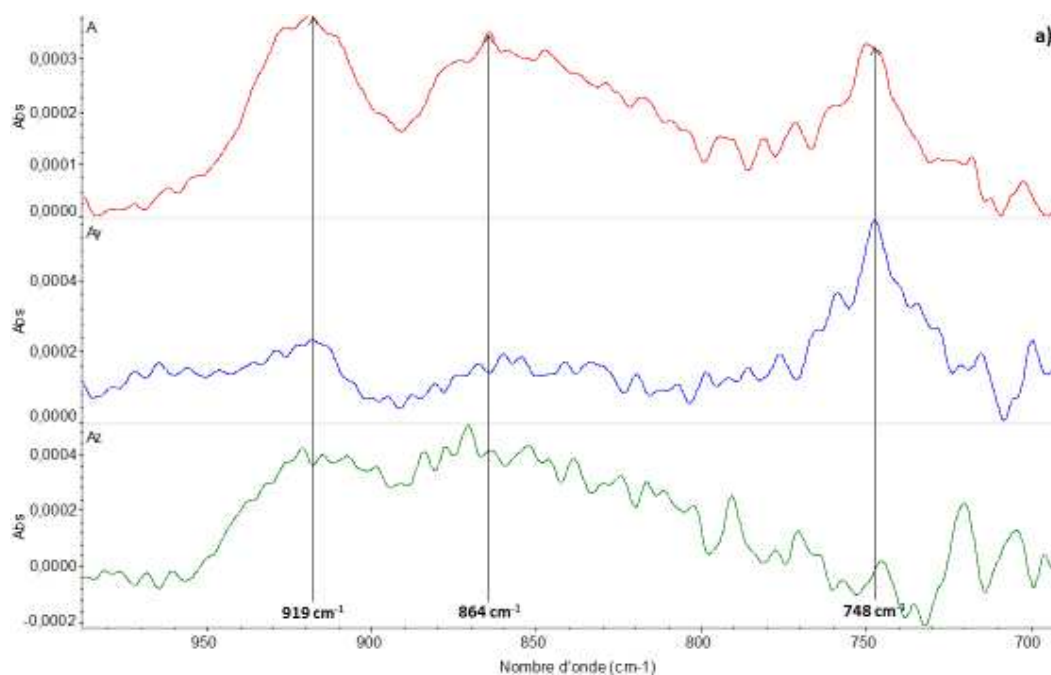


Figure VIII.10: Représentation schématique des modes de vibration pour des complexes de sphère interne BB formés à partir d'oxoanions tétraédriques (groupe ponctuel  $C_{2v}$ ) déterminés à partir de la méthode SALC : a)  $\nu_1(A_1)$ , b)  $\nu_3(A_1)$ , c)  $\nu_3(B_1)$  et d)  $\nu_3(B_2)$ . Les liaisons en gras pleines et en pointillés correspondent à des liaisons en avant du plan (vers le lecteur) et en arrière du plan, respectivement. La même nomenclature (plein, pointillés) est utilisée pour les mouvements des atomes. Les flèches en gras grises correspondent aux composantes nécessaires pour obtenir le résultat qui est en noir.

Après analyse des différents complexes de surface envisageables dans l'adsorption des molybdates à la surface de la lépidocrocite, il est maintenant intéressant de confronter les composantes  $A_z$  et  $A_y$  de ces systèmes à l'approche théorique. La première expérience réalisée sur ce système (chapitre V) est l'augmentation de la concentration (de  $10^{-5}$  à  $10^{-3}$  mol/L) de molybdates dans une solution à pH 8 et force ionique de 0,01 mol/L (NaCl). Dans ces conditions, aucun polymère n'est présent en solution ou à la surface de la lépidocrocite et l'ion molybdate est entièrement déprotoné ( $\text{MoO}_4^{2-}$ , géométrie tétraédrique [VIII.20]). Les résultats sont présentés sous la forme d'empilement de spectres de l'absorbance simple et des composantes  $A_y$  et  $A_z$  pour deux valeurs de la concentration ( $4 \cdot 10^{-5}$  mol/L et  $10^{-3}$  mol/L) pour mettre en évidence l'évolution globale du système. Il est important de garder à l'esprit que la ligne de base des spectres bruts est modifiée de manière importante entre les différentes directions de polarisation. Il a donc été nécessaire de réaliser une modification manuelle et systématique de la ligne de base pour présenter les figures de cette partie.

La figure VIII.11 montre les spectres des molybdates adsorbés à la surface de la lépidocrocite sans polarisation du faisceau, et des composantes  $A_y$  et  $A_z$  de l'absorbance. L'observation de différences importantes entre les composantes  $A_y$  et  $A_z$  du spectre montre une anisotropie marquée du signal et donc des espèces correspondantes. Un premier pic est visible à environ  $919 \text{ cm}^{-1}$ . Ce dernier est visible sur  $A_y$  et semble présent en plus d'autres bandes sur  $A_z$  ce qui explique la largeur du pic. La bande à  $864 \text{ cm}^{-1}$  elle est à peine visible sur  $A_y$  mais est bien plus présente et large sur  $A_z$ . La bande à environ  $748 \text{ cm}^{-1}$  est absolument absente de la composante  $A_z$  mais bien visible sur  $A_y$ . La bande majoritaire et isolée dans  $A_y$  associée au massif important sur  $A_z$  permet de proposer l'existence d'un complexe de sphère interne (2 bandes sur  $A_z$ , une seule bande sur  $A_y$ ). L'observation de plusieurs bandes plus réduites dans  $A_y$  suggère que d'autres complexes sont présents ou bien que le désordre du dépôt entraîne des écarts par rapport à ce qui pourrait être considéré comme les conditions idéales proposées plus haut.

Or, si la nature du complexe de sphère interne, formé par les molybdates adsorbés sur des défauts de la lépidocrocite (chapitre V), est considérée (par défaut MM) et que la valeur de l'angle Fe-O-Mo est estimée ( $120^\circ$  pour une géométrie idéale), alors le complexe MM est déjà un peu penché sur la surface de la lépidocrocite à cause de l'hybridation  $\text{sp}^3$  de l'atome d'oxygène lié à la surface. Ces éléments dirigent l'interprétation vers un comportement attendu où les bandes peu intenses observées à la figure VIII.11 a) proviennent du complexe de surface atypique qui serait du type MM. Les écarts d'intensité seraient alors des indications des différences de densité entre complexes de surface. Ainsi, le complexe relié à la bande à  $748 \text{ cm}^{-1}$  est très présent à la surface alors que l'hypothétique second complexe de sphère interne présente des bandes moins intenses témoignant de sa densité surfacique plus faible.



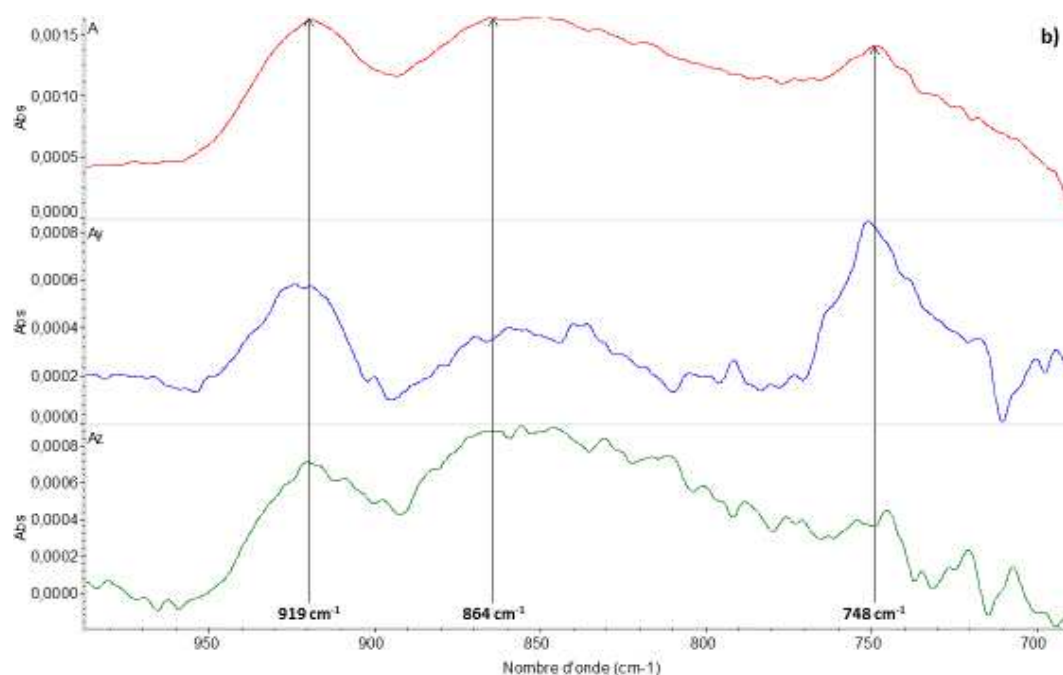
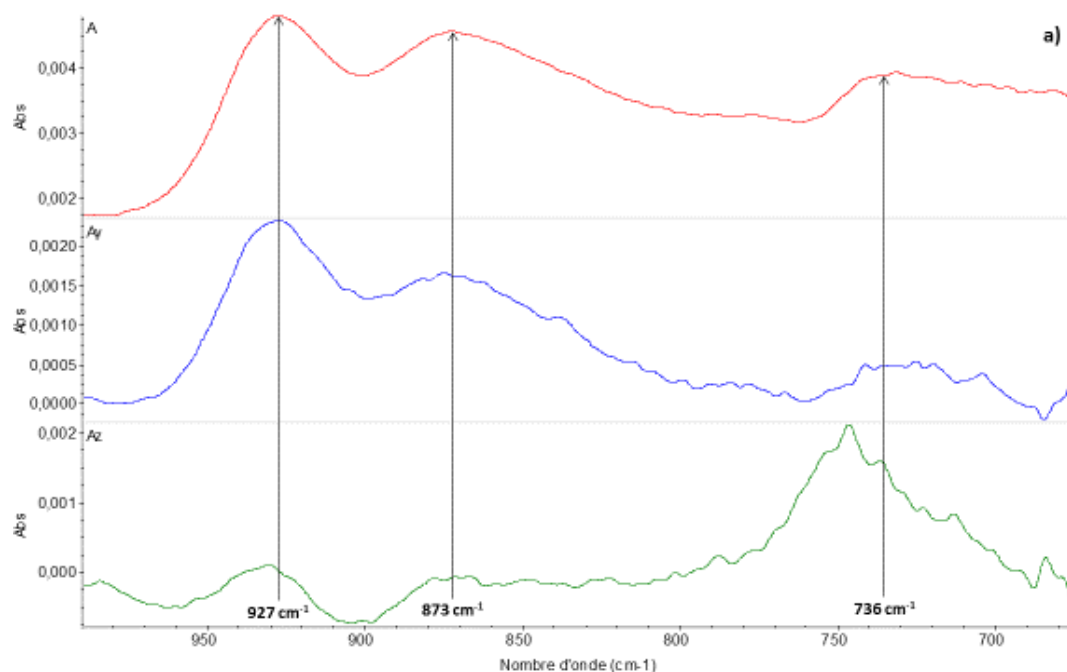


Figure VIII.11 : Spectres non-polarisés (rouge) et des composantes  $A_y$  (bleu) et  $A_z$  (vert) de molybdates à la surface de la lépidocrocite à a)  $4 \cdot 10^{-5}$  mol/L de molybdates en solution et à b)  $10^{-3}$  mol/L de molybdates en solution. Les flèches indiquent les nombres d'onde des bandes.

Un tel écart de nombre d'onde entre ces deux complexes (environ  $171 \text{ cm}^{-1}$ ) semble surprenant. Plus encore, l'ordre de nombre d'onde entre les bandes  $\nu_3(E)$  et  $\nu_3(A_1)$  est inversé entre les deux complexes. Parmi les sources consultées dans ce travail, aucune séparation entre les différents modes de vibration des complexes n'a été faite. La différence de mode d'adsorption (MM contre MB) est peut-être à l'origine de telles variations.

L'expérience dont les résultats sont commentés semble indiquer que la spectroscopie ATR-IRP peut potentiellement permettre la caractérisation des complexes de surface mais permet également d'approfondir la caractérisation de ces derniers par l'attribution des différents mode non-dégénérés.





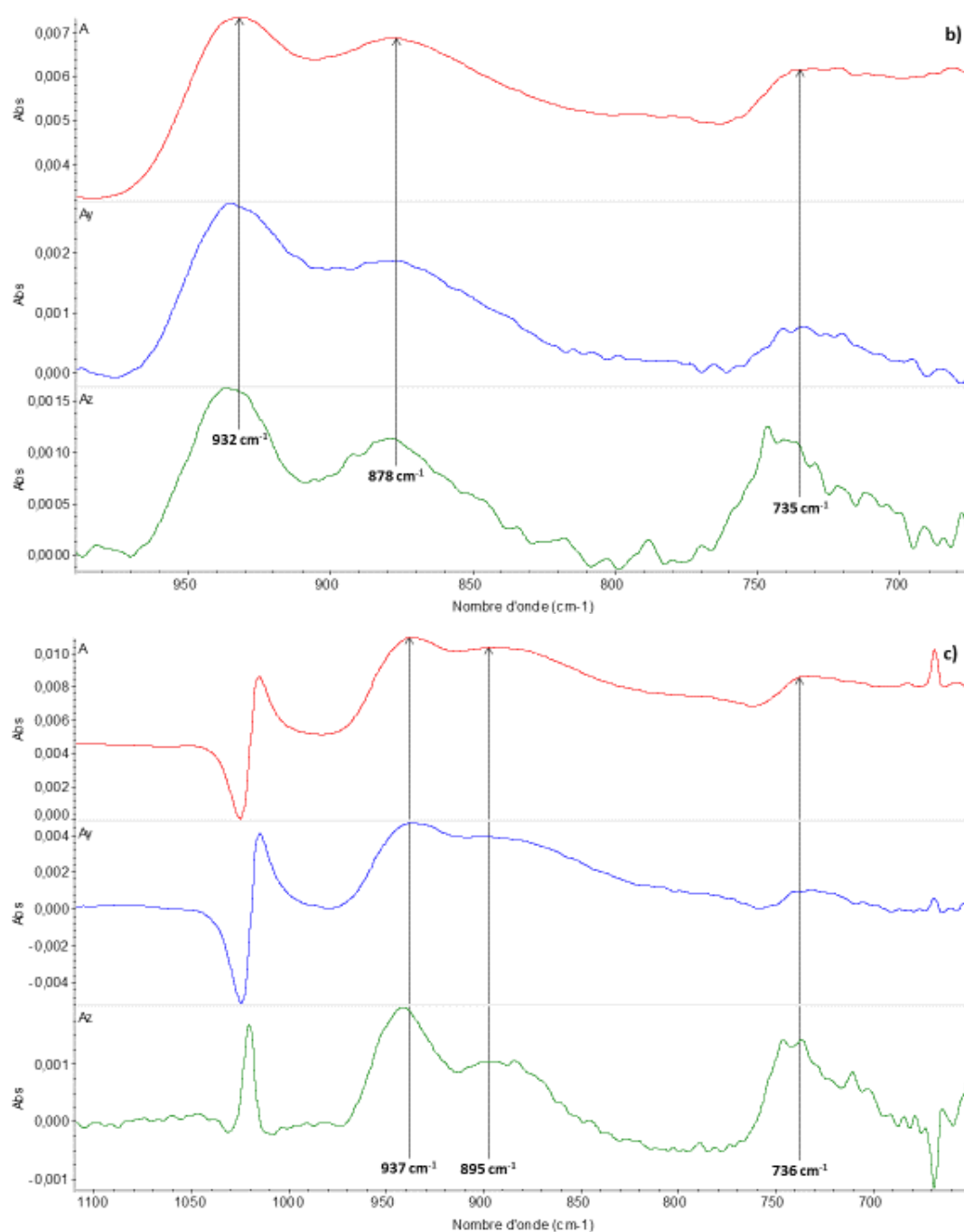


Figure VIII.12 : Spectres non-polarisés (rouge) et des composantes  $A_y$  (bleu) et  $A_z$  (vert) de molybdates à la surface de la lépidocrocite. Pour plusieurs valeurs de pH : a) 6, b) 5, c) 4. Les flèches indiquent les nombres d'onde des bandes.

La polarisation linéaire du faisceau IR a également été utilisée pour étudier par spectroscopie le système molybdate/lépidocrocite à concentration ( $10^{-4}$  mol/L) et force ionique (0,01 mol/L, NaCl) constantes, pour différentes valeurs de pH (6 à 3,5). Les résultats sont présentés dans la figure VIII.12.

La figure VIII.12 a) présente le spectre non-polarisé de l'interface lépidocrocite/solution en présence de molybdates à pH 6 ainsi que les composante  $A_y$  et  $A_z$  de l'absorbance. Le spectre non-polarisé montre trois bandes principales à 927, 873 et 736  $\text{cm}^{-1}$ . Ces bandes sont retrouvées dans les composantes  $A_z$  et  $A_y$  de l'absorbance avec des intensités et des morphologies différentes. Cette observation montre que les environnements de surface, dans les conditions expérimentales utilisées, sont plus divers que dans l'expérience précédente (figure VIII.11). La bande à environ 736  $\text{cm}^{-1}$  est prédominante dans la composante  $A_z$  de l'absorbance et présente un épaulement bathochrome, ce qui indique que deux modes de vibration, dont les moments de transition sont orientés parallèle à la face

(010) de la lépidocrocite s'expriment ici. L'intensité supérieure de cette bande dans la composante  $A_z$  par rapport à la composante  $A_y$  est une observation différente par rapport à celle réalisée à la figure VIII.9. Les bandes observées à environ 927 et 873  $\text{cm}^{-1}$  sont, elles, prédominantes en intensité au niveau de la composante  $A_y$  de l'absorbance. Comme pour l'expérience précédente, il est attendu que la bande à environ 927  $\text{cm}^{-1}$  provienne du recouvrement de deux modes ( $\nu_1$  et  $\nu_3(A_1)$ ) des complexes MM (ou MB) dont les moments dipolaires de transition sont orientés dans le même sens. Or, ces derniers majoritairement orientés selon l'axe Oz à pH 8 voient leur situation s'inverser ici. Cette différence importante entre les composantes  $A_y$  et  $A_z$  peut s'expliquer par le fait d'avoir plusieurs complexes de surface dans une situation similaire, c'est-à-dire avec une orientation marquée dans le plan de la face (010). La configuration la plus probable dans ces conditions correspond à des complexes monodentates qui sont inclinés vers la surface, probablement par liaison H. De cette manière les moments dipolaires de transition des modes  $\nu_1$  et  $\nu_3(A_1)$  voient leur composante sur le plan xOy augmenter et leur composante sur l'axe Oz diminuer. L'inverse est également vrai pour le mode  $\nu_3(E)$ , la direction du moment dipolaire de transition associé étant *a priori* perpendiculaire. Aucun signal important au voisinage de 927 ou 873  $\text{cm}^{-1}$  n'est clairement visible dans la figure VIII.11 a). Par contre, la figure VIII.12 b) permet d'observer un tel signal dans la même région ce qui tend à confirmer l'hypothèse selon laquelle les complexes MM (ou MB) se penchent sur la surface lorsque celle-ci est protonée. L'absorbance plus faible de  $A_z$  par rapport à  $A_y$  peut provenir du fait que les composantes du champ électrique ne sont pas parfaitement égales ( $E_z/E_y = 0,93$  [VIII.2]). Une autre source d'erreur peut provenir de la correction manuelle systématique de la ligne de base qui peut tronquer un peu l'intensité des bandes (figure VIII.12 a). Par ailleurs, les faibles fractions surfaciques des autres faces exposées permettent de caractériser spécifiquement les faces (010), et l'adsorption sur ces faces, mais les molybdates pourraient également s'adsorber sur les autres faces. Ces espèces sorbées sur les faces minoritaires s'exprimeraient faiblement sur les spectres des figures VIII.11 et VIII.12. C'est un facteur qui pourrait expliquer le fait que l'absorbance soit un peu plus élevée sur  $A_y$  que sur  $A_z$ . En effet, si les complexes de sphère interne sur les faces (010) de la lépidocrocite présentent un dichroïsme, il est tout aussi possible que les complexes de sphère interne sur les autres faces en présentent également un.

Dans les figures VIII.12 b) et c), la séparation entre le massif à environ 873  $\text{cm}^{-1}$  et celui à environ 736  $\text{cm}^{-1}$  ne montre aucun signal pour la composante  $A_z$  mais montre un pic peu intense pour  $A_y$ . Vu le contraste entre les deux composantes de l'absorbance pour ce mode de vibration, le moment de transition dipolaire associé doit être strictement parallèle à la surface. L'espèce correspondant le plus à cette description est le complexe BB car il est fortement ancré à la surface et n'a donc qu'une liberté de mouvement restreinte à la surface. Cette interprétation est en accord avec l'interprétation réalisée dans l'étude spectroscopique non polarisée du même système (chapitre V). Une bande large à environ 735  $\text{cm}^{-1}$  est visible sur la composante  $A_y$  de l'absorbance de la figure VIII.12. Il est difficile de déterminer si elle provient d'un défaut d'orientation des complexes MM (ou MB), dont les modes de vibration montrent une orientation claire selon  $A_z$ , ou bien si cette dernière provient d'un autre mode d'élongation des complexes BB comme il a été déterminé sans l'aide de la polarisation (chapitre V). Dans l'ensemble, la diminution du pH, de 6 à 4, ne semble pas avoir modifié l'orientation des complexes outre mesure, c'est plutôt l'intensité des bandes (sur  $A_z$  comme sur  $A_y$ ) qui semble augmenter. Cette augmentation sans modification majeure de la morphologie de  $A_z$  ou de  $A_y$  semble indiquer que tout complexe nouvellement adsorbé adopte la nouvelle configuration (penchée par liaison H) mise en évidence ici. De plus, ce changement d'orientation n'a pu être clairement mis en évidence que grâce à l'utilisation d'un rayonnement IR polarisé. L'apparition des complexes BB (bande à environ 798  $\text{cm}^{-1}$ ) est également observée.

### 3. Caractérisation d'un matériau à forte anisotropie : l'Oxyde de Graphite

Comme il a été vu précédemment avec la lépidocrocite, il est possible d'étudier l'orientation moyenne de nanoparticules anisotropes au sein d'un dépôt réalisé par séchage d'une suspension sur le cristal ATR. Il est également possible de suivre l'évolution de cette orientation moyenne en modifiant les conditions (séchage d'eau, ajouts successifs ...). L'un des résultats principaux de l'étude précédente est que des nanoparticules anisotropes (étendues dans le plan xOy par exemple) se déposent à plat sur

la surface du cristal ATR pour enregistrer une anisotropie par ATR-IRP. De cette façon, un objet de morphologie similaire ou d'anisotropie similaire accentuée (comme un feuillet) devrait se déposer dans une géométrie similaire.

Si ce feuillet présente des groupements chimiques différents mais dont les signaux IR sont très proches, l'utilisation de la polarisation permet alors d'affiner l'attribution en ajoutant une information géométrique au spectre. En séparant les composantes du champ électrique de la radiation incidente, il devient alors possible de séparer les signaux provenant de groupements d'orientations différentes.

### a) Séparation en régions d'intérêt

Comme indiqué dans la figure VIII.13, trois régions du spectre sont intéressantes à étudier : (1) 1900 à 1500  $\text{cm}^{-1}$  correspond aux groupements C=O et C=C anisotropes et caractéristiques de l'OG, (2) Entre 1500 à 900  $\text{cm}^{-1}$  qui comprend des signaux caractéristiques de modes provenant des différents groupements présents sur le feuillet d'OG (époxyde, hydroxyle) anisotropes également mais présentant *a priori* une anisotropie différente de celle attendue en région (1), et (3) 3700 à 2500  $\text{cm}^{-1}$  correspondant aux hydroxyles de l'OG ainsi qu'à ceux de l'eau adsorbée. La région (1) est essentielle pour déterminer l'orientation moyenne des feuillets dans le dépôt car les groupements C=O et C=C sont supposés être orientés dans le plan du réseau graphitique (xOy pour un feuillet parfaitement à plat sur le cristal ATR).

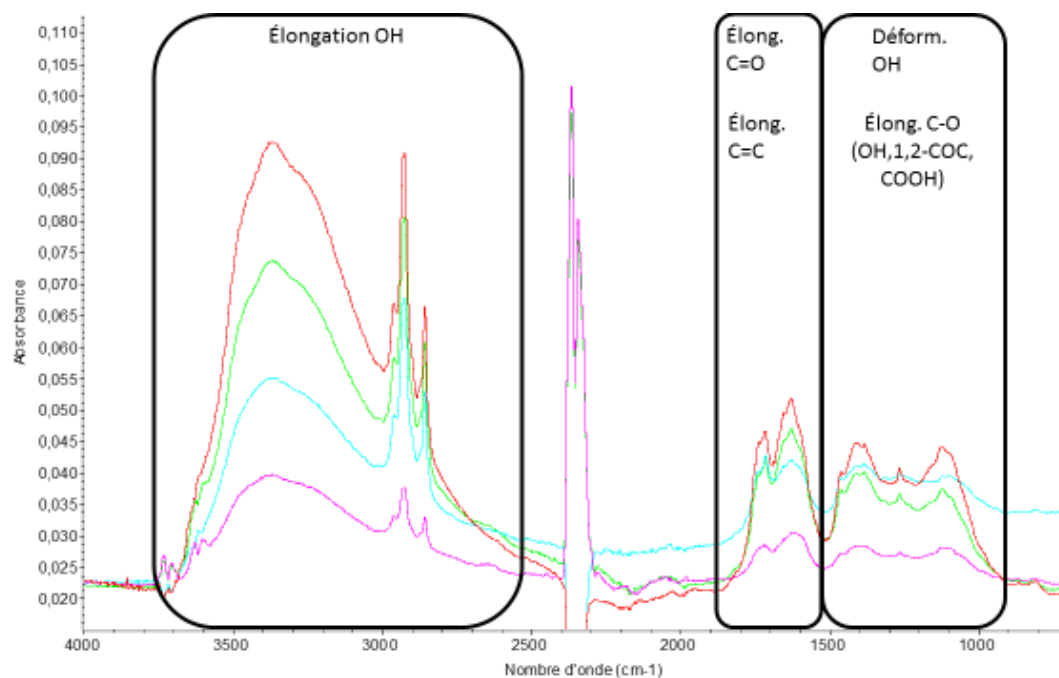


Figure VIII.13 : Spectres des dépôts successifs d'oxyde de graphite (rose: 1 $\mu\text{g}$ , bleu clair: 2 $\mu\text{g}$ , vert clair: 3 $\mu\text{g}$ , rouge: 4 $\mu\text{g}$ ). Les cadres mettent en évidence les régions (1), (2) et (3) (voir texte ci-dessus).

Cette région est également susceptible d'être polluée par des signaux d'eau adsorbée. Enfin la région (2) est très importante car elle présente un nombre important de signaux et une fois l'orientation moyenne des feuillets déterminée, cette zone et ces différentes composantes en spectre polarisé pourront être attribuées. Les régions (1) et (2) sont les principales régions étudiées dans la littérature car elles contiennent la majorité des informations au sujet de la complexité structurale du GO. Ce sont ces deux régions qui vont être étudiées dans un premier temps après avoir vérifié la validité de l'utilisation de cette technique sur des dépôts successifs. La région (3) sera ensuite brièvement commentée car son étude fine est gênée par la présence des polluants de l'eau distillée (Matériel et Méthodes Expérimentales, II.6).

La morphologie du spectre au niveau des régions (1) et (2) est similaire à un spectre simulé correspondant à des feuillets d'oxyde de graphène de taille moyenne (simulation sur feuillet possédant

des extrémités bien définies) comportant un mélange de liaisons C=C et de groupements oxygénés en surface [VIII.21]. Ce spectre ressemble beaucoup à ceux observés dans la littérature et associés à de l'oxyde de graphène multicouche (oxyde de graphite) [VIII.22,VIII.23], bien que la région d'élongation des liaisons OH dans les travaux cités soit très peu intense.

### b) Région 1800 à 1500 $\text{cm}^{-1}$ : orientation globale des feuillets

Après avoir montré les principales régions du spectre qui vont être étudiées dans cette partie, la région (2) (1800-1500  $\text{cm}^{-1}$ ) va être analysée. Cette dernière présente des signaux associés aux parties oxydées et aromatiques de l'OG : les liaisons C=C appartenant aux régions non-oxydées graphitiques du matériau et les liaisons C=O appartenant aux régions oxydées de ce dernier.

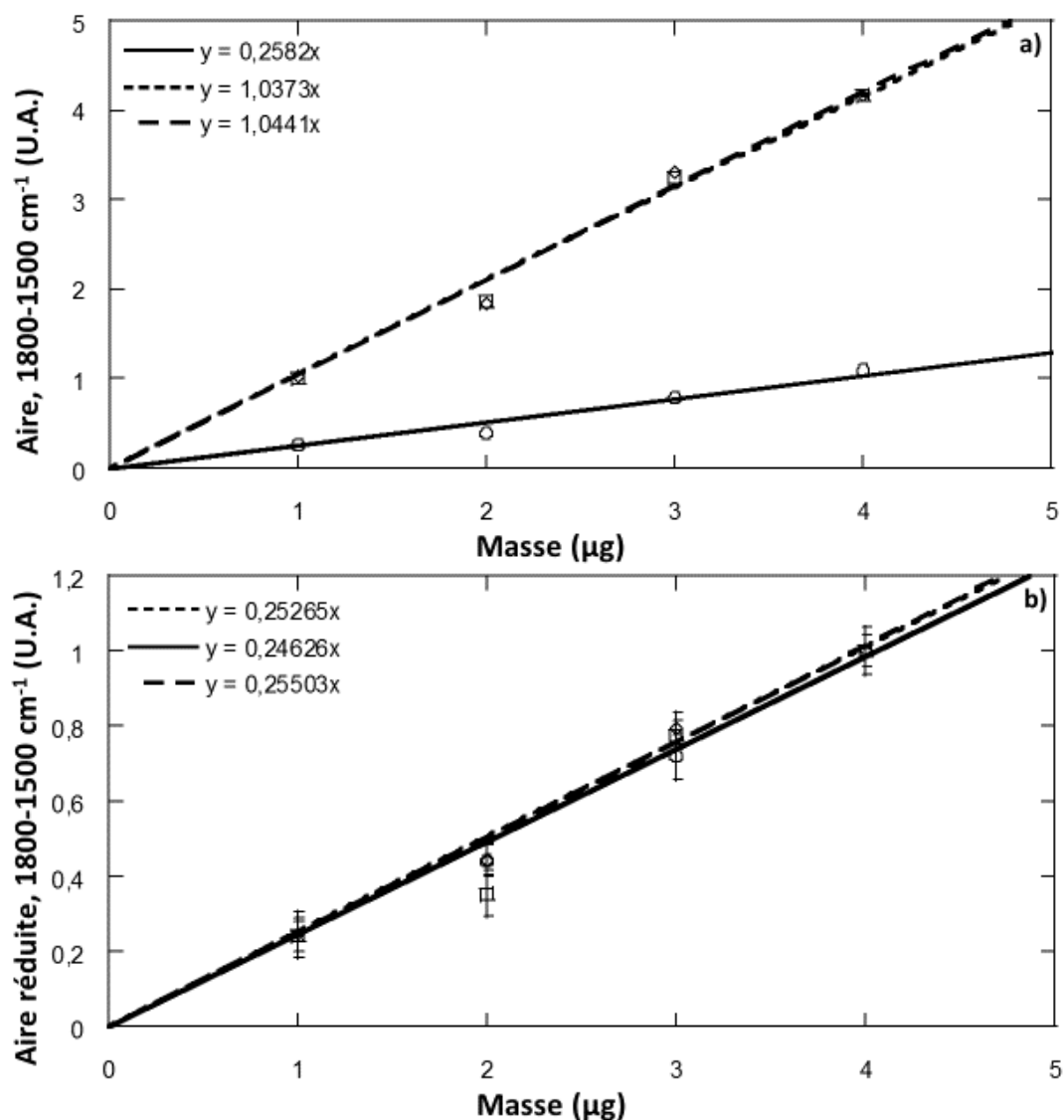


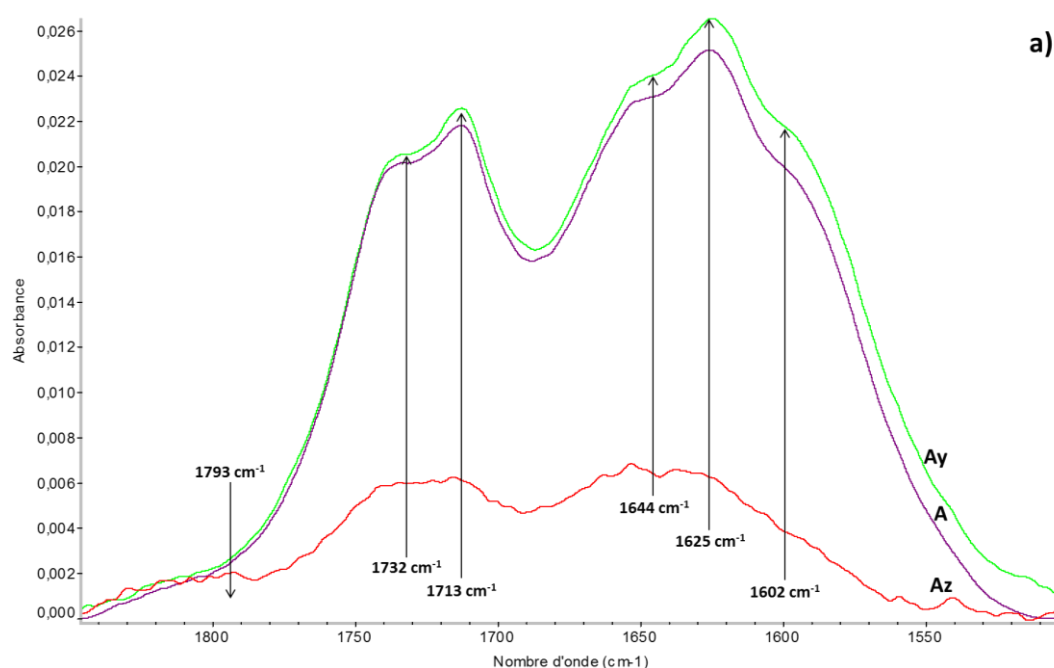
Figure VIII.14: Evolution de l'aire a) et de l'aire réduite b) des bandes du spectre non polarisé (carrés blancs), de la composante  $A_y$  de l'absorbance (losanges blancs) et de la composante  $A_z$  de l'absorbance (cercles blancs) dans la région 1800-1500  $\text{cm}^{-1}$  des spectres d'oxyde de graphite en fonction de la masse d'oxyde déposée sur le cristal ATR.

L'accumulation de particules à la surface du cristal ATR est susceptible d'entraîner la formation d'agrégats. Ces agrégats peuvent être délétères pour l'étude de l'orientation, en ayant pour conséquence la formation de structures isotropes, et c'est pourquoi il est important de s'assurer que l'information

n'est pas perdue au cours de l'accumulation des dépôts d'OG. La figure VIII.4 permet de mettre en évidence la conservation de l'orientation moyenne des feuillets de OG au sein du dépôt. De par la figure VIII.14 a) qui montre que  $A$ ,  $A_y$  et  $A_z$  sont toutes des droites en fonction de la masse d'OG ajoutée, la figure VIII.14 b) permet de montrer que la majorité des points est incluse dans l'écart-type calculé à partir des valeurs d'aires mesurées et que la droite est également incluse dans l'écart-type. Cela indique que la loi de Beer-Lambert est respectée et que l'orientation globale des particules constitutives du dépôt est constante, tout comme le coefficient d'extinction molaire des groupements (et donc le terme de spéciation (chapitre IV, III.2.a)) correspondant aux bandes de la région (2) sondée. Cette tendance est confirmée en b) en normalisant toutes les aires et en montrant que les trois signaux ( $A$ ,  $A_y$  et  $A_z$ ) évoluent linéairement avec la masse d'OG déposée avec une correspondance presque parfaite (à l'erreur expérimentale près). Fort de cette observation, il est alors possible de faire une attribution fine des signaux de cette région à partir du dépôt le plus important (4  $\mu\text{g}$ ) car cela va permettre d'avoir un rapport signal/bruit plus important tout en conservant l'orientation moyenne des feuillets.

La figure VIII.14 a) apporte d'autres informations : les aires de  $A_z$  et  $A_y$  pour la région 1800 à 1500  $\text{cm}^{-1}$  sont différentes, ce qui indique que les groupements de l'OG absorbant dans cette région sont très anisotropes et les moments de transition dipolaires correspondants sont majoritairement orientés selon le plan xOy. Le fait que  $A$  et  $A_y$  soient quasiment superposables ne fait que renforcer cette idée. D'après la littérature, cette région du spectre comprend les signaux en provenance des modes d'élongation des liaisons C=O et C=C. Le moment de transition dipolaire associé à ces modes est colinéaire à l'axe de la liaison, il est donc inclus dans le plan du carbone  $\text{sp}^2$ . Sachant que l'OG est constitué de feuillets graphitiques plus ou moins oxydés, les atomes de carbone se trouvent majoritairement en hybridation  $\text{sp}^2$  et le feuillet idéal est donc plan, contenant l'ensemble des liaisons C=C du réseau graphitique. Les liaisons C=O les plus simples (cétones), quant à elles, se trouvent au niveau des extrémités du feuillet mais sont idéalement orientées dans la même direction que les liaisons C=C. Dans le cas de groupements carbonyles plus complexes, il faut se référer aux pages suivantes.

A partir des observations faites sur les figures VIII.14 a) et b) et de raisonnements simples sur la géométrie des atomes dans le matériau, il est possible d'affirmer que les feuillets d'OG sont majoritairement disposés à plat sur le cristal ATR (plan xOy) et que de cette façon, les groupements C=C et C=O sont inclus dans le même plan. Cette affirmation doit être nuancée par le fait que la composante  $A_z$  n'est pas nulle et augmente avec la masse d'OG déposée. Pour comprendre que cette observation n'invalide pas l'interprétation proposée, il faut admettre que les feuillets utilisés ne sont pas infiniment étendus (200  $\mu\text{m}$  en taille moyenne comme mentionné dans la partie méthodes expérimentales, I.) et que la distribution de taille n'est pas nécessairement très fine. Ces points peuvent certainement expliquer que l'empilement ne soit pas parfait et que le dépôt présente des défauts



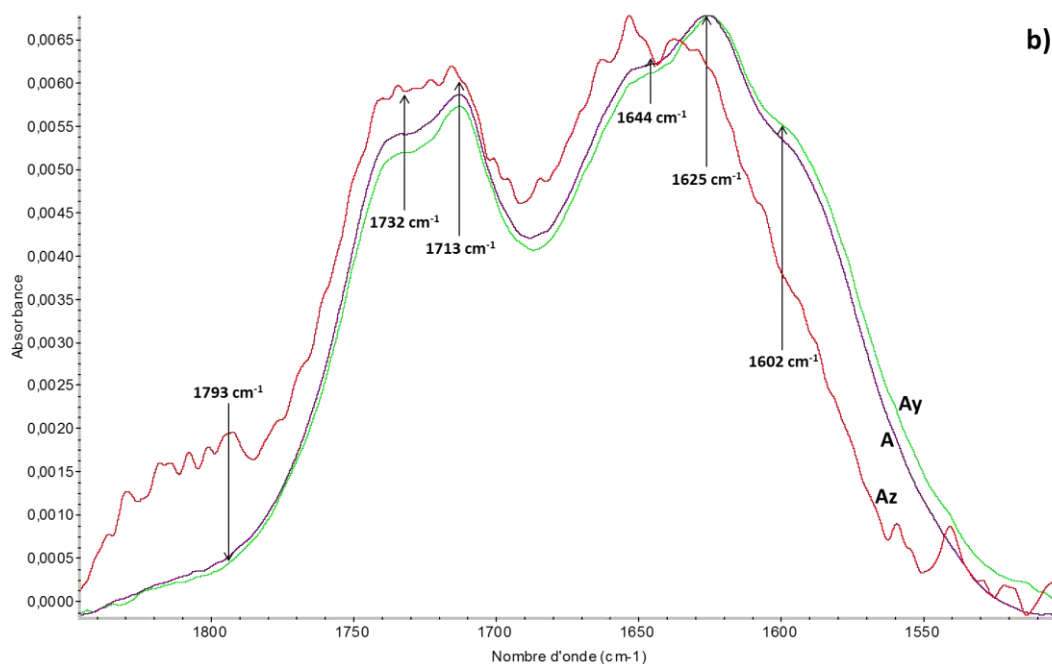


Figure VIII.15: Superposition des composantes A,  $A_y$  et  $A_z$  des spectres a) et des spectres normalisés b) du dépôt de 4  $\mu\text{g}$  d'oxyde de graphite dans la région 1850-1400  $\text{cm}^{-1}$ . Les flèches verticales mettent en évidence les signaux principaux des spectres.

d'empilement entraînant un écart à l'idéalité en ce qui concerne l'orientation des feuillets dans le plan xOy. La proposition précédente est d'autant plus crédible en observant que  $A_z$  évolue selon une droite, ce qui illustre que pour chaque microgramme déposé il y a le même degré de défaut dans l'empilement.

Il existe d'autres facteurs pouvant entraîner un empilement imparfait des feuillets d'OG : que le cristal ATR présente des aspérités ou des défauts provenant des utilisations répétées de cet élément. Ces défauts peuvent participer une orientation imparfaite des feuillets déposés. Il est également possible que les groupements observés ici ne soient pas tous des cétones. En effet, les groupements carbonyles peuvent être multiples au sein de l'OG [VIII.22], en commençant par des lactones, des acides carboxyliques ou encore des aldéhydes. Ces groupements peuvent présenter des conformations différentes de celles des liaisons C=C et C=O et peuvent donc fausser la mesure car les massifs entiers sont utilisés ici. L'étude de l'empilement et de l'agrégation des feuillets de GO [VIII.24] semble pouvoir être réalisée à l'aide de la spectroscopie par ATR-IR polarisée car un mécanisme d'agrégation typique impliquerait très probablement des liaisons hydrogène entre des groupements intra-feuillet, ne modifiant donc pas l'anisotropie du matériau. Ce phénomène n'est toutefois pas le sujet de cette partie et ne sera abordé qu'indirectement.

Il a précédemment été établi que les feuillets d'OG déposés sur le cristal ATR permettent d'obtenir un dépôt anisotrope dont l'orientation majoritaire semble similaire à celle qui aurait été obtenue pour le dépôt d'un seul feuillet sur un cristal parfaitement plat. L'un des intérêts de cette anisotropie est de pouvoir améliorer l'interprétation des signaux infrarouges de ce matériau. Dans un premier temps, l'observation de la figure VIII.15 a) confirme ce qui a été énoncé précédemment : les groupements actifs dans cette région sont majoritairement orientés selon une droite appartenant au plan xOy. Six signaux sont identifiables au niveau du spectre non-polarisé : 1793  $\text{cm}^{-1}$ , 1732  $\text{cm}^{-1}$ , 1713  $\text{cm}^{-1}$ , 1644  $\text{cm}^{-1}$ , 1625  $\text{cm}^{-1}$  et 1602  $\text{cm}^{-1}$ . Ces mêmes bandes et épaulements sont identifiables sur  $A_y$  mais la faible intensité du signal  $A_z$  associée au rapport signal sur bruit faible ne permettent que d'observer l'existence de bandes larges à environ 1720 et 1635  $\text{cm}^{-1}$ .

La normalisation à la figure VIII.15 b) permet voir que quatre des signaux précédemment présentés sont visibles sur  $A_z$ , seul le signal à environ 1602  $\text{cm}^{-1}$  est bien moindre et semble constituer un faible épaulement. Sur la base de la littérature, la bande centrée à 1635  $\text{cm}^{-1}$  correspond à l'élongation des bandes C=C du feuillet graphitique. L'observation de la figure VIII.15 b) montre qu'en effet le signal à environ 1602  $\text{cm}^{-1}$  est cohérent avec l'attribution de ce signal à des liaisons C=C particulièrement orientés dans le plan xOy. Il est important de remarquer que, bien que cette bande est

généralement entièrement interprétée comme provenant de liaisons C=C, elle comporte clairement plusieurs épaulements qui présentent un dichroïsme différent du signal à  $1602\text{ cm}^{-1}$ . Cette interprétation a déjà été montrée grâce à des techniques de simulation par ordinateur [VIII.25] et permet d'affirmer à nouveau que les feuillets d'OG sont très majoritairement orientés parallèlement au cristal ATR. Un autre signal qui se démarque fortement entre  $A_y$  et  $A_z$  est l'épaulement à environ  $1793\text{ cm}^{-1}$ . Ce dernier semble être plus important sur  $A_z$  sans pour autant être absent du spectre  $A_y$ . Par rapport à la littérature, ce signal est largement associé à l'élongation de liaisons C=O [VIII.26-VIII.29] des différents groupements oxygénés d' l'OG. Parmi eux, seuls les acides carboxyliques et les aldéhydes (en mettant de côté tout autre groupement exotique [VIII.22] moins mentionné dans la littérature). Les groupements acides carboxyliques se retrouvent au niveau des extrémités des feuillets, les bords. Au niveau de ces bords, ils sont à courte distance des liaisons C-H terminales ce qui peut entraîner une gêne stérique simplement diminuée si les COOH se positionnent de manière à ce que le plan atomique (trigonal) soit perpendiculaire à celui du feuillet. C'est ce qui est retrouvé dans la littérature à partir de travaux de simulation [VIII.22]. Dans cette conformation, l'élongation du C=O appartenant au groupement acide carboxylique peut avoir une composante dans le plan xOy (et donc être « visible » sur  $A_y$ ) et une composante sur  $A_z$  (« visible » sur  $A_z$ ). La faible intensité sur  $A_z$  (figure VIII.15 a)) contraste avec l'intensité de l'épaulement dans le spectre normalisé (figure VIII.15 b)) ce qui suggère que la bande ne provient pas d'un défaut d'empilement majeur et que le groupement correspondant à ce signal est présent en faible quantité dans le dépôt. Le fait que peu d'acides carboxyliques semblent être présents dans le film peut provenir de la composition du mélange oxydant [VIII.26,VIII.27] ou d'un temps d'oxydation réduit [VIII.30]. Dans la littérature, cette bande est attribuée par le calcul à la présence de lactones [VIII.21,VIII.22]. Les présents travaux semblent mettre en défaut cette attribution car l'élongation de la liaison de ce groupement est supposée se faire dans le plan xOy or dans notre cas l'épaulement présente un signal marqué selon l'axe Oz.

Une fois les signaux les plus « évidents » attribués, il va être intéressant de différencier ceux restant dans les bandes de la figure VIII.15 Concernant le massif à  $1635\text{ cm}^{-1}$ , il reste les signaux à  $1644$  et  $1625\text{ cm}^{-1}$  à attribuer. L'oxyde de graphite étant un matériau hygroscopique et compte tenu de la technique de fabrication du dépôt (séchage de suspension aqueuse) la présence d'eau physisorbée à la surface du GO est attendue. L'existence d'un dichroïsme au niveau du reste de ces bandes semble indiquer que la physisorption de l'eau présente également une certaine anisotropie ce qui peut être indicateur de l'identité des sites d'interaction entre l'eau et le GO. Dans les conditions de l'expérience (humidité relative contrôlée, environ 1%HR), l'eau physisorbée peut être considérée comme fortement liée à la surface ce qui peut entraîner des modifications du nombre d'onde. Dans l'hypothèse selon laquelle l'eau physisorbée est présente en trop faible quantité pour imposer la forme de cette région spectrale, d'autres attribution ont été faites dans cette région à l'aide de simulations par ordinateur [VIII.22]. L'épaulement à environ  $1644\text{ cm}^{-1}$  peut être attribué à des modes d'élongation de groupements carbonyles présentant des configurations particulières (benzoquinone, pyrone). Pour le signal à environ  $1625\text{ cm}^{-1}$ , la littérature attribuant ce signal à un autre groupement que les liaisons C=C [VIII.26,VIII.28, VIII.25] comme par exemple aux modes d'élongation couplés de groupements OH voisins [VIII.25]. Un environnement différent peut toutefois justifier une modification du nombre d'onde et c'est ce qui a été montré par simulation dans des travaux précédents [VIII.21,VIII.22,VIII.25]. Sur la base de ce raisonnement, il est possible que la bande à  $1625\text{ cm}^{-1}$  provienne de l'élongation d'un groupement C=O au niveau d'un défaut du réseau graphitique (lacune). La proximité du réseau graphitique de l'autre côté du défaut produirait une gêne stérique diminuant la fréquence de vibration de ce groupement. Ce changement devrait se faire sans modifier de manière importante l'orientation du groupement car le signal enregistré est majoritairement présent sur  $A_y$ .

### c) Région $1500$ à $900\text{ cm}^{-1}$ : étude de la diversité de groupements fonctionnels de l'OG

Dans le paragraphe précédent, il a été établi que les feuillets d'OG constituant le dépôt étaient bien orientés dans un plan parallèle au plan xOy malgré quelques modifications de l'orientation. A la lumière de cette anisotropie marquée, il est intéressant de commenter la région (3) du spectre, qui comprend une grande partie des informations structurales de l'oxyde de graphite. Dans un premier

temps, la figure VIII.17 a) confirme ce qui a été établi avec les figures VIII.16 a) et b), c'est-à-dire que l'orientation des feuillets et donc des groupements persiste avec l'ajout d'OG sur le cristal ATR. La figure VIII.16 b) a la même fonction que la figure VIII.14 b), c'est-à-dire de mettre en évidence que la majorité des points expérimentaux sont inclus dans l'écart-type et que la droite modélisée à partir de ces points est également incluse dans l'écart-type. En effet, la composante  $A_z$  est bien moins intense que les composantes  $A$  et  $A_y$ . L'écart est toutefois moins grand, ce qui peut signifier que des géométries plus complexes vont être mises en évidence dans cette zone. Ce point est également vérifié en remarquant que  $A_y$  et  $A$  ne sont pas superposés dans la partie de plus faible nombre d'onde de la figure VIII.17, ce qui est un indicateur d'une plus grande participation de  $A_z$  au spectre non-polarisé.

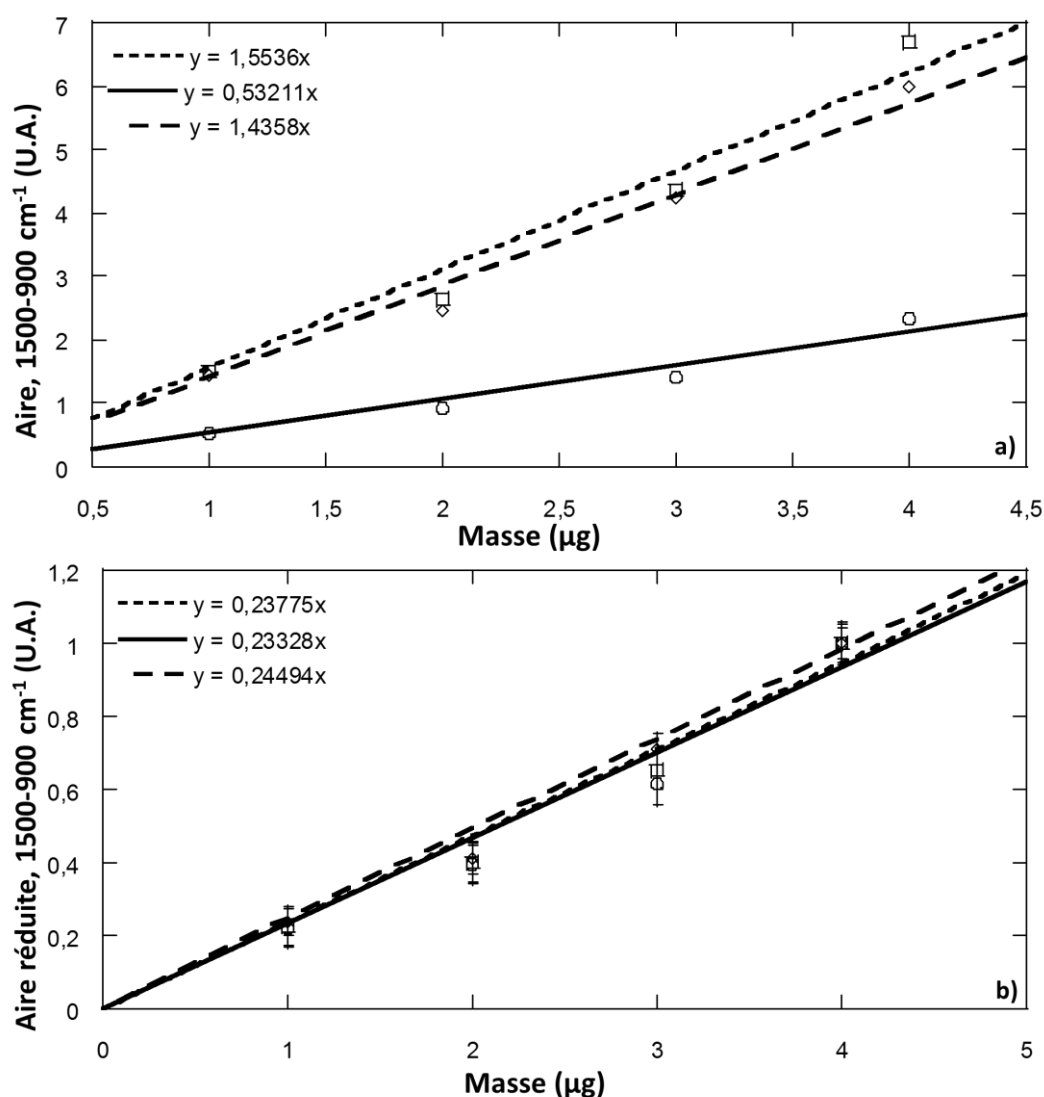


Figure VIII.16: Graphique représentant l'évolution de l'aire a) et de l'aire réduite b) des bandes du spectre non polarisé (carrés blancs), de la composante  $A_y$  de l'absorbance (losanges blancs) et de la composante  $A_z$  de l'absorbance (cercles blancs) dans la région 1500-900 cm<sup>-1</sup> des spectres d'oxyde de graphite en fonction de la masse d'oxyde déposée sur le cristal ATR.

Le premier point important est la zone entre 1200 et 1340 cm<sup>-1</sup>. Cette zone est convexe en  $A$  et  $A_y$ , alors qu'elle se retrouve concave en  $A_z$ . Cet intervalle de nombre d'onde est assez peu interprété dans la littérature et cette observation montre clairement que des modes de vibration s'expriment à ces nombres d'onde.

La bande à 1261 cm<sup>-1</sup> est fine, indiquant un environnement assez homogène (chapitre I, IV.3), ce qui est peut sembler curieux dans un matériau amorphe et surtout présentant de nombreuses bandes plus larges. Elle est par ailleurs plus intense en  $A_y$ . La bande large à 1237 cm<sup>-1</sup> est majoritairement



exprimée sur  $A_y$  et pourrait correspondre à une élongation de la liaison C-O des acides carboxyliques, selon la géométrie proposée précédemment. Dans ce cas de figure, la bande à  $1237\text{ cm}^{-1}$  devrait être également visible sur  $A_z$  or elle est vraisemblablement cachée par la bande large à environ  $1152\text{ cm}^{-1}$ .

En ce qui concerne la partie hypsochrome (de  $1500$  à  $1200\text{ cm}^{-1}$ ) des figures VIII.17 a) et b), la participation sur  $A_y$  est majoritaire donc les raisonnements vont être similaires à ceux utilisés pour la région (2) et sur la base de  $A_y$  essentiellement. Dans la région étudiée, trois signaux sont identifiables aux nombres d'onde  $1452$ ,  $1405$  et  $1378\text{ cm}^{-1}$ . Dans la littérature, une bande à environ  $1380\text{ cm}^{-1}$  est attribuée à l'élongation de la liaison C-O des groupements hydroxyles intra-feuillets. Ce mode est supposé avoir un moment dipolaire de transition orienté dans l'axe de la liaison et donc majoritairement orienté selon l'axe Oz pour un feuillet parallèle au plan xOy. C'est l'inverse sur la figure, la composante  $A_y$  est supérieure bien qu'il y ait une participation importante sur  $A_z$ . Cela invalide l'attribution de la bande à environ  $1380\text{ cm}^{-1}$  si le groupement OH est considéré comme perpendiculaire au plan du feuillet. Or, il a déjà été mentionné dans des travaux précédents que l'oxydation du graphite se faisait par zone, laissant des îlots de groupements oxydés au sein du réseau graphitique [VIII.31, VIII.32]. La proximité des groupements entraîne certainement des distorsions importantes de la géométrie tout en permettant la mise en place de liaisons hydrogène accentuant ces déformations. Il est donc possible d'attribuer la bande à  $1378\text{ cm}^{-1}$  à l'élongation des liaisons C-O si le groupement hydroxyle considéré se trouve dans un environnement déformant fortement sa géométrie. Dans la littérature, cette déformation a été proposée à plusieurs reprises [VIII.31, VIII.32] et des travaux ont tenté de l'estimer par l'utilisation d'un champ de force [VIII.33]. Les conclusions ont porté notamment sur la déformation du feuillet produite en présence d'un seul groupement au milieu du réseau graphitique. Pour qu'un hydroxyle intra-feuillet vibre dans le plan xOy alors qu'il est supposé être à peu près perpendiculaire au feuillet rigide de carbone graphitique, la simple déformation délocalisée sur une partie du feuillet [VIII.33] n'est certainement pas suffisante pour expliquer une telle inversion du dichroïsme. Un autre moyen de comprendre le signal est de considérer son existence comme provenant des hydroxyles péri-feuillets, les phénols qui sont liés à un carbone hybridés  $sp^2$  donc plan.

Le signal à  $1405\text{ cm}^{-1}$  est bien visible dans la figure VIII.17 et est associé dans la littérature à la déformation des OH. De manière similaire, il est important de prendre en compte les deux types de OH généraux pouvant exister au sein de l'OG : les intra-feuillets d'une part, et les péri-feuillets d'autre part. Dans le cas des OH intra-feuillet, le moment dipolaire de transition correspondant devrait être dirigé dans le plan xOy, parallèle au plan du cristal ATR et donc à celui du feuillet. Ainsi la composante majeure est dans le plan xOy, ce qui est en accord avec cette interprétation.

L'attribution du signal à environ  $1452\text{ cm}^{-1}$  peut alors provenir d'un groupement déjà mentionné, présent dans une configuration différente. Certains groupements cétones sont attribués dans la littérature à un signal à environ  $1450\text{ cm}^{-1}$  bien que la diminution de nombre d'onde soit surprenante par rapport au reste de la littérature (environ  $-250\text{ cm}^{-1}$  pour un environnement moins encombré). Les effets électroniques sont difficiles à prévoir sur une entité aussi volumineuse sans effectuer des travaux de simulation par ordinateur. La limite du calcul est qu'il se base sur un système idéal, une monocouche d'OG alors que le dépôt ressemble certainement plus à un empilement plus désordonné de feuillets d'OG.

Si maintenant notre intérêt se porte sur la partie bathochrome de la figure VIII.17, cinq signaux peuvent être distingués aux nombres d'onde  $1152$ ,  $1120$ ,  $1095$ ,  $1053$  et  $988\text{ cm}^{-1}$ . Une remarque importante au niveau de ces signaux peut être faite en regard de la figure VIII.17 a) : la composante  $A_y$  n'est pas superposée au spectre non polarisé, ce qui sous-entend que la partie  $A_z$  participe de manière plus importante dans cette région que simplement à cause de défauts d'alignement. Les groupements chimiques mis en évidence ici sont donc a priori moins anisotrope que ceux rencontrés jusqu'à présent. En se référant à la littérature, un signal à  $1050\text{ cm}^{-1}$  est généralement interprété comme preuve de la présence de groupements époxydes. Deux types d'époxydes peuvent être distingués en premier lieu : les intra-feuillets et les péri-feuillets. Les premiers sont majoritairement orientés selon la normale au feuillet. Ce signal peut donc être associé avec l'élongation symétrique d'un époxyde péri-feuillet bien qu'un époxyde intra-feuillet suffisamment déformé pourrait convenir. Une déformation importante de l'environnement de ce groupement pourrait certainement changer son nombre d'onde également. Les autres signaux repérés dans cette région n'ont pas été mentionnés jusqu'à présent dans la littérature.

D'après la figure VIII.17 b), l'expression de ces bandes sur les composantes  $A_z$  et  $A_y$  n'est pas la même selon le signal considéré.

La bande à  $1120\text{ cm}^{-1}$  est présente de façon plus intense sur la composante  $A_y$  et, sur la base de l'attribution faite de la bande à  $1053\text{ cm}^{-1}$ , cette dernière peut être associée au mode d'élongation asymétrique de groupements époxydes se trouvant sur les bords du feuillet. De cette manière, le cycle n'est plus contraint par le réseau graphitique ou les groupements voisins, ce qui a pour conséquences de diminuer fortement la tension de cycle d'une part, et permet au cycle de s'orienter dans le plan du feuillet, de manière à éloigner l'atome d'oxygène du réseau graphitique qui concentre une forte densité électronique, d'autre part. Ces deux points peuvent certainement justifier une telle variation du nombre d'onde. D'autres signaux ( $1152\text{ cm}^{-1}$ ,  $1095\text{ cm}^{-1}$ ) sont visibles et présentent des intensités différentes

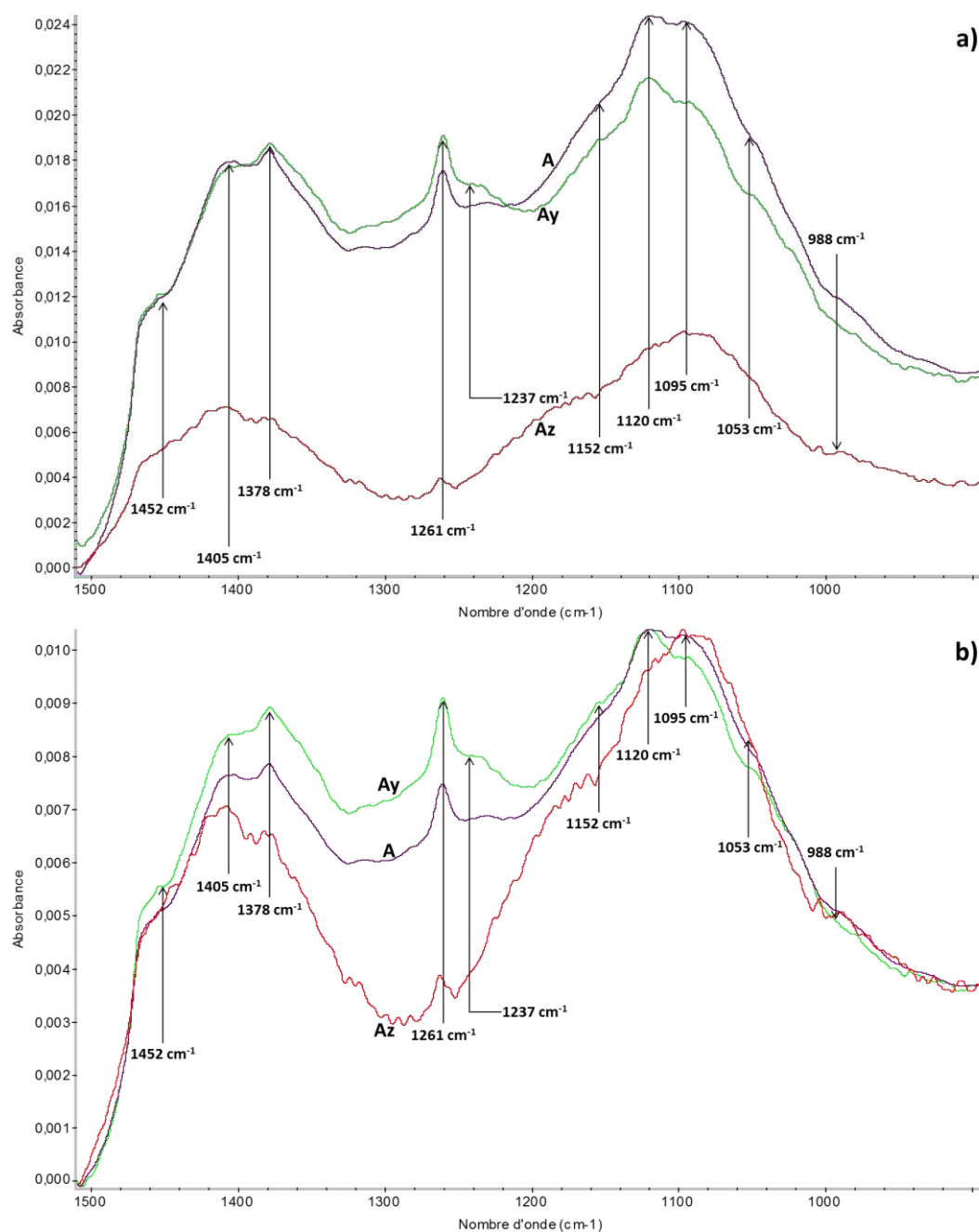


Figure VIII.17: Superposition des composantes A,  $A_y$  et  $A_z$  des spectres a) et des spectres normalisés b) du dépôt de  $4\text{ }\mu\text{g}$  d'oxyde de graphite dans la région  $1500\text{-}900\text{ cm}^{-1}$ . Les flèches verticales mettent en évidence les signaux principaux des spectres.

entre les composantes  $A_y$  et  $A_z$  (figure VIII.17 a). La bande à  $1152\text{ cm}^{-1}$  pourrait correspondre à la déformation des groupements anhydride ( $\text{C}(\text{O})\text{OC}(\text{O})$ ) comme il a été attribué par simulation [VIII.22].

La direction du moment de transition dipolaire aurait une composante dans le plan xOy et une autre selon Oz. De plus, ce type de groupement est suffisamment rigide pour conserver son orientation au cours du temps et ainsi permettre l'observation d'un dichroïsme sur le spectre. Cela aurait été moins possible pour la déformation des groupements OH péri-feuillets (phénols) pour lesquels la libre rotation autour de la liaison C-OH aurait *a priori* empêché d'obtenir des informations quant à l'orientation.

**d) Région 3700 à 2500  $\text{cm}^{-1}$  : les hydroxyles et groupements alkyles révélés par l'atmosphère pauvre en eau.**

La figure VIII.18 met en évidence l'impact plus important des impuretés sur le spectre de l'oxyde de graphite dans la région 3750 à 2500  $\text{cm}^{-1}$ . Cette intensité, plus forte que dans les autres régions, entraîne la non linéarité de l'évolution de l'aire du spectre en fonction de la masse d'OG déposée dans cette région ce qui indique qu'une description fine de l'orientation des groupements n'est pas possible. Toutefois, l'utilisation d'une atmosphère particulière (%HR  $\approx$  1) permet d'évacuer une majorité de l'eau qui pollue généralement les spectres d'un tel matériau. Il serait dommage, même si les données de spectroscopie polarisée ne sont pas exploitables à 100%, de ne pas commenter le signal révélé par l'étude d'OG dans ces conditions.

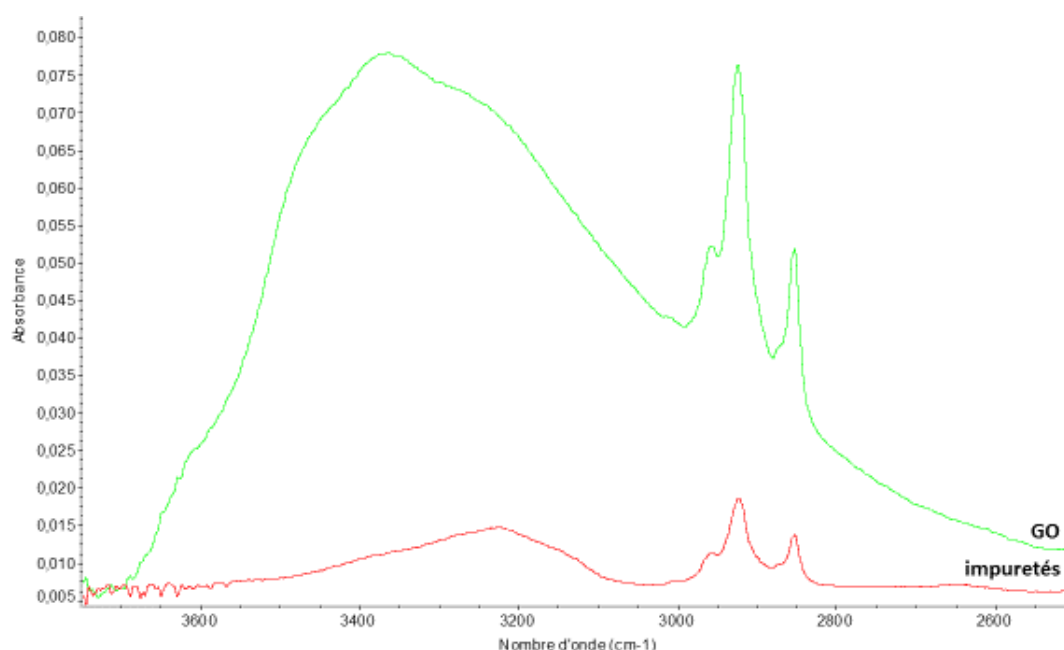


Figure VIII.18: Superposition de la région 3750-2500  $\text{cm}^{-1}$  du film de particules de GO de 4  $\mu\text{g}$  (vert) et du résultat du séchage successif de 4  $\mu\text{L}$  d'eau MilliQ (rouge).

Les résultats affichés à la figure VIII.19 montrent une certaine anisotropie du signal. Premièrement dans la figure VIII.19 a), l'intensité supérieure de la composante  $A_y$  par rapport à  $A_z$  est montrée. C'est le cas pour le massif large principal de la figure ainsi que pour les pics fins à 2958, 2925 et 2854  $\text{cm}^{-1}$ . De plus, le signal non polarisé présente une intensité (ainsi qu'une morphologie, figure VIII.19 b)) quasiment identique à la composante  $A_y$  du signal. Cela a été interprété pour les autres régions comme prouvant que les groupements à l'origine du signal ont leurs moments dipolaires de transition respectifs majoritairement orientés dans le plan xOy. Au niveau de la figure VIII.19 b), les signaux larges principaux de la région spectrale montrent une différence importante en morphologie au niveau de la bande à environ 3365  $\text{cm}^{-1}$ . Hormis cette différence, les signaux normalisés sont quasiment superposables. Une interprétation serait que le désordre des groupements correspondants empêche d'obtenir une anisotropie totale du signal.

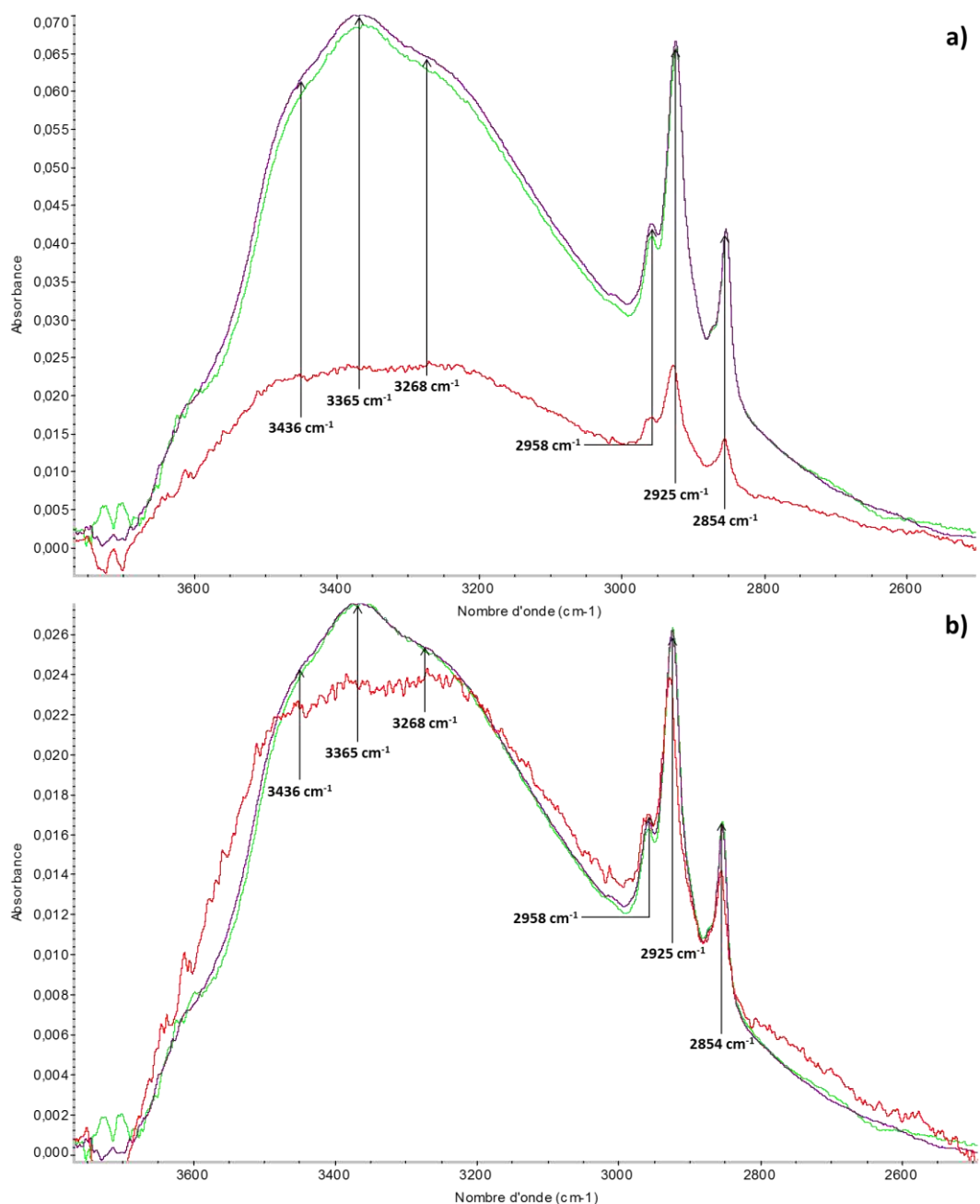


Figure VIII.19: Superposition des composantes  $A_x$ ,  $A_y$  et  $A_z$  des spectres a) et des spectres normalisés b) du dépôt de 4  $\mu\text{g}$  d'oxyde de graphite dans la région 3750-2500  $\text{cm}^{-1}$ . Les flèches verticales mettent en évidence les signaux principaux des spectres.

En ce qui concerne les interprétations des différentes bandes, il est bien connu que la région sondée dans la figure VIII.19 montre généralement les bandes correspondant au mode d'élongation des liaisons X-H d'une part, et des groupements alkyles d'autre part. Dans le cas du matériau étudié ici, X est l'atome d'oxygène ou de carbone, et c'est donc l'élongation des différents groupements hydroxyles et des groupements alkyles qui est exposée ici. Il semble qu'au moins trois liaisons OH différentes soient exposées dans la figure VIII.19, et parmi elles, deux présentent une orientation marquée dans le plan xOy et une seule semble être alignée avec l'axe Oz. Deux types généraux de groupements OH existent en surface de l'oxyde de graphite : les groupements intra-feuillets dont la liaison C-O pointe au-dessus de la surface (axe Oz) et les groupements péri-feuillets (phénol) dont les liaisons C-O pointent uniquement (carbone  $\text{sp}^2$ ) dans le plan xOy. L'atome d'oxygène étant également hybridé  $\text{sp}^3$ , l'orientation de la liaison C-O ne détermine pas l'orientation de la liaison OH. De plus, les liaisons simples présentent une certaine liberté de rotation qui peut éventuellement entraîner une certaine

isotropie de l'élongation. D'après la figure VIII.19 toutefois, ce phénomène n'est pas majoritaire dans le film étudié. Les OH détectés dans la figure VIII.19 sont assez anisotropes et orientés dans le plan xOy.

En ce qui concerne les OH péri-feuillets (phénols) isolés sont peut-être visibles dans le spectre polarisé de ce film de particules car la liberté de rotation de la liaison C-O est impactée par la mésomérie de l'oxygène avec le feuillet graphitique. Par ailleurs, un autre type de OH présent dans l'OG est relié à un carbone hybridé  $sp^3$  dans le feuillet graphitique (OH intra-feuillet). Un tel groupement est idéalement orienté avec un angle d'environ  $30^\circ$  avec le plan graphitique ce qui implique que sa projection dans le plan xOy est supérieure (environ 1,73 fois) à sa projection sur l'axe Oz. Un facteur pouvant potentiellement augmenter l'anisotropie est l'existence d'une liaison hydrogène avec un groupement voisin (à l'intérieur d'un îlot oxydé par exemple) qui accentuerait l'orientation parallèle au plan xOy.

Les groupements hydroxyles ne sont pas les seules fonctions chimiques présentant une liaison OH. Les acides carboxyliques sont également présents au niveau des bords des feuillets et la liaison C-O avec le feuillet est orientée dans le plan du feuillet (xOy). Sur la base du raisonnement proposé plus haut, les liaisons C=O des acides carboxyliques sont contraintes à environ  $90^\circ$  par rapport au feuillet. Ainsi, le groupement OH dans un acide carboxylique péri-feuillet présentant une géométrie idéale sera parallèle au plan xOy. Ce groupement est donc un bon candidat pour l'un des épaulements mis en évidence dans la figure VIII.19.

Les bandes fines, situées dans la région  $3000$  à  $2800\text{ cm}^{-1}$ , correspondent aux groupements alkyles ( $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}$ ). Bien que les impuretés soient de nature organique (figure VIII.18), l'intensité supérieure des signaux dans la figure VIII.19 suggère que l'OG comprend lui aussi ces groupements. L'absence de modifications de la morphologie du signal entre les figures VIII.18 (impuretés) et VIII.19 empêche de conclure quant à l'orientation claire de ces groupements. Bien qu'aléatoirement visibles dans la littérature, les conditions particulières d'étude du matériau ( $\%HR \approx 1$ ) sont idéales pour révéler des groupements qui ne sont pas toujours visibles à cause de l'adsorption importante de l'eau. Il est avéré que la réaction d'oxydation du graphite est violente, nécessitant généralement des oxydants forts et des acides forts [VIII.34,VIII.35]. Il est par conséquent possible que cette oxydation soit également non-contrôlée et que la destruction du réseau graphitique ne soit que partielle dans certains cas. Ainsi, la destruction d'un cycle benzénique peut ne pas être complète et laisser la place à des groupements alkyles et alcènes susceptibles d'être retrouvés lors de l'analyse IR. Bien que ne pouvant pas conclure clairement quant à leur orientation, ces groupements restent liés à un carbone graphitique (hybridation  $sp^2$ ) qui est censée entraîner une orientation marquée de la liaison C- $\text{CH}_n$  dans le plan xOy.

| Nombre d'onde ( $\text{cm}^{-1}$ ) | Dichroïsme  | Attribution                            |
|------------------------------------|-------------|----------------------------------------|
| 1793                               | $A_y < A_z$ | acides carboxyliques                   |
| 1625                               | $A_y > A_z$ | cétones (lacune du réseau graphitique) |
| 1602                               | $A_y > A_z$ | liaisons C=C graphitiques              |
| 1452                               | $A_y > A_z$ | liaisons C=O                           |
| 1405                               | $A_y > A_z$ | déformation OH                         |
| 1378                               | $A_y > A_z$ | élongation C-O, phénol                 |
| 1050                               | $A_y > A_z$ | élongation, époxyde péri-feuillet      |

Tableau VIII.1 : Récapitulatif des espèces associées aux différentes bandes IR mises en évidence dans cette partie, sur la base de la littérature et de la comparaison des composantes  $A_y$  et  $A_z$  de l'absorbance obtenue par ATR-IRP

La spectroscopie ATR-IRP a donc permis de mettre en évidence plusieurs points quant à la caractérisation de l'oxyde de graphite. Premièrement, l'orientation majeure des feuillets selon le plan  $xOy$  grâce à l'étude de la région (1) qui a permis par la suite d'attribuer plus facilement certaines bandes. L'ensemble des nouvelles attributions qui ont pu être réalisées est exposé dans le tableau VIII.1. La région (3) a également été commentée malgré la présence de signaux appartenant aux impuretés provenant de l'eau MilliQ qui ont quelque peu empêché l'attribution de l'ensemble des bandes sur la base de l'orientation des groupements. Quelques axes de réflexion ont tout de même été donnés. Cette technique pourrait être encore approfondie par l'étude de l'orientation par simulation pour améliorer à nouveau l'attribution IR des signaux du OG. Une telle technique pourrait également être d'une grande aide pour l'étude de réactions *in situ*.

#### IV. Conclusion

Dans ce chapitre, la spectroscopie ATR-IR polarisée a été présentée et appliquée. Une fois le principe détaillé et la mise en évidence de la nouvelle règle de sélection associée, cette technique a été appliquée à un matériau anisotrope simple: la lépidocrocite. De cette façon, l'anisotropie du film fin de particules a été mise en évidence mais aussi un certain degré de désordre relatif au comportement stochastique des particules au cours de la fabrication du film. Ce dernier point a pu être réalisé grâce au couplage de l'expérience et de la simulation, à partir de laquelle il a été possible d'extraire les composantes  $A_y$  et  $A_z$  de l'absorbance, ce qui n'a jamais été entrepris avant.

Une fois l'orientation du film fin caractérisée, son comportement (orientation globale des particules) en contact avec une solution aqueuse a été analysé et les résultats montrent peu de changement de l'orientation globale des particules constitutives du film en fonction de la charge de surface avec ou sans adsorbat présent en solution. Ces interprétations sont en accord avec la théorie DLVO qui prédit la supériorité des forces de Van Der Waals par rapport aux forces coulombiennes à faible distance.

L'immobilité du substrat en fonction du pH avec et sans adsorbat ouvre la voie à une étude de l'orientation de l'adsorbat sur ledit substrat. Après application de la méthode CLAS aux différents complexes de sphère interne, les directions des moments dipolaires de transition ont été déterminées à l'aide de simples constructions géométriques. Après un rapide rappel des principales conclusions faites au chapitre V, les spectres polarisés du même système ont été étudiés et ont permis de confirmer une grande partie des attributions faites auparavant en ATR non polarisé. Une information supplémentaire a pu être extraite en ce qui concerne les complexes monodentates lorsque le pH diminue : ils seraient inclinés vers la surface. L'orientation presque parfaite des complexes MB de molybdate à la surface de la lépidocrocite semble être reliée à sa géométrie particulière [VIII.19].

Comme l'étude de l'orientation du dépôt de lépidocrocite a montré une certaine organisation des particules anisotropes à la surface, la même idée a été appliquée à la caractérisation de l'oxyde de graphite qui correspond à des feuillets de graphite décorés de groupements oxygénés. L'analyse des spectres a permis d'attribuer spécifiquement certains signaux tout en confirmant ou en questionnant la littérature. Ce matériau est souvent fonctionnalisé [VIII.36] et par conséquent l'application de cette nouvelle technique permettrait de mieux déterminer et suivre la fonctionnalisation.

## Bibliographie :

- [VIII.1] Davantès, A.; Costa, D.; Lefèvre, G. *J. Phys. Chem. C* **2016**, 120, 11871-11881
- [VIII.2] Davantès, A.; Lefèvre, G. *Surf. Sci.* **2016**, 653, 88-91
- [VIII.3] Duchateau, A. Réduction par électrolyse de nanoparticules d'oxydes de fer en milieu alcalin à 110°C. Ph.D., Université Pierre et Marie Curie, Paris, 2013
- [VIII.4] Ishikawa, T.; Nitta, S.; Kondo, S. *J. Chem. Soc. Farad. T 1* **1986**, 82, 2401-2410
- [VIII.5] Song, X.; Boily, J.-F. *J. Phys. Chem. A* **2016**, 120, 6249-6257
- [VIII.6] Ras, R., H., A.; Schoonheydt, R., A.; Johnston, C., T. *J. Phys. Chem. A* **2007**, 111, 8787-8791
- [VIII.7] Song, X.; Boily, J.-F. *Chem. Phys. Lett.* **2013**, 560, 1-9
- [VIII.8] Weckler, B.; Lutz, H., D. *Eur. J. Sol. State Inor.* **1998**, 35, 531-544
- [VIII.9] Kapuscinski, M.; Agthe, M.; Bergström, L. *J. Colloid Interface Sci.* **2018**, 522, 104-110
- [VIII.10] Karhanek, D. Self-Assembled Monolayers Studied by Density-Functional Theory. Ph.D., Wien Universität, Wien, 2010
- [VIII.11] Trefalt, G.; Ruiz-Cabello, F., J., M.; Borkovec, M. *J. Phys. Chem. B* **2014**, 118, 6346-6355
- [VIII.12] Boily, J.-F.; Kozin, P., A. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2014**, 141, 567-578
- [VIII.13] McQuillan, A., J. *J. Adv. Mater.* **2001**, 13, 1034-1038
- [VIII.14] Lefèvre, G.; Fédoroff, M. *Phys. Chem. Earth* **2006**, 31, 499-504
- [VIII.15] Israelachvili, J., N. ; McGuiggan, P., M. *Science* **1988**, 241, 795-800
- [VIII.16] Kozin, P., A.; Salazar-Alvarez, G.; Boily, J.-F. *Langmuir* **2014**, 30, 9017-9021
- [VIII.17] Laane, J.; Ocola, E., J. *Acta Appl. Math.* **2012**, 118, 3-24
- [VIII.18] Nakamoto, K.; Fujita, J.; Tanaka, S.; Kobayashi, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, 79, 4904-4908
- [VIII.19] Otte, K.; Schmahl, W., W.; Pentcheva, R. *J. Phys. Chem. C* **2003**, 67, 4223-4230
- [VIII.20] Tytko, K., H. *Polyhedron* **1986**, 8, 497-503
- [VIII.21] Zhang, C. ; Dabbs, D., M. ; Liu, L.-M.; Aksay, I., A.; Car, R.; Selloni, A. *J. Phys. Chem. C* **2015**, 119, 18167-18176
- [VIII.22] Acik, M.; Lee, G.; Mattevi, C.; Pirkle, A.; Wallace, R., M.; Chhowalla, M.; Cho, K.; Chabal, Y. *J. Phys. Chem. C* **2011**, 115, 19761-19781
- [VIII.23] Bianco, A.; Cheng, M.-H.; Enoki, T.; Gogotsi, Y.; Hurt, R., H.; Koratkar, N.; Kyotani, T.; Monthieux, M.; Park, C., R.; Tascon, J., M., D. *Carbon* **2013**, 65, 1-6
- [VIII.24] Medhekar, N., V.; Ramasubramaniam, A.; Ruoff, R., S.; Shenoy, V., B. *ACS Nano* **2010**, 4, 2300-2306
- [VIII.25>26] Muzyka, R.; Kwoka, M.; Smedowski, L.; Diez, N.; Gryglewicz, G. *New Carbon Mater.* **2017**, 32, 15-20
- [VIII.26>27] Jankovsky, O.; Novacek, M.; Luxa, J.; Sedmidubsky, D.; Bohacova, M.; Pumera, M.; Sofer, Z. *Chem.-Eur. J.* **2017**, 23, 6432-6444
- [VIII.27>28] Kim, C.-J.; Khan, W.; Park, S.-Y. *Chem. Phys. Lett.* **2011**, 511, 110-115
- [VIII.28>29] Lee, D., W.; De Los Santos V., L.; Seo, J., W.; Felix, L., L.; Bustamante D., A.; Cole, J., M. ; Barnes, C., H., W. *J. Phys. Chem. B* **2010**, 114, 5723-5728
- [VIII.29>30] Li, C.; Shi, Y.; Chen, X.; He, D.; Shen, L.; Bao, N. *Chem. Eng. Sci.* **2018**, 176, 319-328
- [VIII.30>25] Fuente, E.; Menéndez, J., A.; Diez, M., A.; Suárez, D.; Montes-Morán, M., A. *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 6350-6359
- [VIII.31] Papaianina, O., S.; Savoskin, M., V.; Vdovichenko, A., N.; Rodygin, M., Y.; Abakumov, A., A.; Nosyrev, I., E.; Popov, A., F. *Theor. Exp. Chem.* **2013**, 49, 88-95
- [VIII.32] Botas, C.; Alvarez, P.; Blanco, C.; Santamaria, R.; Granda, M.; Gutierrez, M., D.; Rodriguez-Reinoso, F.; Menendez, R. *Carbon* **2013**, 52, 476-485
- [VIII.33] Abdelaal, S.; Elmaghraby, E., K.; Abdelhady, A., M.; Youssf, M.; Rashad, A., M.; Bashter, I., I.; Helal, A., I. *Diamond Relat. Mater.* **2020**, 101, 107613-108629
- [VIII.34] del Prado Lavin-Lopez, M.; Romero, A.; Garrido, J.; Sanchez-Silva, L.; Valverde, J., L. *Ind. Eng. Chem.* **2016**, 55, 12836-12847
- [VIII.35] Talyzin, A., V.; Mercier, G.; Klechikov, A.; Hedenström, M.; Johnels, D.; Wei, D.; Cotton, D.; Opitz, A.; Moons, E. *Carbon* **2017**, 125, 430-440
- [VIII.36] Georgakilas, V.; Otyepka, M.; Bourlinos, A., B.; Chandra, V.; Kim, N.; Kemp, K., C.; Hobza, P.; Zboril, R.; Kim, K., S. *Chem. Rev.* **2012**, 112, 6156-6214

# **Conclusion Générale**





Le travail présenté dans ces pages a permis d'approfondir la compréhension de l'adsorption des oxoanions à la surface des (hydr)oxydes de fer ainsi que d'étudier l'évolution de cette adsorption au cours du séchage de l'interface solide/solution. Plus encore, les possibilités d'application de la spectroscopie ATR-IR polarisée ont été explorées au travers de différents systèmes.

Tout d'abord, **l'adsorption des oxoanions (sulfates et molybdates) à l'interface (hydr)oxyde de fer/solution aqueuse a été revisitée.** La diminution du pH est corrélée à l'apparition de nouveaux signaux dont l'interprétation est parfois controversée dans la littérature (notamment pour le système sulfate/goethite). A l'aide de procédures d'ajustement de courbes gaussiennes, en utilisant une méthode mise en place à l'occasion de ce travail, et en association avec une évaluation critique des résultats, des spéciations de surface sont proposées, faisant notamment intervenir les complexes Bidentates Binucléaires (BB), Monodentates Mononucléaires (MM) et Monodentates Mononucléaires protonés (HMM). Des réarrangement d'espèces déjà présentes en surface auraient également lieu sur la base de la formation de groupes partant en surface (molécule d'eau chimisorbée). L'apparition de nouvelles bandes par rapport à la littérature, concernant les molybdates adsorbés à la surface de la lépidocrocite, permet de proposer l'existence d'un deuxième type de complexe de sphère interne, plus fortement associé à la surface et dû à une adsorption sur des défauts de surface plusieurs fois mentionnés dans la littérature. Ces bandes sont situées en dehors de l'intervalle de nombres d'onde étudiés dans la littérature, ce qui explique qu'elles n'ont pas été commentées avant. Dans les deux systèmes étudiés, les complexes de sphère externe sont présents au niveau de l'interface et leur évolution fournit des informations sur l'évolution de cette dernière. C'est particulièrement vrai lors de la diminution du pH au cours de laquelle le nombre d'ondes de complexes de sphère externe du sulfate augmente linéairement avec la charge de surface, ce qui en fait une sonde de cette dernière. En ce qui concerne les molybdates adsorbés sur la lépidocrocite, deux complexes externes coexistent proches de la surface au cours de la diminution du pH de la solution. Ces deux espèces impliquent des espèces déprotonées ( $\text{MoO}_4^{2-}$ ) et monoprotonées ( $\text{HMoO}_4^-$ ) de la surface et indiquent qu'une partie des complexes de sphère interne puisse être protonée. L'étude de la spéciation de surface par spectroscopie IR est généralement centrée sur l'étude de signaux spécifiques de l'adsorbat mais ce travail révèle la potentialité de l'analyse des signaux IR correspondants à la déformation des groupements OH de la surface. Ainsi, l'adsorption est corrélée à la disparition d'un groupement de surface considéré comme partant dans les mécanismes proposés.

Les données obtenues sur ces systèmes ouvrent la voie à d'autres axes de recherche, concernant les réarrangements de complexes de surface, ainsi que leur réversibilité. La formation de complexes BB de surface au cours de la diminution du pH pourrait être inversée par l'ajout d'ions hydroxyde dans la solution. Les interprétations nécessiteraient également des travaux complémentaires sur l'attribution des signaux IR spécifiques des hydroxyles de surface. Les modes d'élongation sont bien connus de la littérature mais ces derniers sont souvent superposés aux signaux des molécules d'eau alors que les modes de déformations des groupements hydroxyles sont spécifiques du matériau, et apparemment de sa surface. Cette attribution pourrait être appuyée par des simulations numériques.

**Après séchage *in situ* des interfaces solide/solution,** la spéciation a été drastiquement modifiée. L'absence de rinçage de l'interface solide/solution au préalable de la surface permet d'identifier spécifiquement les signaux IR de l'adsorbat et montre que la densité de surface augmente fortement, avec apparition de complexes de sphère externe en abondance. Ces espèces gênent l'identification de la structure fine des bandes IR obtenues, ce qui motive l'utilisation de la décomposition de spectre en courbe gaussiennes pour révéler la spéciation. Sur la base de raisonnements chimique simples concernant la charge électrique de la surface en l'absence de solvant, et à partir d'extrapolations de la littérature concernant le séchage de solution, la spéciation de surface est déterminée pour le système sulfate/goethite, dans un premier temps, et un modèle concernant la transition d'une spéciation à l'autre est proposé. Dans les deux systèmes étudiés, le séchage semble favoriser la formation de complexes BB, avec quelques particularités toutefois. Dans le cas des sulfates, adsorbés à pH acide ( $\approx 6$  à  $\approx 4$ ), des complexes Monodentates Mononucléaires protonés apparaissent au cours du séchage alors que les molybdates, adsorbés à pH faiblement basique ( $\approx 8$ ), entrent en compétition avec les ions  $\text{HO}^-$  pour les sites d'adsorption de la lépidocrocite. Ce phénomène entraîne donc une désorption de molybdates au profit de l'apparition de groupements hydroxyles de surface. La

superposition des signaux IR des molybdates avec les hydroxyles de surface de la lépidocrocite rendrait complexe la séparation des bandes par décomposition en gaussiennes, et cette approche n'a pas été développée pour ce système. L'accumulation de complexes de sphère externe a été traitée à l'aide de l'ajustement de courbes gaussiennes dans le cas des sulfates à la surface de la goethite, mais elle peut également être contournée expérimentalement par une procédure de rinçage « flash » comme il est montré dans le cas des molybdates. Cette procédure se base sur la différence de labilité des complexes de sphère externe par rapport aux complexes de sphère interne et permet de révéler la saturation de la surface du substrat en complexe de sphère interne pour des concentrations aussi faibles que  $10^{-4}$  mol/L, ainsi les bandes IR associées. De plus, le séchage pour une valeur de pH trop faible ( $\approx 3$ ) entraîne une réaction de dissolution de la goethite qui précipite ensuite sous la forme de sidéronatrite. La dissolution est assistée par les ions sulfates ce qui explique l'instabilité de la goethite à pH bas.

La mise en contact d'une solution avec le dépôt résultant du séchage de l'interface solide/solution et l'influence de cette réhydratation de la surface sur la spéciation post-séchage est un sujet encore peu documenté. La possibilité d'une réversibilité de la spéciation, conditionnée par la composition de la nouvelle solution mise en contact ouvrirait la voie à des applications de relargage spécifique de composés (de manière analogue aux dispositifs de libération de principes actifs). La mise en évidence du changement de spéciation n'a porté que sur des anions divalents, ce qui pose la question du comportement d'ions de même structure mais présentant des charges différentes (phosphates, perchlorates). De plus, les contre-ions utilisés dans ce travail ne peuvent que se déposer à la surface du substrat alors que d'autres espèces (ammoniums) peuvent éventuellement partir en phase gazeuse au cours de l'évaporation [C.1]. Il serait alors intéressant d'étudier l'influence de la présence de tels ions au cours du séchage d'une interface solide/solution. L'imprégnation de support en catalyse hétérogène nécessite également une étape de séchage qui est généralement réalisée par apport de chaleur, avant une étape de calcination. Ce travail met en évidence des modifications de la spéciation de surface d'ions adsorbés par simple évaporation, et l'ajout d'une étape de chauffage/calcination après évaporation pourrait fournir des informations quant au rôle de l'évaporation seule dans la formation de la phase active. Le type d'expérience réalisé ici pourrait être adapté pour étudier spécifiquement les procédures par imprégnation à humidité naissante pour tenter de rationaliser comment le solide impose la spéciation de surface [C.2], ainsi que l'évolution de la spéciation au cours du séchage. Sur le séchage d'interface de manière globale, l'évolution du pH est difficile à étudier, et l'adaptation de techniques plus ou moins conventionnelles [C.3-C.5] à un tel système serait très utile.

L'approche de l'étude du séchage choisie, correspondant à l'étude de l'interface solide/solution puis de l'interface solide/gaz obtenue après séchage est intéressante et instructive, mais appelle nécessairement des **études plus séquentielles du séchage et de l'hydratation** comme cela a été fait avec les **phthalates adsorbés sur la goethite**. Une telle procédure met en évidence une réactivité particulière de l'adsorbat dans le film fin de molécules d'eau, avec des réactions de protonation spontanées de l'adsorbat associées à sa désorption partielle. Cette réactivité est séparée de la déprotonation et du transport des complexes de sphère externe mis en évidence à partir d'une valeur d'humidité relative élevée.

Dans ce travail, un acide carboxylique a été adsorbé à la surface ce qui permet de recouper les résultats avec des travaux précédents mais manque de diversité en terme de systèmes étudiés. Il serait intéressant (autant au niveau de l'originalité que de la mise en évidence du changement de spéciation) d'utiliser des oxoanions tels que le sulfate, qui possède une structure très symétrique et par conséquent voit son spectre se modifier en fonction des interactions avec la surface. Ces modifications spectrales sont parfois moins remarquables avec des molécules plus complexes, comme les acides carboxyliques.

Enfin, la **spectroscopie ATR-IR polarisée** a été développée. Les substrats anisotropes, comme la lépidocrocite, ont tendance à former des dépôts orientés sur des surfaces planes, comme le cristal ATR. Différents paramètres peuvent influencer l'orientation du dépôt, dont la morphologie n'est pas idéale. Cet outil peut guider l'interprétation des signaux IR, non seulement au niveau de la fréquence (et parfois de l'intensité) en termes de direction du moment dipolaire du mode de vibration, mais aussi au niveau de l'orientation des particules. L'impact de la charge de surface sur l'orientation du dépôt a également été suivie. En accord avec la théorie DLVO, lorsque le dépôt est formé par contact entre les particules, la cohésion est assurée par les forces de Van Der Waals et la répulsion électrostatique ne joue

qu'un rôle restreint, ce qui se traduit par une variation de l'orientation des particules du dépôt inférieure au désordre standard d'un film. La stabilité relative de l'arrangement des particules de **lépidocrocite** dans le film étant établie, l'orientation d'adsorbats, tels que les **molybdates**, sur cette surface peut être étudiée. Les modes normaux de vibration ont été déterminés à l'aide des symétries moléculaires et de la théorie des groupes, puis l'attribution des bandes aux différents modes de vibration a pu être faite. Cette attribution a permis de retrouver la spéciation déterminée précédemment en l'absence de polarisation et de mettre en évidence une inclinaison des complexes de molybdates vers la surface du substrat lorsque le pH diminue. L'interprétation de telles observations est qu'elles résultent de l'interaction avec la surface par liaisons hydrogène. S'il est possible de déterminer l'orientation d'un matériau anisotrope par spectroscopie ATR-IR, il est alors possible d'affiner la caractérisation d'un matériau anisotrope par cette même technique, en postulant que le film de particules formé est également anisotrope. C'est ce qui a été fait sur **l'oxyde de graphite**, précurseur du graphène, et de nombreuses attributions des signaux IR de la littérature ont pu être confirmées pour certaines et être critiquées pour d'autres.

La particularité du système molybdate/goethite est l'existence de complexes Monodentates Binucléaire (MB) qui donnent un environnement et une géométrie particulière à ce complexe. Ainsi, le signal IR associé est particulièrement bien orienté et il est alors possible de s'interroger si une telle orientation est commune à tous les complexes de sphère interne monodentates, ou bien si une variabilité existe au niveau de l'angle entre la liaison X-O (X étant l'atome central de l'anion) et M-O (M étant le centre métallique de surface). Pour vérifier cela, le système molybdate/goethite semble tout indiqué [C.6]. La caractérisation de l'oxyde de graphite par ATR-IR polarisée ouvre la voie à la caractérisation aux matériaux bidimensionnel en général [C.7] mais aussi aux autres types de matériaux anisotropes. De plus, l'utilisation de cette technique *in situ* peut permettre un suivi plus spécifique des opérations de fonctionnalisation.

### Bibliographie :

- [C.1] Takenaka, N.; Takayama, K.; Ojio, N.; Shimazaki, W.; Ohira, K.; Soda, H.; Suzue, T.; Sadanaga, Y.; Bandow, H.; Maeda, Y. *J. Phys. Chem. A* **2009**, 113, 12233-12242
- [C.2] Kiefer, J.; Grabow, J.; Kurland, H.-D.; Müller, F., A. *Anal. Chem.* **2015**, 87, 12313-12317
- [C.3] Dobson, K., D.; Connor, P., A.; McQuillan, J. *Langmuir* **1997**, 13, 2614-2616
- [C.4] Lamaka, S., V.; Karavai, O., V.; Bastos, A., C.; Zheludkevich, M., L.; Ferreira, M., G., S. *Electrochem. Commun.* **2008**, 10, 259-262
- [C.5] Siretanu, I.; Ebeling, D.; Andersson, M., P.; Svane S., S., L.; Philipse, A.; Stuart C., M.; van den Ende, D.; Mugele, F. *Sci. Rep.-UK* **2014**, 4, 4956-4962
- [C.6] Davantès, A. ; Lefèvre, G. *Surf. Sci.* **2016**, 653, 88-91
- [C.7] Butler, S., Z.; Hollen, S., M.; Cao, L.; Gupta, J., A.; Gutiérrez, H., R.; Heinz, T., F.; Hong, S., S.; Huang, J.; Ismach, A., F.; Johnston-Halperin, E.; Kuno, M.; Plashnitsa, V., V.; Robinson, R., D.; Ruoff, R., S.; Salahuddin, S.; Shan, J.; Shi, L.; Spencer, M., G.; Terrones, M.; Windl, W.; Goldberger, J., E. *ACS Nano* **2013**, 7, 2898-2926

# **Annexe**

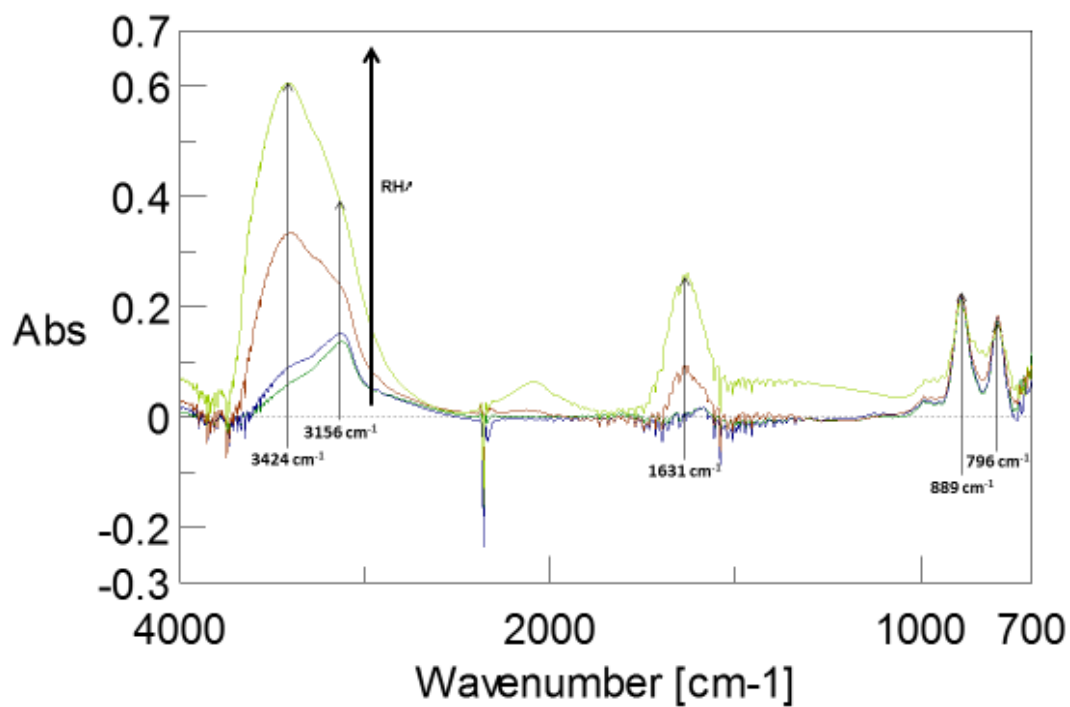


Figure S1: Spectra of goethite film upon increase of relative humidity, main signals are indicated by arrows.

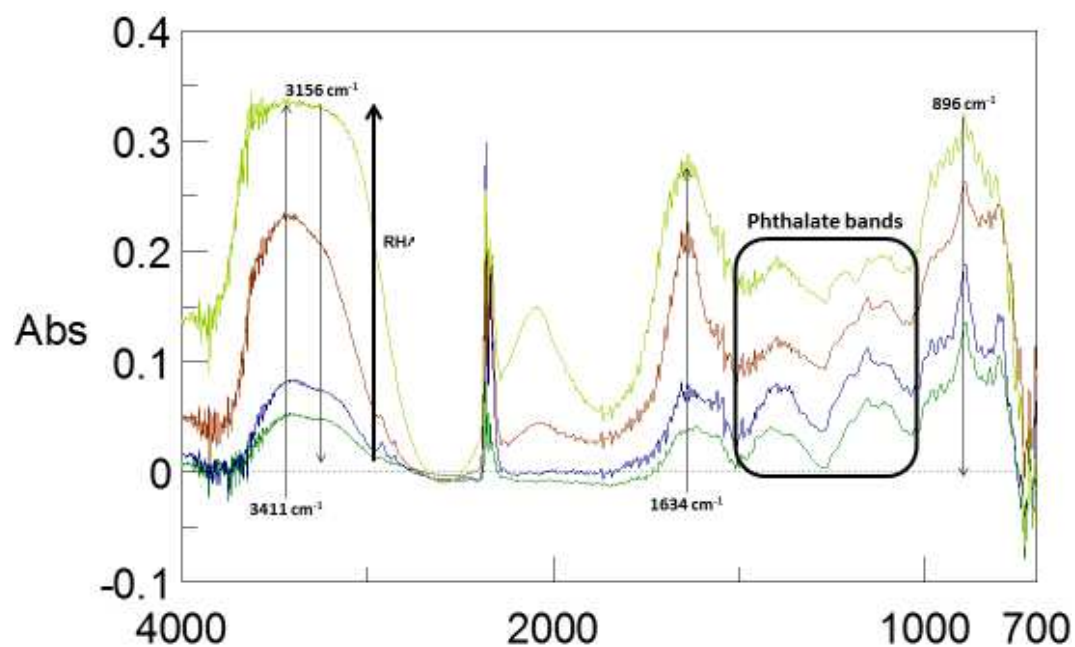


Figure S2: Spectra of phthalate sorbed goethite film upon increase of relative humidity, main signals are indicated by arrows.

## Annexe II. Caractérisation des substrats

### 1. Goethite ( $\alpha$ -FeO(OH))

La goethite est (hydr)oxydes appartenant au groupe d'espace Pbnm. Le diffractogramme X des échantillons utilisés dans ce travail est exposé à la figure S3 et certifie que la phase étudiée est bien de la goethite en comparaison avec la littérature [A.1, A.2]. Les diffractogrammes ont été enregistrés sur un diffractomètre Bruker D8 Advance en mode diffraction  $\Theta$ - $2\Theta$  et en réflexion avec un détecteur LynxEye. L'acquisition a été réalisée entre  $10^\circ$  et  $80^\circ$  avec un pas de  $0,01^\circ$  et un temps d'acquisition de 0,3 seconde par degré. Cet appareil utilise les raies  $K\alpha_1$  et  $K\alpha_2$  du cuivre ( $\lambda_{CuK\alpha_1} = 1,5406 \text{ \AA}$ ,  $\lambda_{CuK\alpha_2} = 1,5444 \text{ \AA}$ ) comme source de rayons X [A.6]. Le spectre IR du substrat utilisé est également fourni à la figure S4 montrant des bandes à  $3149$ ,  $1788$ ,  $1657$ ,  $895$ , et  $796 \text{ cm}^{-1}$  en accord avec les spectres IR rapportés dans la littérature [A.3, A.4]. Les particules utilisées dans ce travail ont la forme de bâtonnets de  $300 \text{ nm}$  de longueur en moyenne pour environ  $20 \text{ nm}$  de diamètre, comme présenté à la figure S5 en accord avec les travaux utilisant des matériaux obtenus à partir de la même synthèse [A.5]. La surface spécifique de l'échantillon de goethite utilisé est d'environ  $50 \text{ m}^2/\text{g}$ .

### 2. Lépido-crocite ( $\gamma$ -FeO(OH))

La lépidocrocite est également un (hydr)oxyde de fer appartenant en revanche au groupe d'espace Cmc. Le diffractogramme X est présenté à la figure S6 et est en adéquation avec les diffractogrammes X de la lépidocrocite trouvés dans la littérature [A.7, A.8]. Les diffractogrammes ont été enregistrés dans les mêmes conditions (détaillées ci-dessus) que la goethite. Le spectre IR de l'échantillon utilisé dans ce travail est présenté à la figure S7 et présente des bandes à  $3182$ ,  $1981$ ,  $1160$ ,  $1022$  et  $757 \text{ cm}^{-1}$ . Ces signaux sont en accord avec ceux retrouvés dans la littérature [A.3]. Les objets utilisés dans ce travail ont la forme de lattes comme il est montré sur l'image MEB à la figure S8. Une latte mesure en moyenne  $250 \text{ nm}$  de longueur, environ  $20 \text{ nm}$  de largeur et  $5 \text{ nm}$  d'épaisseur. La surface spécifique du substrat sous sa forme utilisée dans ce travail est d'environ  $76 \text{ m}^2/\text{g}$ .

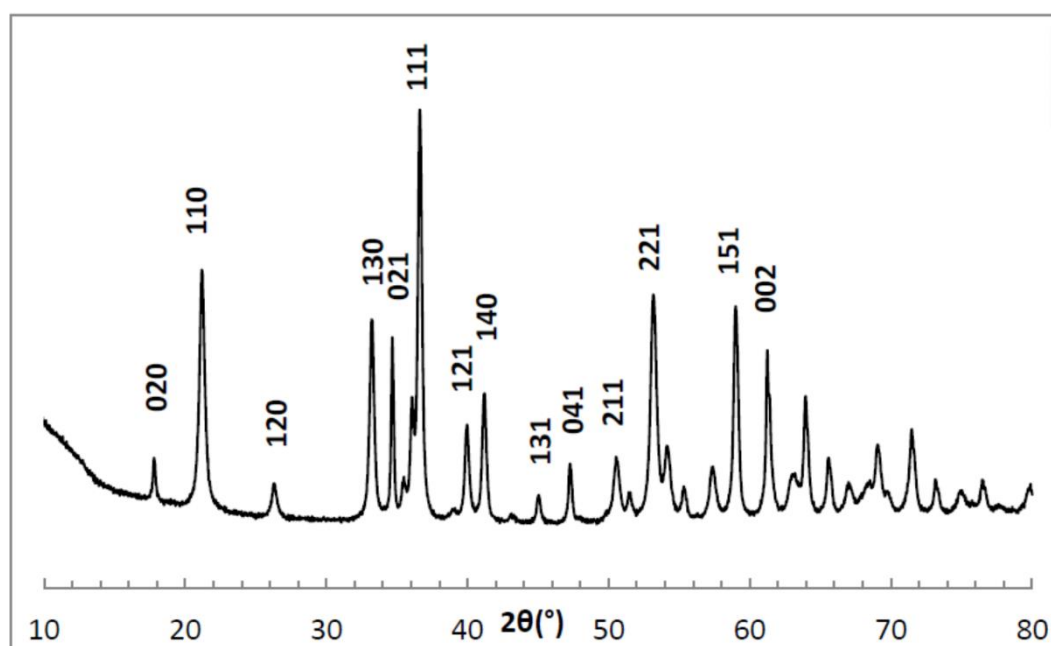


Figure S3: Diffractogramme de particules de goethite, figure extraite de [A.6].



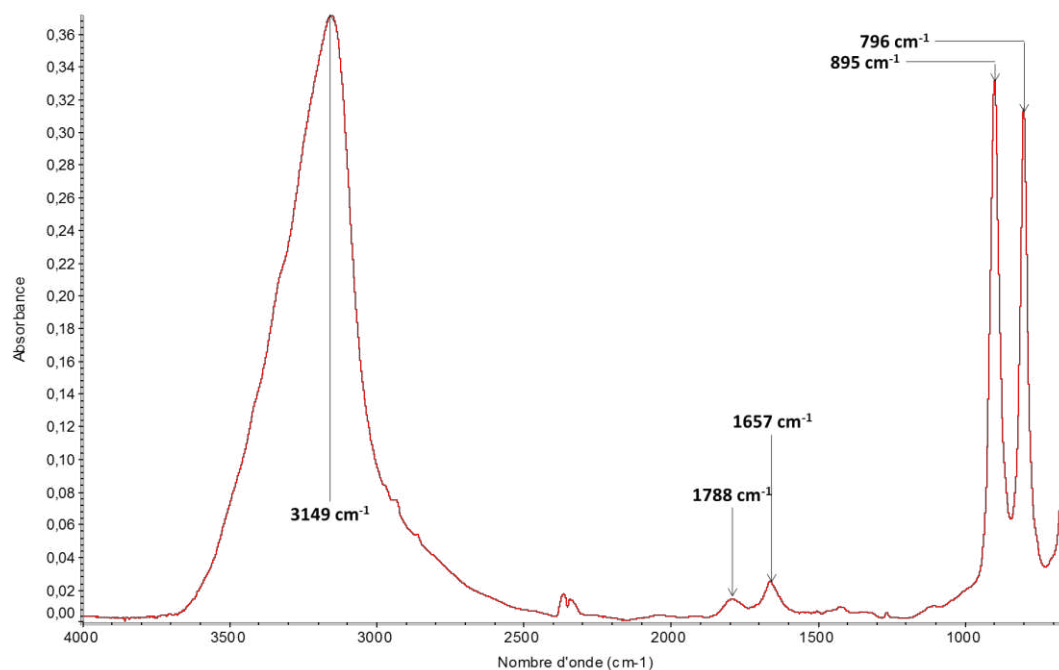


Figure S4: Spectre infrarouge d'un film de particules de goethite.

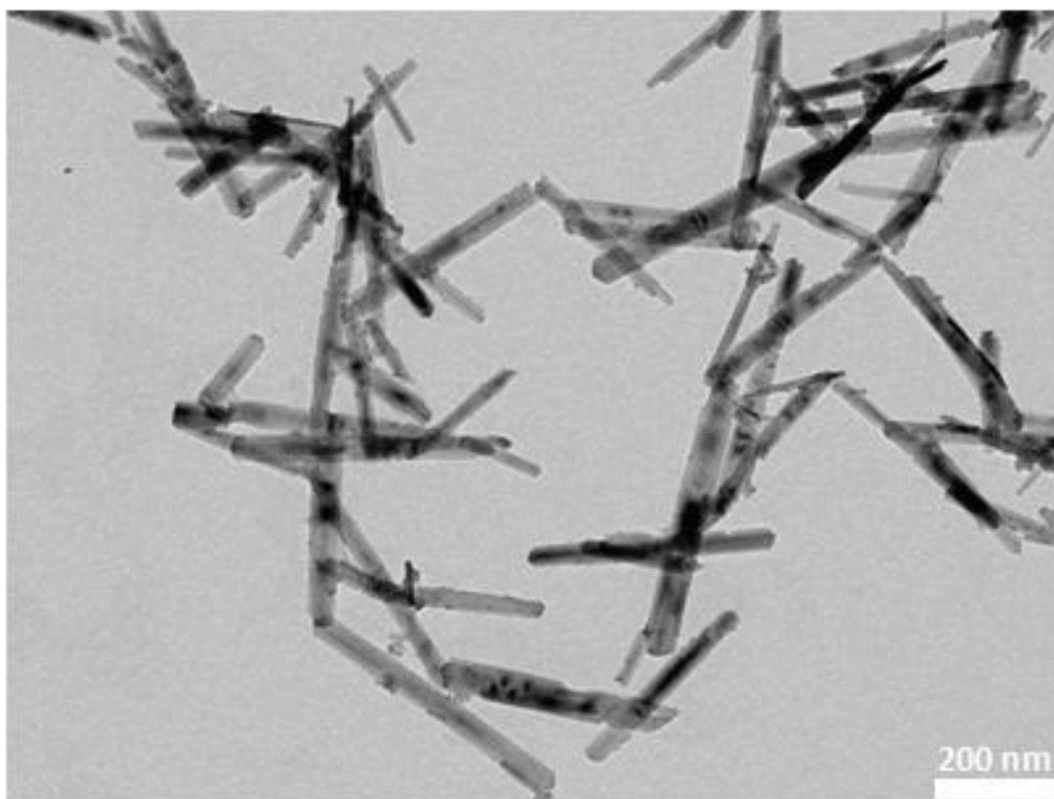


Figure S5: Image de microscopie électronique à transmission des particules de goethite, figure extraite de [A.6].

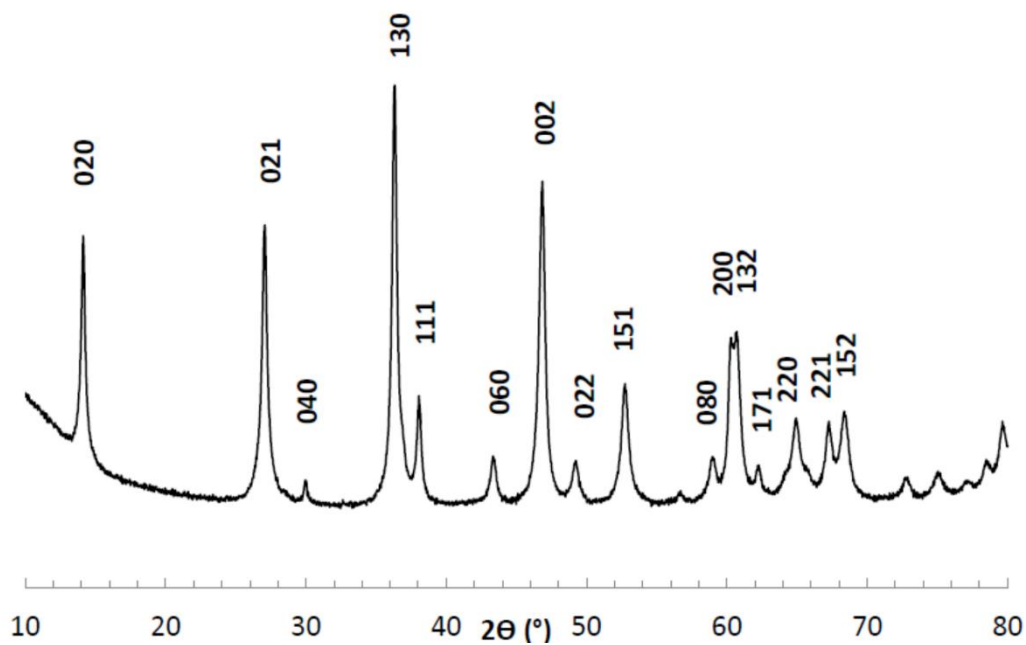


Figure S6: Diffractogramme X de particules de lépidocrocite, figure extraite de [A.6].

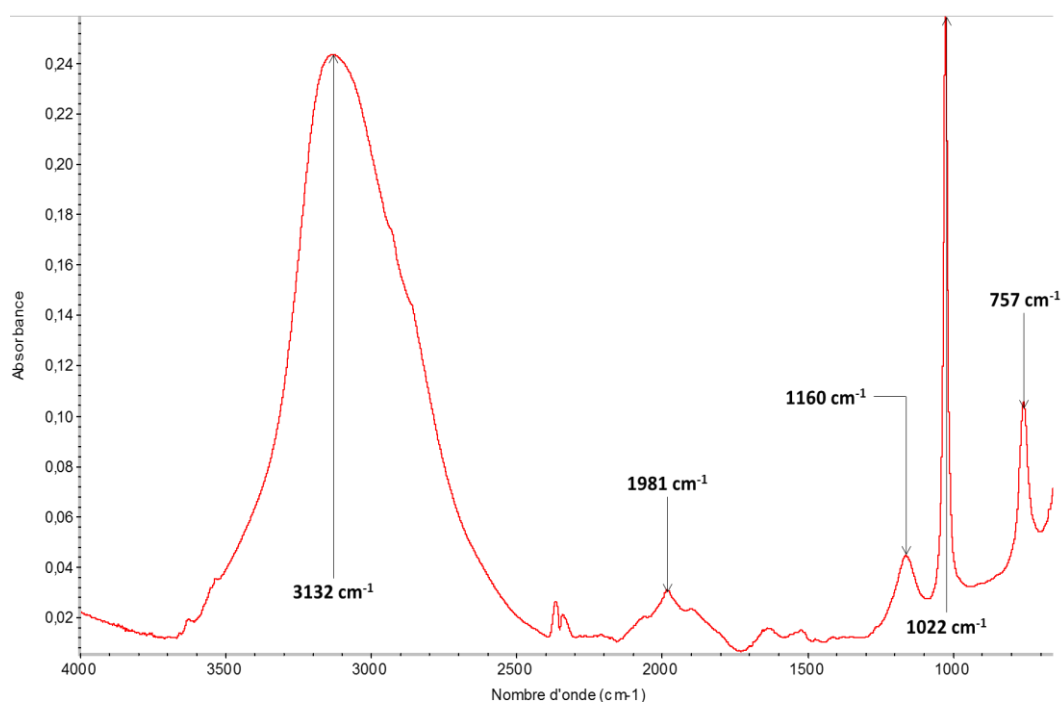


Figure S7: Spectre infrarouge d'un film de particules de lépidocrocite, figure extraite Figure S7: Spectre infrarouge d'un film de particules de lépidocrocite.

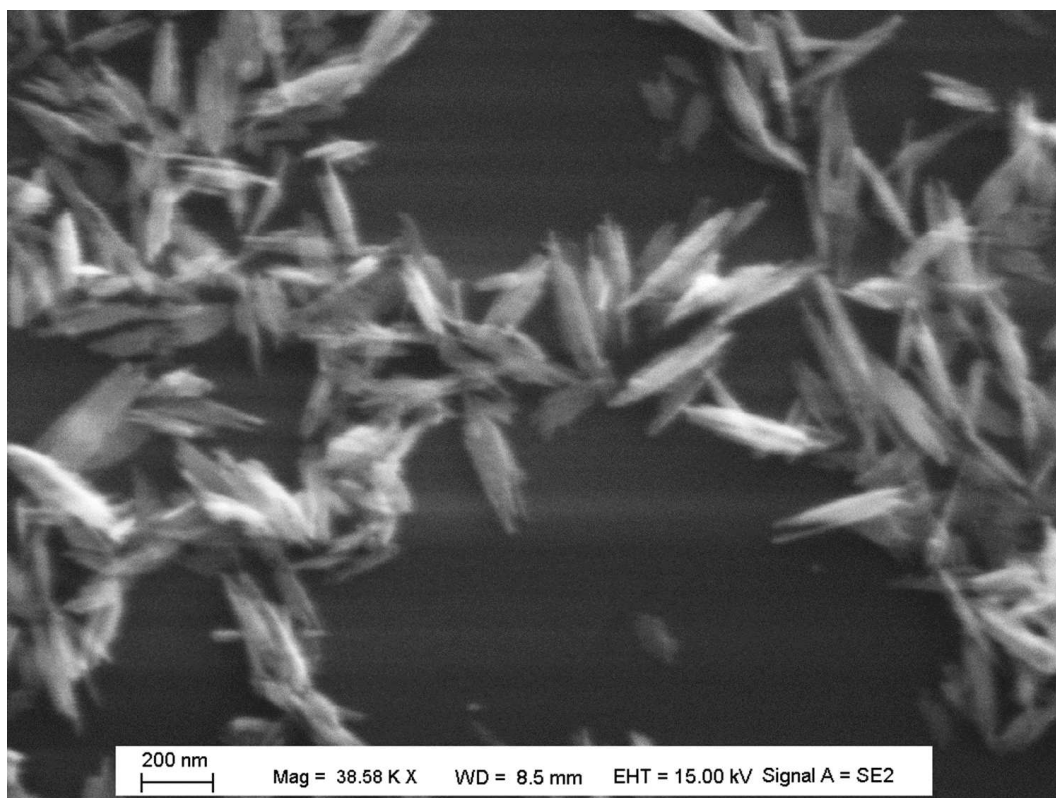


Figure S8: Image de microscopie électronique à transmission des particules de lépidocrocite

### 3. Oxyde de Graphite (OG)

L'oxyde de graphite est un matériau peu cristallin. La perte de cristallinité due à l'inclusion de groupements oxygénés dans les feuillets du graphite entraîné la perturbation du réseau graphitique intra-feuillet. Cette perturbation est accompagnée d'une perturbation de l'empilement des feuillets qui est communément mise en évidence dans la littérature par spectroscopie Raman [A.9]. Le spectre Raman de l'échantillon utilisé dans ce travail est présenté à la figure S9 avec ces deux bandes G et D à environ  $1340$  et  $1590\text{ cm}^{-1}$ . Les spectres ont été obtenus avec un spectromètre confocal Micro-Raman de la marque Renishaw (DM 2500M) avec un laser ( $488\text{ nm}$ ) utilisé à une puissance de 5%, un temps d'exposition de trois secondes et quatre accumulations.

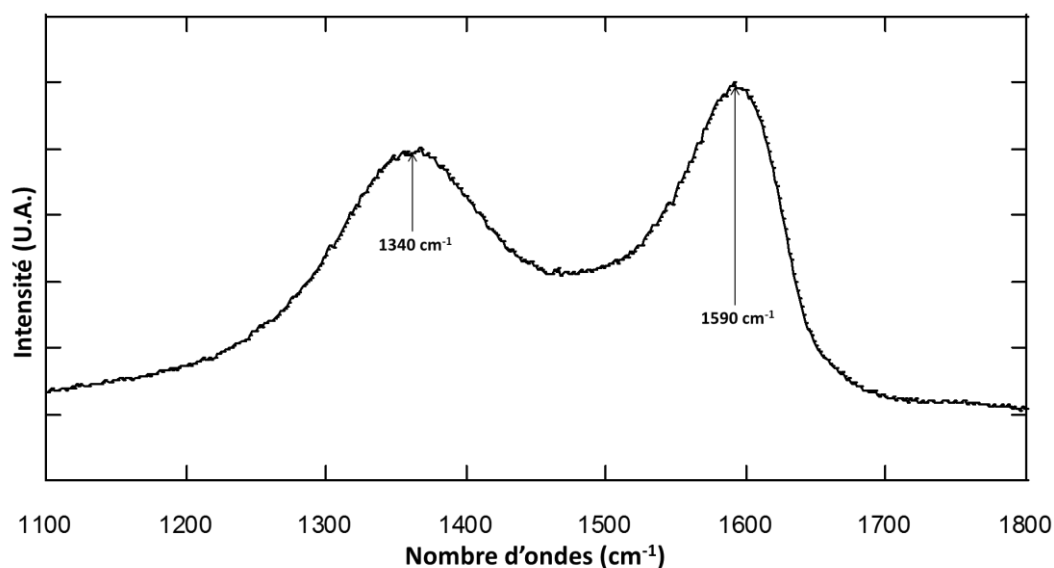


Figure S9: Spectre Raman de l'échantillon d'OG utilisé dans le présent travail.

### Bibliographie :

- [A.1] Golsztaub, M., S. *Bull. Soc. Fr. Mineral.* **1935**, 58, 6-76
- [A.2] Zepeda-Alarcon, E.; Nakotte, H.; Gualtieri, A., F.; King, G.; Page, K.; Vogel, S., C.; Wang, H.-W.; Wenk, H.-R. *J. Appl. Crystallogr.* **2014**, 47, 1983-1991
- [A.3] Weckler, B.; Lutz, H., D. *Eur. J. Sol. State Inor.* **1998**, 35, 531-544
- [A.4] Liu, H.; Chen, T.; Qing, C.; Xie, Q.; Frost, R., L. *Spectrochim. Acta A* **2013**, 116, 154-159
- [A.5] Lemaire, B., J.; Davidson, P.; Ferré, J.; Jamet, J., P.; Petermann, D.; Panine, P.; Dozov, I.; Jolivet, J., P. *Eur. Phys. J. E* **2004**, 13, 291-308
- [A.6] Duchateau, A. Réduction par électrolyse de nanoparticules d'oxydes de fer en milieu alcalin à 110°C. Ph.D., Université Pierre et Marie Curie, Paris, 2013
- [A.7] Christensen, H.; Christensen, A., N. *Acta Chem. Scand., Ser. A* **1978**, 32, 87-88
- [A.8] Ewing, F., J. *J. Chem. Phys.* **1935**, 3, 420-424
- [A.9] Ferrari, A., C. *Solid State Commun.* **2007**, 143, 47-57





Le séchage est un phénomène connu dans le monde de la chimie comme dans le monde de la physique. Les études ont jusqu'à présent été tournées plus vers les aspects physiques et moins vers les aspects chimiques. Ce travail vise à comprendre l'influence du séchage sur la spéciation de surface des molécules adsorbées. Dans le but de déterminer la spéciation, la spectroscopie infrarouge est utilisée. Les interfaces solide/solution sont d'abord étudiées de manière approfondie car elles constituent le point de départ du séchage. Ces études portent sur l'adsorption d'oxoanions et permettent de proposer une spéciation de surface sans ambiguïté ainsi qu'un mécanisme de réarrangement des complexes de surface déjà adsorbés. Sur la base des spectres d'interfaces solide/solution séchées (interfaces solide/gaz), l'évolution de la spéciation de surface peut être déterminée. L'impact des conditions initiales (pH, concentration) du séchage sur l'évolution de cette spéciation est mis en évidence. Cette dernière est différente selon que le pH initial est acide ou basique. Les interfaces solide/solution et solide/gaz sont étudiées et de nouveaux mécanismes de réarrangement sont proposés. Les étapes entre les deux ont été étudiées sur un adsorbat différent : le phtalate. L'étude de la montée puis de la descente séquentielle de l'humidité relative met en évidence une réactivité de surface non visible lors d'étapes d'hydratation directes. D'autres développements techniques concernant la spectroscopie IR avec lumière linéairement polarisée ont été réalisés dans ce travail. Ce travail n'est qu'une ouverture à l'étude de la spéciation des systèmes séchés et en cours de séchage car la liste de paramètres à étudier est très étendue (humidité relative, débit de gaz, force ionique...).

## MOTS CLÉS

---

Spectroscopie *in situ*, complexation de surface, interfac solide/solution, déshydratation, polarisation linéaire

## ABSTRACT

---

Drying is a phenomenon known in both chemistry and physics. Until now studies have been more focused on physical aspects and less on chemical ones. This work aims at understanding the influence of drying on the speciation of molecules adsorbed on a surface. In order to uncover the speciation, infrared spectroscopy is used. First, solid/solution interfaces are thoroughly studied as they are the starting point for the drying phenomenon. These studies are focused to oxoanions and opened up on the proposal of an unambiguous surface speciation and also a rearrangement mechanism involving only surface complexe. On the basis of dried solid/solution interfaces (solid/gaz interfaces) spectra, the evolution of the surface speciation can be determined. What's more, the impact of experimental conditions of drying (pH, concentration) is put into light. Those are different whether the initial pH is acidic or basic. Solid/solution and solid/gaz interfaces are studied and new rearrangement mechanisms are proposed. The steps in between were studied with a different adsorbate: phthalate. The study of the step-by-step increase and decrease of relative humidity shows a surface reactivity that is not noticeable during more blunt hydration steps. Other methodological developement regarding linearly polarized IR spectroscopy have also been performed in this work. This work is nothing but an opening to the study of dried and drying systems because of the large list of experimental parameters to study (relative humidity, flow rate, initial value of ionic strength...).

## KEYWORDS

---

*in situ* spectroscopy, surface complexation, solid/solution interface, dehydration, polarization



Le séchage est un phénomène connu dans le monde de la chimie comme dans le monde de la physique. Les études ont jusqu'à présent été tournées plus vers les aspects physiques et moins vers les aspects chimiques. Ce travail vise à comprendre l'influence du séchage sur la spéciation de surface des molécules adsorbées. Dans le but de déterminer la spéciation, la spectroscopie infrarouge est utilisée. Les interfaces solide/solution sont d'abord étudiées de manière approfondie car elles constituent le point de départ du séchage. Ces études portent sur l'adsorption d'oxoanions et permettent de proposer une spéciation de surface sans ambiguïté ainsi qu'un mécanisme de réarrangement des complexes de surface déjà adsorbés. Sur la base des spectres d'interfaces solide/solution séchées (interfaces solide/gaz), l'évolution de la spéciation de surface peut être déterminée. L'impact des conditions initiales (pH, concentration) du séchage sur l'évolution de cette spéciation est mis en évidence. Cette dernière est différente selon que le pH initial est acide ou basique. Les interfaces solide/solution et solide/gaz sont étudiées et de nouveaux mécanismes de réarrangement sont proposés. Les étapes entre les deux ont été étudiées sur un adsorbat différent : le phtalate. L'étude de la montée puis de la descente séquentielle de l'humidité relative met en évidence une réactivité de surface non visible lors d'étapes d'hydratation directes. D'autres développements techniques concernant la spectroscopie IR avec lumière linéairement polarisée ont été réalisés dans ce travail. Ce travail n'est qu'une ouverture à l'étude de la spéciation des systèmes séchés et en cours de séchage car la liste de paramètres à étudier est très étendue (humidité relative, débit de gaz, force ionique...).

## MOTS CLÉS

---

Spectroscopie *in situ*, complexation de surface, interfac solide/solution, déshydratation, polarisation linéaire

## ABSTRACT

---

Drying is a phenomenon known in both chemistry and physics. Until now studies have been more focused on physical aspects and less on chemical ones. This work aims at understanding the influence of drying on the speciation of molecules adsorbed on a surface. In order to uncover the speciation, infrared spectroscopy is used. First, solid/solution interfaces are thoroughly studied as they are the starting point for the drying phenomenon. These studies are focused to oxoanions and opened up on the proposal of an unambiguous surface speciation and also a rearrangement mechanism involving only surface complexe. On the basis of dried solid/solution interfaces (solid/gaz interfaces) spectra, the evolution of the surface speciation can be determined. What's more, the impact of experimental conditions of drying (pH, concentration) is put into light. Those are different whether the initial pH is acidic or basic. Solid/solution and solid/gaz interfaces are studied and new rearrangement mechanisms are proposed. The steps in between were studied with a different adsorbate: phthalate. The study of the step-by-step increase and decrease of relative humidity shows a surface reactivity that is not noticeable during more blunt hydration steps. Other methodological developement regarding linearly polarized IR spectroscopy have also been performed in this work. This work is nothing but an opening to the study of dried and drying systems because of the large list of experimental parameters to study (relative humidity, flow rate, initial value of ionic strength...).

## KEYWORDS

---

*in situ* spectroscopy, surface complexation, solid/solution interface, dehydration, polarization